

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Science de la matière



Projet de Fin de Cycle
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE
Filière : Physique
Spécialité : Physique des Matériaux.

Thème

***L'effet de la pression sur les terres rares
pnictides NdX ($X=N, P, As, Sb$ et Bi)***

Présenté Par :

1) *Mm.* BENYOUCEF Fatima Rihab

Devant le jury composé de :

Dr. Fekih Zakia

M.C.B UAT.B.B Présidente.

Dr. Bendahah Abla

M.C.B UAT.B.B. Examinatrice.

Dr. Mohamedi Mohamed Walid

M.A.B UAT.B.B Examineur.

Dr. Belkadi Amina

M.C.B UAT.B.B Encadrante.

Année Universitaire 2021/2022

*« C'est le devoir de chaque homme de rendre au monde au moins autant
qu'il en a reçu. »*

Albert Einstein.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

*À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour,
leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes
études,*

*À mon fils mon ange et mon homme pour tout l'encouragement,
le respect et l'amour,*

*À mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et
leur soutien moral,*

À mon cher frère, pour son appui et encouragement,

*À toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon
parcours universitaire, Que ce travail soit l'accomplissement
de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,
Merci d'être toujours là pour moi*

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Allah, le tout puissant, le miséricordieux de m'avoir guidé pour l'accomplissement de ce travail.

Je remercie vivement, mon encadreur Dr. Belkadi Amina d'avoir accepté de diriger ce travail en dépit de ces multiples occupations et pour le temps qu'elle a consacré à mon encadrement, allant parfois au-delà de son rôle de lectrice. Ces remarques, commentaires, suggestions, et surtout sa lecture critique m'a été d'une grande utilité. Merci pour l'esprit de recherche et d'indépendance que vous m'avez inculqué tout au long de ce mémoire.

J'exprime mes remerciements à Dr Fekih Zakia, d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance.

Je remercie vivement Dr Mohamedi Mohamed Walid en faisant parties de ce jury.

Je remercie encore les membres du jury pour la pertinence de leurs remarques avisées, qui vont permettre l'amélioration de la qualité de manuscrit et l'essor vers des nouvelles perspectives.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux enseignants de physique de l'université de Belhadj Bouchaib..

A toutes et à tous merci !

Abstract

The structural and electronic properties of the binary of neodymium pnictides NdN, NdP, NdAs, NdSb and NdBi have been studied in both phases NaCl and CsCl. The calculations were performed using the full-potential augmented plane wave (FP-LAPW) method within the density functional theory (DFT). The exchange and correlation potential is treated by the approximation of the generalized gradient (GGA-PBEsol). In addition, the modified Becke-Johnson approximation (mBJ) was used to calculate the electronic properties. The lattice parameters, bulk modulus, its derivatives the magnetic moment and the energy gap of the binary pnictides have been calculated.

Keywords: DFT, FP-LAPW, GGA, pnictides, mBJ method, electronic properties, structural properties and magnetic properties.

Résumé

Des calculs de premier principe ont été effectués sur les propriétés structurales, électroniques, des binaires de neodymium pnictides NdN, NdP, NdAs, NdSb et NdBi dans les deux formes NaCl et CsCl. La méthode des ondes plane augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol). En outre, l'approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ) a été utilisée pour calculer les propriétés électroniques. Les paramètres du réseau, le module de compressibilité, les moments magnétiques et le gap énergétique ont été calculés.

Mots clés: DFT, FP-LAPW, GGA, LDA, pnictides, mBJ méthode mBJ, propriétés électronique, propriétés structurales et propriétés magnétique.

ملخص

تم إجراء حسابات المبدأ الأول على الخصائص الهيكلية والإلكترونية للثنائيات النيوديوم NdP و pinictide Ndn و NdAs و NdSb و NdBi في كل من أشكال NaCl و CsCl. تم استخدام طريقة موجة المستوى المعززة الخطية الإجمالية المحتملة (FPLAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تمت معالجة إمكانية التبادل والارتباط من خلال التقريب التدرجي المعمم (GGA-PBEsol) بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام تقريب معدل بيك جونسون (mBJ) لحساب الخصائص الإلكترونية. تم حساب معلمات الشبكة ووحدة الانضغاط واللحظات المغناطيسية وفجوة الطاقة.

الكلمات الرئيسية: DFT ، FPLAPW ، GGA ، LDA ، pnictides ، طريقة mBJ ، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الإنشائية والخصائص المغناطيسية.

Table des matières

<i>Dédicace</i>	<i>ii</i>
<i>Remerciements</i>	<i>iii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
<i>Résumé</i>	<i>v</i>
<i>ملخص</i>	<i>vi</i>
<i>Table des matières</i>	<i>vii</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>ix</i>
<i>Liste des Tableaux</i>	<i>xi</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
<i>I. Généralité sur les terres rares</i> :.....	<i>3</i>
I.1 LE GROUPE DES TERRES RARES _____	3
I.1.1 Structure électronique :	5
I.1.2 Rayons ioniques:	7
I.1.3 Electronégativité. Degré d'oxydation et acidité des ions	8
I.1.4 Méthodes d'extraction :	8
I.1.5 Applications industrielles.....	9
I.2 Propriétés de Néodyme _____	11
I.2.1 Historique de Néodyme et configuration électronique:.....	11
I.2. 2 Généralités à propos du Néodyme sous forme de corps simple	11
I.3 Structure cristalline de type NdX :(X=N, P, As, Sb, Bi) : _____	13
<i>II- La théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i>	<i>15</i>

II-1. Introduction	15
II.1.1. L'équation de Schrödinger	15
II.1. 2. L'approximation de Born-Oppenheimer	17
II-2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité	17
II.2.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	18
II.2.2. Les équations de Kohn et Sham	19
II.2.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	20
II.2.4. La résolution des équations de Kohn-Sham :	23
III. La méthode FP-LAPW	27
III .1 . Introduction	27
III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	27
III.3. La méthode des ondes planes linéarisées (LAPW)	30
III.4. Le développement en orbitales locales	32
III.4.1. La méthode LAPW+ <i>lo</i>	32
III.4. 2. La méthode APW+ <i>lo</i>	32
III.5. Le concept de la méthode FP-LAPW	33
III.6. Le code WIEN2K	34
III.6.1. L'initialisation	34
III.6.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	35
III.6.3. La détermination des propriétés	35
IV. Résultats et discussion	38
IV. 1. Introduction :	38
IV. 2. Détails de calcul :	38
IV .3. Propriétés structurales et état magnétique :	39
IV.3.1 Etude de La stabilité de phase magnétique et non magnétique :	40
IV.3.2 Etude de La stabilité de phase :	44
IV.4 transformation structurales à des pressions différentes:	51
IV.4.1 Rappel sur les propriétés thermodynamiques :	51
IV.4.2 Etude de la pression de transition des composés NdX:	52
IV.5. Les propriétés magnétiques des NdX (N, P, As, Sb et Bi):	56
IV.5.1. Rappel de magnétisme:	56
III.5.2. Les Propriétés magnétique des NdX (X=N, P, As, Sb et Bi) :	57
IV.6 Les Propriétés électroniques des NdX (X=N, P, As, Sb et Bi) :	58
IV.6. 1. Introduction :	58
IV.6.2. Structure de bande des NdX :	60
Conclusion générale	68
Bibliographies	70

Liste des figures

Figure I. 1 Les éléments terres rares dans le tableau de Mendeleïev	3
Figure I. 2 L'application majeure du Néodyme est son utilisation dans des alliages de Fer et de Bore, en vue de fabriquer des aimants permanents extrêmement puissants.	12
Figure II. 1 Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham	25
Figure III. 1(a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.	28
Figure III. 2 Potentiel «Muffin-Tin».	28
Figure III. 3 (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.	34
Figure III. 4 L'organigramme du code Wien2k.	36
Figure IV. 1 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de NdN dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).....	41
Figure IV. 2 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de NdP dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).....	41
Figure IV. 3 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de NdAs dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).....	42
Figure IV. 4 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de NdSb dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).....	42

Figure IV. 5 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de NdBi dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).....	43
Figure IV. 6 La variation de l'énergie en fonction de volume du NdN dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).....	45
Figure IV. 7 La variation de l'énergie en fonction de volume du NdP dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).....	45
Figure IV. 8 La variation de l'énergie en fonction de volume du NdAs dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).....	46
Figure IV. 9 La variation de l'énergie en fonction de volume du NdSb dans la structures B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).....	46
Figure IV. 10 La variation de l'énergie en fonction de volume du NdBi dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).....	47
Figure IV. 11 Le paramètre de maille en fonction du nombre atomique Z des composés magnétiques NdX (X= N, P, As, Sb et Bi) dans les deux phases B 1 et B 2.	51
Figure IV. 12 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du NdN dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.....	53
Figure IV. 13 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du NdP dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.....	53
Figure IV. 14 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du NdAs dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.....	54
Figure IV. 15 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du NdSb dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.....	54
Figure IV. 16 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du NdBi dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.....	55
Figure IV. 17 La différence entre les caractères des matériaux.	59
Figure IV. 18 Les Structure de bande de NdN dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn, spin up, mBJ GGA pour spin dn et spin up (d).	61
Figure IV. 19 Les Structure de bande de NdP dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn, spin up, mBJ GGA pour spin dn et spin up (d).	62
Figure IV. 20 Les Structure de bande de NdAs dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn, spin up, mBJ GGA pour spin dn et spin up (d).	63
Figure IV. 21 Les Structure de bande de NdSb dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn, spin up, mBJ GGA pour spin dn et spin up (d).	64
Figure IV. 22 Les Structure de bande de NdBi dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn, spin up, mBJ GGA pour spin dn et spin up (d).	65

Liste des Tableaux

Tableau I. 1 Les éléments des terres rares	4
Tableau I. 2 La configuration électronique des terres rares	7
Tableau IV. 1 Les valeurs de, $R_{MT} * K_{max}$, R_{MT} Eu, R_{MT} X, I_{max} , G_{max} pour NdX (X= N, P, As, Sb et Bi). Dans les phases B1 et B2.	39
Tableau IV. 2 La différence d'énergie ferromagnétique et antiferromagnétique des YX (Y= Nd et Eu, X=N, P, As, Sb et Bi) dans la structure NaCl.....	44
Tableau IV. 3 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de NdX (X=N et P) dans les deux différentes structures B1 et B2.....	48
Tableau IV. 4 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de NdX (X= As, Sb et Bi) dans les deux différentes structures B1 et B2.....	49
Tableau IV. 5 Les valeurs de la pression de transition (PT) calculées par la méthode de l'enthalpie en utilisant la GGA.	56
Tableau IV. 6 Moment atomique (m_0) et moments magnétiques totaux (M_{tot}) des composés NdX (X = N, P, As Sb, et Bi) calculé par l'approximation GGA.....	57
Tableau IV. 7 Les valeurs des énergies de gap E_g (eV) et les caractères des matériaux NdX dans la structure NaCl en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M : métal ; SM : semi-métal ; DM : demi-métal et SC : semiconducteur).....	66

Introduction générale

Les composés mononictides à base de terres rares sont typiques d'un système à faible densité de porteurs fortement corrélé. Ces composés ont reçu plus d'attention en raison de leurs propriétés structurales, électroniques [1] et magnétiques particulières [2] [3]. Il a été démontré que les composés RE-V peuvent être développés par épitaxie sur des semi-conducteurs (III-V), aux quels (RE-V) ont été explorés comme les contacts ohmiques ultimes avec une qualité structurale élevée en raison de la petite discordance de réseau [4] .

De part leurs propriétés physiques et chimiques les composés de terres rares (ou lanthanides) intéressent à la fois les chercheurs et les industriels. Sous forme métallique, à des concentrations inférieures à 1 %, les mélanges de lanthanides entrent en jeu dans la préparation d'alliages afin d'en améliorer leurs propriétés mécaniques. Les lanthanides interviennent également dans l'industrie des piles à combustibles. Les composés intermétalliques à base de lanthane permettent de stocker l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques stables. Leurs propriétés magnétiques peuvent être très différentes. A cause de leurs structures Électronique qui est incomplète au niveau $4f$, il y a un remplissage progressif de cette couche interne avec des électrons, ce qui fait que les moments cinétiques de spin et orbital varient beaucoup le long de la série [5]. Les moments magnétiques théoriques des lanthanides peuvent être significativement différents de ceux expérimentaux, ceci à cause de l'influence du réseau métallique (effet de champ cristallin par exemple).

Au cours des dernières années, diverses expériences et études théoriques ont été réalisées jusqu'à présent Shekar et *al.* [6] ont rapporté le comportement structurel induit par la pression de certains composés mononictides à base de terres rares Pagare et *al.* [3] ont rapporté les propriétés à haute pression de certains composés de monoarséniure à base de terres rares (RE) en utilisant un modèle de potentiel interionique. Les résultats expérimentaux sur NdAs et NdSb ont été étudiés par Shirovani et *al.* [7, 8], qui ont étudié la transition de phase de la structure de NaCl (B1) à CsCl (B2) ou à la structure tétragonale face centrée (BCT). Certaines investigations théoriques liées aux propriétés

structurelles, électroniques et élastiques des composés Nd-monopnictide ont été menées en utilisant différentes approximations [9-13].

Pawar et *al.* [14] ont calculées les propriétés structurales et électroniques des monopnictides NdX (X = As et Sb) à l'aide de la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) dans l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) avec le paramètre de Hubbard (LSDA + U). Et ils ont trouvé que la structure de bande électronique et la densité d'états révèlent que NdAs et NdSb ont une nature métallique.

Pagare et *al.* [3] ont calculé les propriétés structurales des quatre composés LnAs (Ln = Ce, Pr, Nd et Sm) à haute pression à l'aide d'une méthode de potentiel interionique. Le fort mélange de la bande f avec les orbitales p du plus proche voisin As, qui masque sensiblement les interactions coulombiennes effectives, a été considéré comme un paramètre potentiel. Trois composés REY (à l'exception de CeAs) se sont avérés subir une transition de phase NaCl à tétragonale face centrée à haute pression.

D'une façon générale, notre travail se présentera comme suit :

- **Le premier chapitre :** Nous introduirons quelques définitions des matériaux à base des terres rares avec un bref historique, Nous parlerons très brièvement sur certaines généralités et quelques propriétés et applications des terres rares au stade industriel. Nous rappellerons ensuite les caractéristiques structurales de différentes compositions type NdX.
- **Le deuxième chapitre :** A été consacré aux fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans lesquelles l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé la (GGA) sont utilisées ainsi que mBJ.
- **Le troisième chapitre :** On présentera la méthode linéaire des ondes planes augmentées qui est utilisée dans ce travail, ainsi une description du code Wien2K.
- **Le quatrième chapitre** Nous enchaînerons une discussion sur les détails de calcul, et en consacrant tout le reste pour les résultats obtenus et leurs interprétations.
- **Et** On a terminé ce travail par une conclusion concernant les matériaux étudiés.

I. Généralité sur les terres rares :

Cette partie a pour objet de présenter et/ou de rappeler au lecteur ce que sont les lanthanides et les Terres Rares. Nous décrivons les différentes propriétés chimiques et géochimiques des cations lanthanides, ainsi que leurs intérêts dans la physico-chimie et la géochimie fondamentales, mais aussi dans l'industrie.

I.1 LE GROUPE DES TERRES RARES

Dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, le groupe IIIA ou la série des Lanthanides (Figure I. 1) forme une famille de 15 éléments (dont 14 naturels), dont les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71, allant du lanthane jusqu'au lutétium. Du fait de propriétés chimiques voisines et de leur présence fréquente dans les minerais, l'yttrium (Y) qui possède le même rayon ionique et le scandium (Sc) sont souvent regroupés avec les lanthanides pour constituer les Terres Rares (en anglais, Rare Earth Elements ou R.E.E.). Dans la suite de ce mémoire, le terme Terres Rares ne s'appliquera qu'aux lanthanides sensu stricto, c'est-à-dire aux éléments chimiques allant du lanthane au lutétium. Ils sont répertoriés dans le tableau (I. 1).

1 H																	2 He							
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne							
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar							
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr							
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe							
55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn							
87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo							
											Terres rares légères (LREE)							Terres rares lourdes (HREE)						
Lanthanides		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu								
Actinides		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr								

Figure I. 1 Les éléments terres rares dans le tableau de Mendeleïev

Tableau I. 1 Les éléments des terres rares

Les éléments des terres rares				
Symbole	Dénomination	Numéro at.	masse atomique (s/mol-1)	rayon ionique Ln^{+3} (Å)
Y	Yttrium	39	88.91	0.88
La	Lanthane	57	138.91	1.061
Ce	Cerium	58	140.12	1.034
Pr	Praseodyne	59	144.24	1.013
Nd	Neodyme	60	144.24	0.995
Pm*	Promethium	61	147	
Sm	SAMARIUM	62	150.35	0.964
Eu	Europium	63	151.96	0.950
Gd	Gadolinium	64	157.25	0.938
Tb	Terbium	65	158.92	0.923
Dy	Dysprosium	66	162.50	0.908
Ho	Holmium	67	164.93	0.894
Er	Erbium	68	167.26	0.881
Tm	Thulium	69	168.93	0.869
Yb	Ytterbium	70	173.04	0.858
Lu	Lutetium	71	174.97	0.848
*cet élément est radioactif, il n'existe pas à l'état naturel				

On les appelle terres rares « rares » car « elles sont rares dans des concentrations commercialement rentables. L'abondance relative de certains éléments, dont le cérium, est même comparable à celle du cuivre. Ils sont dits « rares » car ils sont techniquement difficiles à extraire et à purifier, car il existe peu d'usines d'extraction et de traitement pour répondre à la demande mondiale. De plus, il ne s'agit pas de "terre", mais de métaux qui existent naturellement sous la forme d'oxydes argileux qui ont historiquement été confondus avec la terre. En bref, les terres rares ne sont ni "<rares"> ni "terres"[15].

L'yttrium, qui est situé au-dessus du lanthane dans la classification périodique, et dont le rayon ionique, la valence, et l'électronégativité sont très proches de ceux des lanthanides a les mêmes propriétés chimiques et cristallographiques, et se trouve dans tous leurs minerais, c'est pourquoi il constitue avec les lanthanides et le scandium une même famille : les terres rares. Par contre, l'élément numéro 61 (prométhéum) n'existe pratiquement pas à l'état naturel, mais seulement comme produit de fission, on ne l'étudie donc généralement pas. Les terres rares forment une famille homogène de dix-sept éléments aux propriétés chimiques extrêmement voisines. Ce ne sont pas à proprement parler des éléments rares, avec une teneur d'environ 0,08% de l'écorce terrestre les terres rares se trouvent en quantité plus importante que le cuivre ou le plomb.

Toutefois les teneurs relatives des divers lanthanides dans les minerais qui peuvent varier de 50 % à quelques centièmes de pour-cent, sont un facteur important qui, ajouté à l'identité des propriétés chimiques, contribue à rendre les séparations délicates. Ces éléments possédant un certain nombre de particularités touchant par exemple à leur structure électronique, à leur rayon ionique, ou à d'autres propriétés chimiques, nous allons passer rapidement en revue les plus intéressantes d'entre elles.

I. 1.1 Structure électronique :

Le xénon, gaz rare précédant immédiatement les lanthanides a, dans son état fondamental, la configuration électronique suivante :

1s² (1ère couche) **2s²,2p⁶** (2ème couche) **3s²,3p⁶,3d¹⁰** (3ème couche), **4s²,4p⁶,4d¹⁰** (4ème couche) et **5s²,5p⁶** (5ème couche).

On peut remarquer que, dans cette structure, les niveaux 5s et 5p ont été remplis avant le niveau 4f.

Après le xénon, on trouve dans la classification périodique le césium, puis le baryum, pour lesquels l'électron supplémentaire se place sur le niveau 6s. On arrive donc avant le lanthane, à une configuration électronique dans laquelle toutes les orbitales sont saturées, mais où deux niveaux sont totalement inoccupés; ce sont les niveaux 4f et 5d qui peuvent contenir respectivement 14 et 10 électrons.

Pour le lanthane l'électron additionnel occupera la première orbitale du niveau 5d, puis pour les quatorze éléments suivants, on assistera au remplissage progressif du niveau 4f.

Finalement, la configuration électronique des quinze éléments des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par (Xe) celle du xénon : (Xe), 6s², 5d¹ 4f^{0...14}. Ces configurations sont en fait des configurations idéales. En effet, l'interprétation des spectres d'émission des éléments conduit à des configurations légèrement différentes des précédentes. Dans ces configurations "réelles", on observe un remplissage préférentiel du niveau 4f aux dépens du niveau 5d, jusqu'à obtention des configurations stables à 7 et 14 électrons.

En fait ces deux séries de configurations résumées dans le tableau 2 font intervenir des différences d'énergie très inférieures à celles des réactions chimiques, et pour le chimiste la structure idéale est bien souvent suffisante, sauf si on s'intéresse aux propriétés magnétiques.

L'yttrium présente une structure électronique de type 4d⁹ 5s² assez voisine de celle des lanthanides, ce qui peut expliquer en partie les similitudes de comportement.

Tableau I. 2 La configuration électronique des terres rares

Name	Symbol	Atomic#	Electron configuration
lanthanum	La	57	(Xe)5d ¹ 6s ²
Cerium	Ce	58	(Xe)4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodymium	Pr	59	(Xe)4f ³ 6s ²
Neodymium	Nd	60	(Xe)4f ⁴ 6s ²
Promethium	Pm	61	(Xe)4f ⁵ 6s ²
Samarium	Sm	62	(Xe)4f ⁶ 6s ²
Europium	Eu	63	(Xe)4f ⁷ 6s ²
Gadolinium	Gd	64	(Xe)4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Terbium	Tb	65	(Xe)4f ⁹ 6s ²
Dysprosium	Dy	66	(Xe)4f ¹⁰ 6s ²
Holmium	Ho	67	(Xe)4f ¹¹ 6s ²
Erbium	Er	68	(Xe)4f ¹² 6s ²
Thulium	Tm	69	(Xe)4f ¹³ 6s ²
Ytterbium	Yb	70	(Xe)4f ¹⁴ 6s ²
Lutetium	Lu	71	(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Les électrons de valence des lanthanides et de leurs cations sont donc respectivement peu et assez peu sensibles à leur environnement, les ions trivalents de lanthanides sont donc durs. C'est pour quoi ils ont tendance à former des liaisons à caractère fortement ionique, donc peu directionnelles.

I.1.2 Rayons ioniques:

Les ions de terres rares trivalents possèdent des rayons ioniques relativement différents (Tableau I.1) avec une variation relativement régulière d'environ 1,5% d'une terre rare à la suivante. Le rayon ionique va en décroissant dans le sens des numéros atomiques croissants du

lanthane au lutétium, ce phénomène est souvent désigné sous le terme de contraction lanthanidique. L'yttrium se situe du point de vue du rayon ionique entre Ho et Er.

I.1.3 Electronégativité. Degré d'oxydation et acidité des ions

Les lanthanides sont des éléments très faiblement électronégatifs. Le degré d'oxydation normal des terres rares est III, mais quelques éléments ont la possibilité de stabiliser des degrés d'oxydation supérieurs (IV pour le cérium), ou inférieur (II pour l'euporium, l'ytterbium, et le samarium) en se rapprochant de l'état vide, semi complet ou complet de la couche 4f pour ces degrés d'oxydation. On observe alors des variations importantes des propriétés chimiques des sels et oxydes.

Les cations de terres rares trivalents sont peu acides; les hydroxydes précipitent entre pH 6,3 (Lu) et 7,8 (La), le cérium IV est très acide.

I.1.4 Méthodes d'extraction :

Aucun développement technologique des terres rares n'aurait été possible sans des techniques de séparation très élaborées, rendues nécessaires par la similitude des propriétés chimiques des éléments à isoler.

Les cristallisations fractionnées utilisées au début du xxe siècle, puis les méthodes utilisant les résines échangeuses d'ions ont permis l'accès aux différentes terres rares avec des puretés satisfaisantes et se sont accompagnées des premières applications industrielles (manchons à incandescence, pierres à briquet, applications verrières et métallurgiques). Les exigences des marchés, en qualité et tonnages, ont justifié la mise en pratique de méthodes d'extraction par solvant. Elles ont permis l'obtention industrielle des oxydes ou sels des terres rares avec des puretés de plus en plus élevées (> 99,99 %), indispensables pour les applications en optique.

Les lanthanides de faible numéro atomique, c'est-à-dire les plus légers, se rencontrent essentiellement dans les minéraux de monazite (LnPO_4) ; les plus lourds sont extraits surtout de

la gadolinite. Le prométhium, qui ne possède que des isotopes radioactifs, a été séparé des produits de fission de l'uranium 235. Leurs propriétés physiques et chimiques étant très voisines, leur séparation est difficile. Elle se fait principalement par cristallisation fractionnée, échange d'ions sur résine et extraction par solvant. Les métaux sont obtenus soit par électrolyse des chlorures fondus, soit par réduction des chlorures ou des fluorures anhydres, respectivement par le sodium (pour les lanthanides légers) ou le magnésium (pour les lanthanides lourds). Ils sont ensuite purifiés par distillation. Aucun développement technologique des terres rares n'aurait été possible sans des techniques de séparation très élaborées, rendues nécessaires par la similitude des propriétés chimiques des éléments à isoler.

I.1.5 Applications industrielles

Les grandes applications industrielles mettent en œuvre des terres rares de nature et de spécificités fort différentes.

En métallurgie, leur rôle principal est celui de piège à oxygène, soufre ou autres éléments délétères pour les propriétés des fontes ou des aciers. Très souvent employées comme additifs structuraux, elles permettent aussi de contrôler la morphologie des inclusions de sulfures dans les aciers et la sphéroïdisation des impuretés de graphite dans les fontes (amélioration de la ductilité des matériaux ainsi que de leur résistance thermique ou mécanique).

Dans le domaine de la catalyse, les propriétés chimiques des terres rares leur confèrent un intérêt considérable pour améliorer la stabilité, l'activité ou la sélectivité des systèmes catalytiques. Ainsi, les catalyseurs multifonctionnels permettant de réduire les teneurs des gaz d'échappement en monoxydes de carbone et d'azote et en hydrocarbures sont constitués de métal précieux déposé sur un support d'alumine comportant de l'oxyde de cérium. L'oxyde de cérium, dans des teneurs de l'ordre de 20 % en poids, joue le rôle, grâce à ses propriétés oxydoréductrices, de régulateur de la teneur en oxygène du mélange gazeux (meilleure activité catalytique globale).

Les applications industrielles des terres rares dans le domaine de la *céramique* et du *verre* sont très variées : obtention de pourpres (néodyme), de verts (praséodyme) ou de roses (erbium) dans les verres de cristallerie ou ophtalmiques ; le cérium combiné au titane permet de réaliser un jaune vif, très utilisé pour les articles de table, mais son utilisation principale s'effectue

dans le domaine de la décoloration : il oxyde certaines impuretés colorées (fer divalent) ou, du fait de sa forte absorption des ultraviolets et des électrons, évite le noircissement des verres sous l'effet de ces radiations (vitres, bouteilles, verres de lunettes soumis en permanence aux ultraviolets, faces avant de tubes télévision ou fenêtres sous rayonnements de haute énergie). Quant au lanthane, il permet l'obtention de verres boratés à haut indice de réfraction et faible dispersivité, indispensables en optique de précision pour la réalisation d'objectifs photographiques ou de lentilles de microscopes par exemple.

Les émissions lumineuses quasi monochromatiques sont mises à profit pour l'obtention de performances exceptionnelles en télévision, éclairage ou radio luminescence. Les luminophores aux terres rares utilisés pour l'éclairage ont permis la réalisation de tubes fluorescents trichromatiques : la radiation ultraviolette, émise par des gouttelettes de mercure excité entre deux électrodes, est transformée en lumière visible au moyen de trois luminophores dont les activateurs émettent chacun une des couleurs fondamentales (europium divalent pour le bleu et trivalent pour le rouge, terbium pour le vert). Les rendements lumineux et les durées de vie de ces tubes sont plusieurs fois supérieurs à ceux des lampes à incandescence traditionnelles.

En radio luminescence, une absorption intense des rayons X, un excellent rendement de conversion en lumière visible et une longueur d'onde d'émission bien adaptée à la sensibilité maximale des émulsions photographiques utilisées font des luminophores aux terres rares les matériaux de choix dans les écrans utilisés pour transformer une image radiologique médicale en image optique.

Les propriétés magnétiques exceptionnelles obtenues dans des alliages « élément de transition/terre rare » sont mises en œuvre dans les *aimants permanents* (SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). La plus spectaculaire conséquence de leur utilisation a été la miniaturisation des aimants, ce qui s'est traduit en haute-fidélité ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) par une diminution considérable du volume des haut-parleurs ou des micros (casques de baladeurs, notamment). D'autre part, le faible coût et les excellentes propriétés magnétiques des aimants au néodyme en font des matériaux prometteurs pour le remplacement des électroaimants (en particulier dans l'industrie automobile pour remplacer les bobinages).

I.2 Propriétés de Néodyme

Le mot "Néodyme" est formé à partir des deux mots grecs "neos" et "didymos" qui peuvent se traduire respectivement par "nouveau" et "jumeau". Cette appellation est liée à la découverte du Néodyme : pendant longtemps, les scientifiques ont pensé que le mélange **d'oxyde de praséodyme / néodyme** était un corps unique. Il n'en n'était rien, et ils ont fini par être isolés l'un de l'autre.

I.2.1 Historique de Néodyme et configuration électronique:

Le **Néodyme** est un élément chimique métallique solide, de symbole atomique **Nd** et de numéro atomique **Z = 60**. Il a été trouvé à Vienne par Carl Auer von Welsbach, un pharmacien autrichien en 1885. Il a séparé le néodyme, avec praséodyme du didyme par cristallisation fractionnaire du nitrate d'ammonium et du didyme, puis des analyses spectroscopiques. Toutefois, elle n'a été isolée de façon relativement pure qu'en 1925.



La configuration électronique des terres rares correspond au remplissage des orbitales f , en désignant par $[Xe]$, le néodyme est présenté par: $[Xe] 4f^4 6s^2$ (Tableau I.2).

Le **Néodyme** a une électronégativité égale à 1,14 (à noter que l'élément le plus électronégatif est le Fluor, avec une électronégativité égale à 3,98. A contrario, l'élément le moins électronégatif est le Francium, avec une électronégativité égale à 0,7). Enfin, il a une masse molaire égale à 144,2 g/mol.

I.2. 2 Généralités à propos du Néodyme sous forme de corps simple

C'est un métal de couleur argentée, mou, malléable Il est l'un des éléments les plus réactifs de la famille Le ferromagnétisme fait référence à la capacité de certains corps à s'aimanter sous l'effet d'un

champ magnétique externe et à retenir une partie de cette magnétisation. Ces corps sont soit ferromagnétiques, soit ferrimagnétiques, tout comme les matériaux qui y sont fortement attirés.

des Lanthanides. Le Néodyme ne se trouve pas sous forme pure dans la nature. On le trouve plutôt dans des espèces minérales telles que les Monazites ou encore les Bastnäsites. Les réserves de Néodyme sont estimées à environ huit millions de tonnes, tandis que son abondance dans la croûte terrestre le place au deuxième rang des terres rares après le Cérium. Pas si rare enfin de compte ! Parmi les applications du Néodyme :

- Il peut être utilisé en tant que colorant : colorant de verres de lunettes de soleil, colorant de céramiques
- Mais son application la plus connue reste son utilisation dans l'alliage Néodyme-Fer-Bore, pour la fabrication d'aimants permanents (ci-dessous)
-

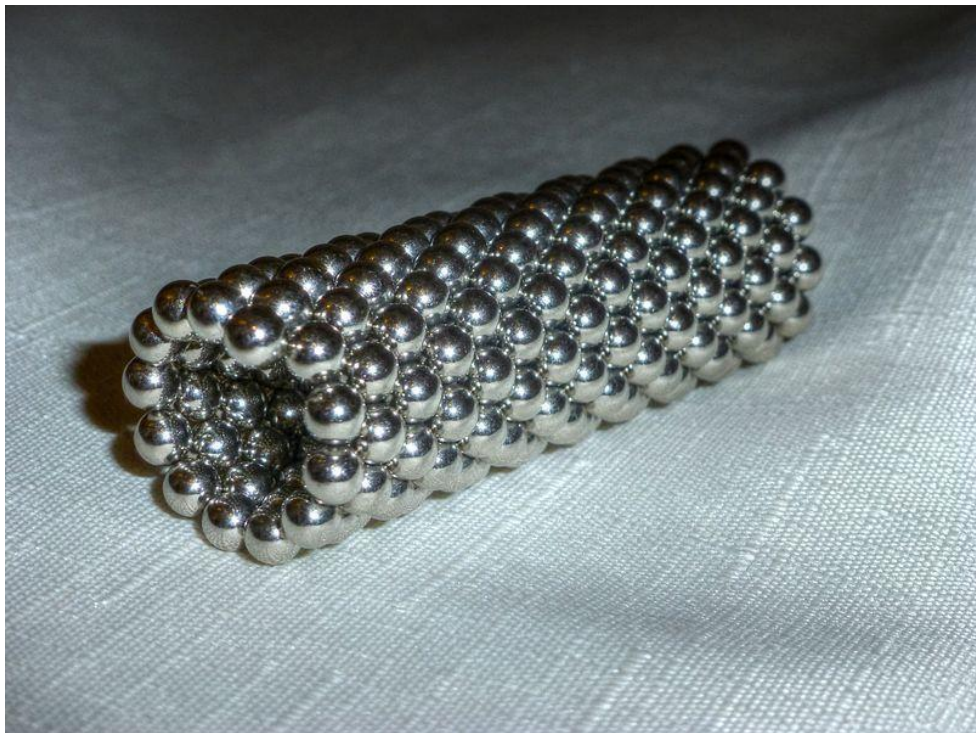


Figure I. 2 L'application majeure du Néodyme est son utilisation dans des alliages de Fer et de Bore, en vue de fabriquer des aimants permanents extrêmement puissants.

I.3 Structure cristalline de type NdX :(X=N, P, As, Sb, Bi) :

Dans ce travail nous avons étudié deux phases cubique NaCl (B1) (Figure I.3.b) et la structure CsCl (B2) (Figure I.3.a) pour les composés $\text{EuX} : (\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb} \text{ et } \text{Bi})$. La structure B1 (de type NaCl) a un réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC) et B2 (de type CsCl) Le réseau de Bravais de cette structure est cubique simple (CS), avec des groupes d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (225), $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (221), respectivement.

Les atomes étant placés aux positions suivantes : B1 : Ce (0, 0, 0) et X $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. B2 : Ce (0, 0, 0) et X $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

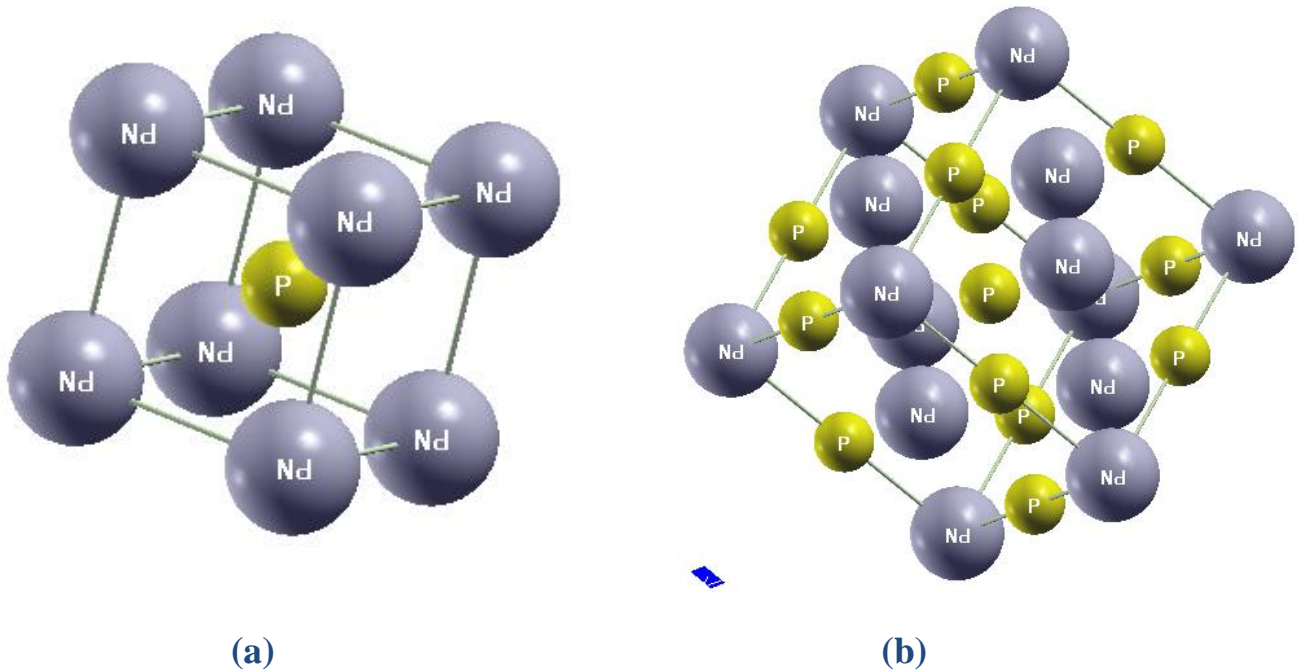


Figure I. 1 Représentation des structures cellulaires unitaires d'NdN (a) structure B2 et (b) structure B1.

II- La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II-1. Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires: les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules et l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette solution conduit à un problème de N corps, et elle n'est accessible qu'au pris de certaines approximations.

La premier est l'approximation de Born-Oppenheimer qui a simplifiée l'équation de Schrödinger en négligeant le mouvement des noyaux par rapport aux électrons puisque la masse du noyau est supérieur à celle de l'électron, donc le problème devient purement électronique, mais toujours compliqué. Ensuite il y'a l'approximation de Hartree, qui consiste à chercher les fonctions propres de H, en proposant que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le cristal (électron libre) mais avec cette approximation la répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée. Puis il y'a l'approximation de Hartree-Fock, qui tient en compte de l'antisymétrie des fonctions d'ondes (a travers le déterminant de Slater). Mais il existe toujours N équations de cette forme et donc le calcule reste toujours sans solution pratique.

II.1.1. L'équation de Schrödinger

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

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

Où

E : est l'énergie totale du système.

ψ : sa fonction d'onde (fonction propre).

\hat{H} : l'opérateur Hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

T_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

La résolution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qui ne peut être résolue directement. Afin de simplifier la résolution, des approximations ont été appliquées, parmi-elles l'approximation de Born-Oppenheimer [16].

II.1. 2. L'approximation de Born-Oppenheimer

D'après, Born et Oppenheimer, le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-} \quad (\text{II.3})$$

Le problème est maintenant purement électronique de celui des vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom d'adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à manipuler.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[17] et Kohn et Sham[18]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans son état fondamental sont en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ au lieu de la fonction d'onde.

II-2. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité

A l'opposé de la théorie de Hartree-Fock (Hartree-Fock Approximation) décrivant des électrons individuels en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu, la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur une description du système en entier de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La théorie de la DFT, comme son nom l'indique, s'est donné pour but de déterminer à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels.

C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [19] et de Fermi [20] 1927. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [17].

II.2.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn[17] et Kohn et Sham[18].

- **Théorème1 :** Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électron en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \tag{II.4}$$

- **Théorème2 :** Il est montré aussi que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{II.5}$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \tag{II.6}$$

où:

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \tag{II.7}$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.2.2. Les équations de Kohn et Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_0 qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [21]:

$$[T_0(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) . \quad (\text{II. 8})$$

Avec :

$T_0(\vec{r})$: e l'énergie cinétique du système fictif (système de Kohn et Sham)

$$T_0(\vec{r}) = -\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 \text{ et } : i = (1, 2, \dots, N). \quad (\text{II. 9})$$

$\Psi_i(\vec{r})$: La fonction d'onde de l'électron.

$V_{ext}(\vec{r})$: Le potentiel extérieur inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux.

$V_H(\vec{r})$: Le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' . \quad (\text{II. 10})$$

$V_{xc}(\vec{r})$: Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E, par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} . \quad (\text{II.11})$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d(\vec{r}') + V_{xc}(\vec{r}). \quad (\text{II.12})$$

La densité exacte d'état fondamental d'un système de N électrons est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.13})$$

Où $\phi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde d'une seule particule.

Le seul terme inconnu dans ce problème est le terme d'échange et de corrélation. Dans le but de le calculer plusieurs approximations ont été créés.

II.2.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Tout d'abord, en commence par L'élaboration des équations de Kohn et Sham. Ces derniers ont permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $\varepsilon_{xc} \rho(\vec{r})$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, il est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin, et il est négligé par la théorie de Hartree-Fock. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir en compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.2.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

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

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{II.14})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA a été étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\downarrow}(\vec{r}), \rho_{\uparrow}(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{II.15})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II.16})$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [22], Cerperley et Alder[23], Perdew et Zunger [24], Hedin et Lundqvist[25] et Perdew et Wang [26].

II.2.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

En trouve plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur le fait de compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))] d^3\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

$f[\rho(\vec{r}), \nabla(\rho(\vec{r}))]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Il existe plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de Perdew *et al.* [27, 28], Perdew et Wang [29] et Perdew [30].

II.2. 3.3. L'approximation mBJ

L'approximation de Tran et Blaha notée mBJ [31] est une version modifiée de la L'approximation de Becke et Johnson . Cette dernière a prouvée rapidement son efficacité par rapport aux modes de calcules le plus souvent utilisés tel que LDA,GGA-PBE . Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la L'approximation de Becke et Johnson, sous la forme :

$$v_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(\mathbf{r}) = cv_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}}} \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.19})$$

$\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ représente la densité des électron, et $t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}$ représente la densité de l'energie cinétique avec :

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \Psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.20})$$

$$v_{x,\sigma}^{\text{BR}} = -\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II.21})$$

$v_{x,\sigma}^{\text{BR}}$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [32] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange . Le terme x_σ dans l'équation (I.21) a été déterminé à partir de

$\rho_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho_\sigma(\mathbf{r})$ et $t_\sigma(\mathbf{r})$; l'indice σ la notation de spin . Tandis que le terme $b_\sigma(\mathbf{r})$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_\sigma^3(\mathbf{r})e^{-x_\sigma(\mathbf{r})}}{8\pi\rho_\sigma(\mathbf{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.22})$$

Dans l'équation (II.18), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}$ [31] :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.23})$$

α et β sont des paramètres ajustables.

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre " c " dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend " $c = 1$ " on retombe sur L'approximation de Becke et Johnson .

II.2.4. La résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II.24})$$

Où les $\phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et

Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (II.25)$$

Où H : représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de chevauchement .

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

Si la convergence n'est pas atteinte, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II.26)$$

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

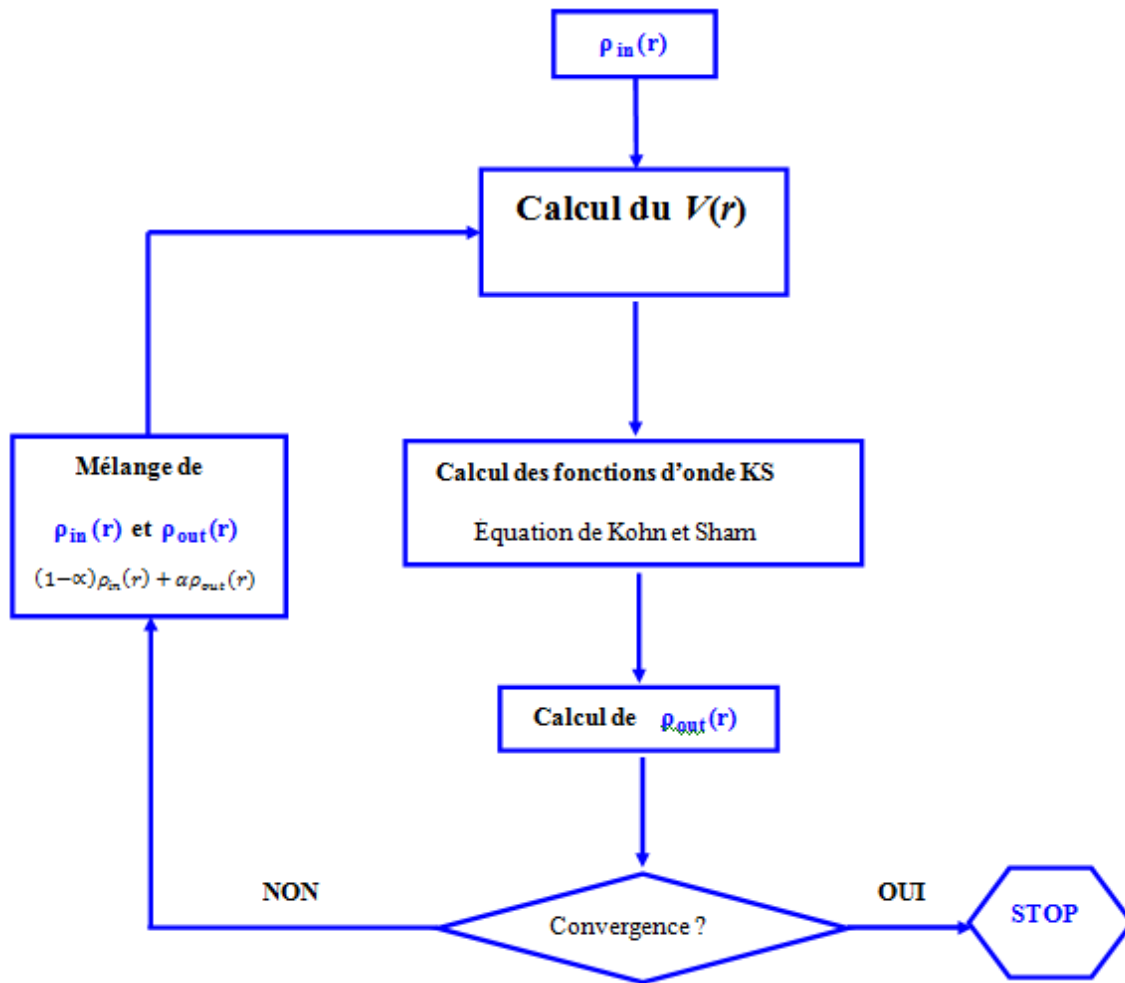


Figure II. 1 Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham

III. La méthode FP-LAPW

III.1 . Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calcul de la structure de bande, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales. Il y a des méthodes empiriques, des méthodes semi-empiriques et des méthodes de premier principe.

Pour les méthodes de premier principe, elles nécessitent seulement que des données fondamentales. Le rôle de ces dernières est de résoudre les équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham.

Dans ce travail nous avons utilisés la méthode des Ondes Planes Augmentée Linéarisées à Potentiel Total (FP-LAPW). Pour plus de clarté, nous présentons d'abord ici la méthode des ondes planes augmentées (APW), puis ses successives améliorations : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentés locales (APW+*lo*).

III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [33] formula au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde, du façon qu'ils ont une forme « Muffin-Tin » (MT) (figure III.2 (a)) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont libres et ils sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure II.2 (b)). En effet, l'espace est divisé en deux régions et les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure II.3).

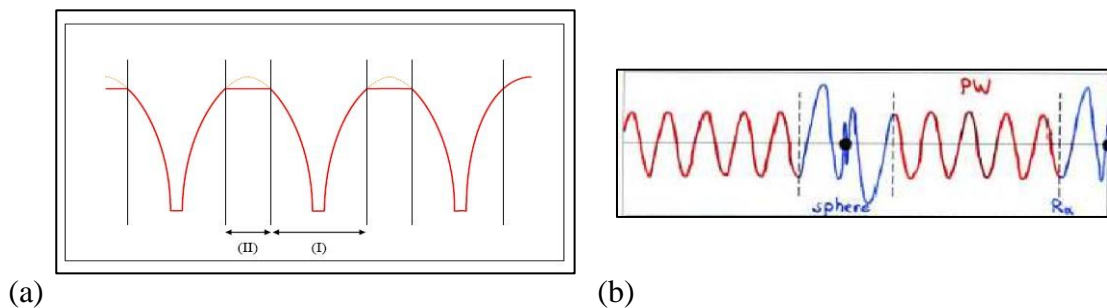


Figure III. 1(a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.

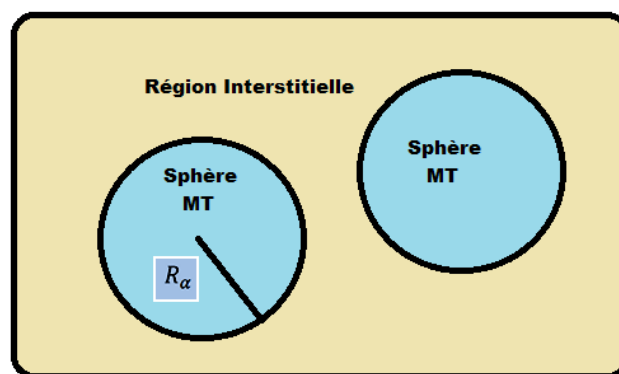


Figure III. 2 Potentiel «Muffin-Tin».

Alors la fonction d'onde $\varphi(r)$ est de la forme :

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

Où Ω est le volume de la cellule, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques, Y_{lm} , des ondes planes et la fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [34].

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III.3})$$

L'origine est prise au centre de la sphère; et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues

par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.3). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling[35] et par Andersen [34]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.3. La méthode des ondes planes linéarisées (LAPW)

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

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.4})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et elles sont de même nature que les coefficients A_{lm} .

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison

linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction

U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \dots\dots\dots \quad (\text{III.6})$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si $U_l(r)$ est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

Takeda et Kubler [36] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode LAPW standard. Singh [9] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.

- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon couplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

III.4. Le développement en orbitales locales

III.4.1. La méthode LAPW+*lo*

En 1991, Singh [9] a introduit l'idée des orbitales locales (*lo*) qui en plus de l'amélioration de la flexibilité variationnelle, permettent le traitement efficace des états de semi-cœur, ils sont locaux dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Les orbitales locales sont construites par les fonctions radiales de LAPW U et sa dérivée \dot{U} à l'énergie E_1 dans la région de valence et la troisième fonction radiale à E_2 autour de l'énergie des états semi-cœur.

$$\phi^{lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{lo} U_{1l}(r) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_{1l}(r) + C_{lm}^{lo} U_{2l}(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Les trois coefficients sont déterminés par la normalisation et par l'exigence que les orbitales locales doivent avoir la valeur zéro aux limites des sphères. Donc les coefficients ne sont pas liés aux ondes planes dans la région interstitielle. Avec ce système qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états de semi-cœur) peuvent être traités avec précision, Ainsi l'addition des orbitales locales augmente la taille de la série de base de la LAPW.

III.4. 2. La méthode APW+*lo*

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+*lo*, au prix d'un plus grand ensemble des fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjöstedt *et al.* [37] nommée la méthode APW+*lo*. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en

énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens APW+*lo* combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+*lo*.

L'ensemble des fonctions de base des APW+*lo* contient les deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées dans l'équation (III.5).

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (*lo*) différentes de celle de la méthode LAPW+*lo*, définies par :

$$\phi^{lo}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+*lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états *3d* des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+*lo* et le reste avec une base LAPW [38].

III.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) [39] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure III.3), ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «*Potentiel total*».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$



Figure III. 3 (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.

III.6. Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2K, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [40]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [41], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [42]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure III.5. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

III.6.1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

nn : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

lstart: il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

symmetry: il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

kgen : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

dsart : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

III.6.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

lapw0 : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

lapw1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

lapw2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

lcore : il calcule les états et les densités de cœur.

mixer : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

III.6.3. La détermination des propriétés

Le calcul des propriétés se fait à l'aide des programmes suivants :

Optimize: détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

Tetre: calcule la densité d'état totale et partielle.

Spaghetti: calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par *LAPW1*.

Optic: calcule les propriétés optiques.

Xspec: calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

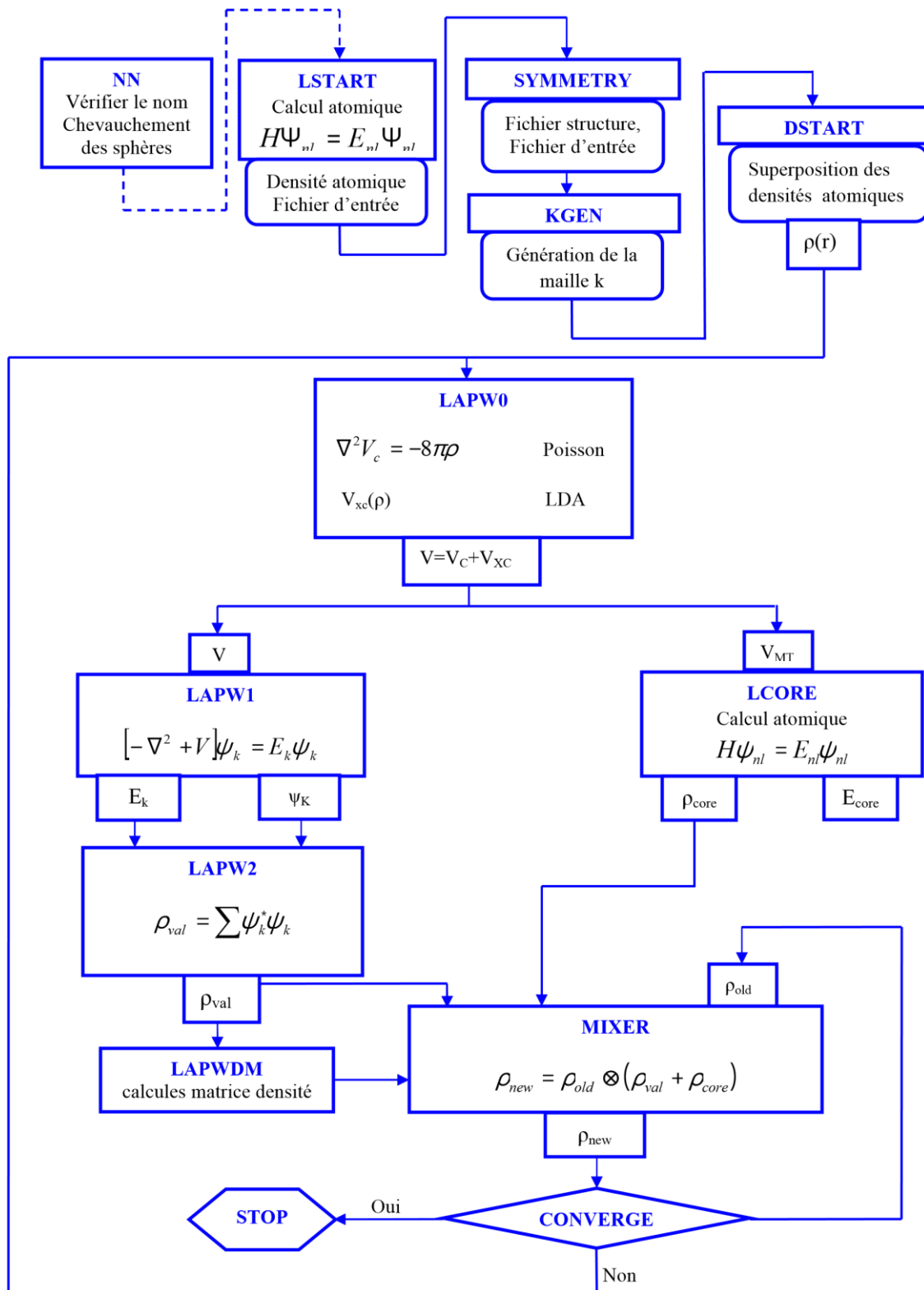


Figure III. 4 L'organigramme du code Wien2k.

Sommaire



IV. 1. Introduction :	38
IV. 2. Détails de calcul :	38
IV .3. Propriétés structurales et état magnétique :	39
IV.3.1 Etude de La stabilité de phase magnétique et non magnétique :	40
IV.3.2 Etude de La stabilité de phase :	44
IV.4 transformation structurales à des pressions différentes:	51
IV.4.1 Rappel sur les propriétés thermodynamiques :	51
IV.4.2 Etude de la pression de transition des composés NdX:	52
IV.5. Les propriétés magnétiques des NdX (N, P, As, Sb et Bi):	56
IV.5.1. Rappel de magnétisme:	56
III.5.2. Les Propriétés magnétique des NdX (X=N, P, As, Sb et Bi) :	57
IV.6 Les Propriétés électroniques des NdX (X=N, P, As, Sb et Bi) :	58
IV.6. 1. Introduction :	58
IV.6.2. Structure de bande des NdX :	60



IV. Résultats et discussion

IV. 1. Introduction :

La compréhension profonde des propriétés structurales, électroniques des matériaux exige l'étude approfondi du milieu physique, c'est-à-dire connaître la façon dans laquelle les atomes sont placés et disposés. Dans ce cas, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'une importance dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques au niveau microscopique.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [42]. Pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation, l'approximation du gradient généralisé (GGAPBEsol) paramétrisée par Perdew et Wang [27] a été utilisée. Cependant pour les propriétés électroniques, en plus de l'approximations citée, celles de mBJ GGA-PBEsol a été utilisée. La mBJ qui est une combinaison de la partie du potentiel d'échange de TB-mBJ et la partie du potentiel de corrélation de GGA-PBE [31, 43]. Dans ce travail, on a utilisé cette approche pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation.

Dans ce chapitre il y a deux parties, la première consiste à étudier les propriétés structurales des composés NdX (X= N, P, As, Sb et Bi) dans les deux formes NaCl et CsCl. Et la deuxième à calculer les propriétés électroniques dans la forme la plus stable.

IV. 2. Détails de calcul :

Dans notre étude, on a réalisé les propriétés structurales et électroniques pour les neodymium pnictides les structures NaCl et CsCl ; en utilisant la méthode FP-LAPW. Une application réussie de

cette méthode est représentée par le code Wien2K [42] et basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) et dans le schéma de Perdew , Burke et Ernzerhof (PBE) [44, 45].

L'intégration k sur la zone de Brillouin a été effectuée ; La convergence est achevée en utilisant les valeurs représentées dans le tableau (III.1) qui contient les rayons muffin-tin R_{MT} , les cut-offs des fonctions d'onde l_{max} pour la région sphérique, et $R_{MT} \times k_{max}$, G_{max} pour la région interstitielle.

Tableau IV. 1 Les valeurs de, $R_{MT} \times K_{max}$, R_{MT} Eu, $R_{MT} X$, l_{max} , G_{max} pour NdX (X= N, P, As, Sb et Bi). Dans les phases B1 et B2.

	L'approximation	$R_{MT} * K_{max}$	l_{max}	$R_{MT}Nd$	$R_{MT}X$	G_{max}
NdN	GGA	9	10	2.5	1.8	24
NdP	GGA	9	10	2.5	1.8	24
NdAs	GGA	9	10	2.5	2	24
NdSb	GGA	9	10	2.5	2.2	24
NdBi	GGA	9	10	2.5	2.2	24

IV .3. Propriétés structurales et état magnétique :

La description la plus significative des propriétés de l'états fondamentale de ce type de méthodes est consacrée à la détermination des paramètres des réseaux, du module de compressibilité (B) de sa dérivée. Le calcul des états des énergies fondamentales est rapporté pour différent valeurs du paramètre réseau et à partir de ces résultats, nous traçons les différentes courbes de l'énergie totale en fonction du volume, les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant celle-ci à l'aide de l'équation d'état Murnaghan [46] donnée par l'expression :

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

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre respectivement. B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

Nous avons calculé les constantes des réseaux à partir du minimum de ces courbes en utilisant la relation suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B_p}{B} \right) \quad (\text{IV-2})$$

Le paramètre du réseau d'équilibre a_0 du module de la compression B est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale E_{tot} en fonction du volume :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-3})$$

IV.3.1 Etude de La stabilité de phase magnétique et non magnétique :

Le but de cette partie du travail est de décrire les propriétés magnétiques de NdX (X= N, P,As,Sb et Bi). Et obtenez des informations sur le comportement magnétique de l'état fondamental de ces composés, ce qui peut être obtenu par (DFT).

Pour cela, le volume d'équilibre des matériaux a été calculés dans les deux phases magnétique et non magnétique dessinés dans les courbes (IV.1 IV.2 IV.3 IV.4 et IV.5). Les courbes étaient ajoutés à l'aide de l'équation de Murnaghan.

D'après les figures (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5) on remarque que l'énergie la plus faible correspond à l'état magnétique pour les cinq composés NdX et donc on conclue que l'état magnétique est le plus stable comparant à l'état non magnétique.

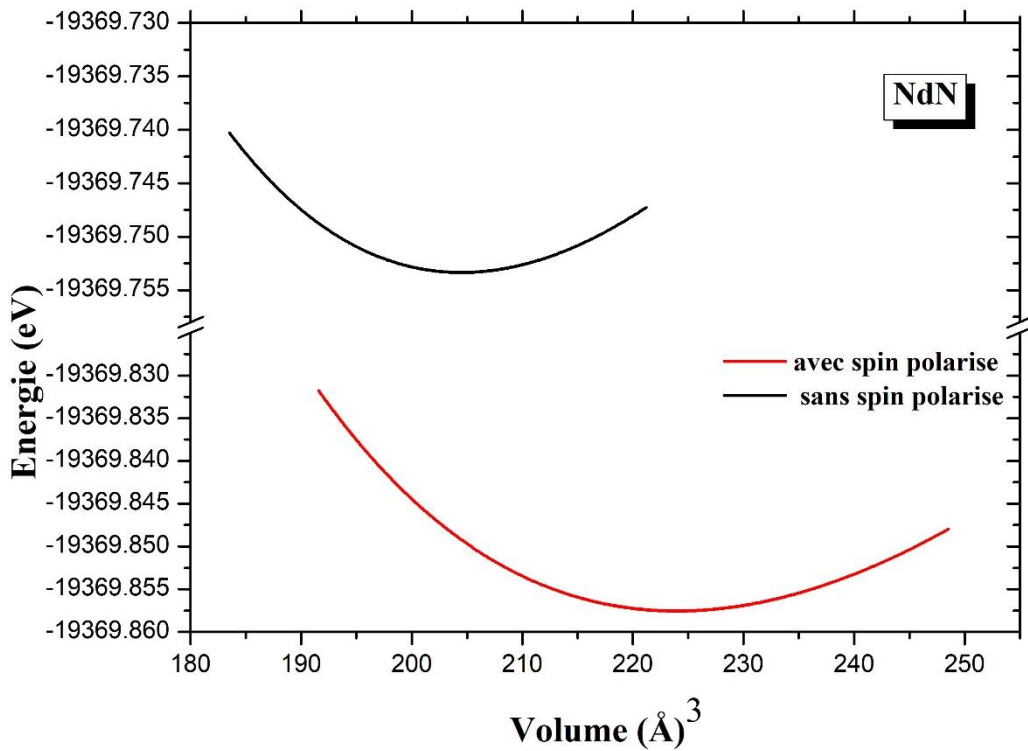


Figure IV. 1 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de NdN dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

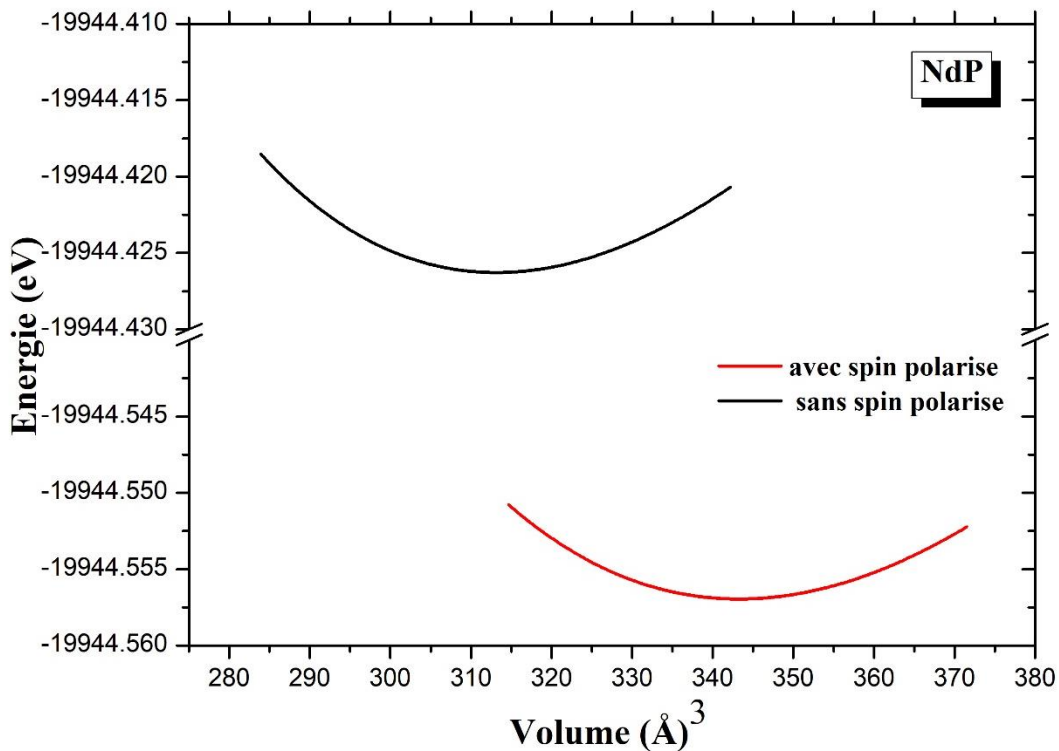


Figure IV. 2 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de NdP dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

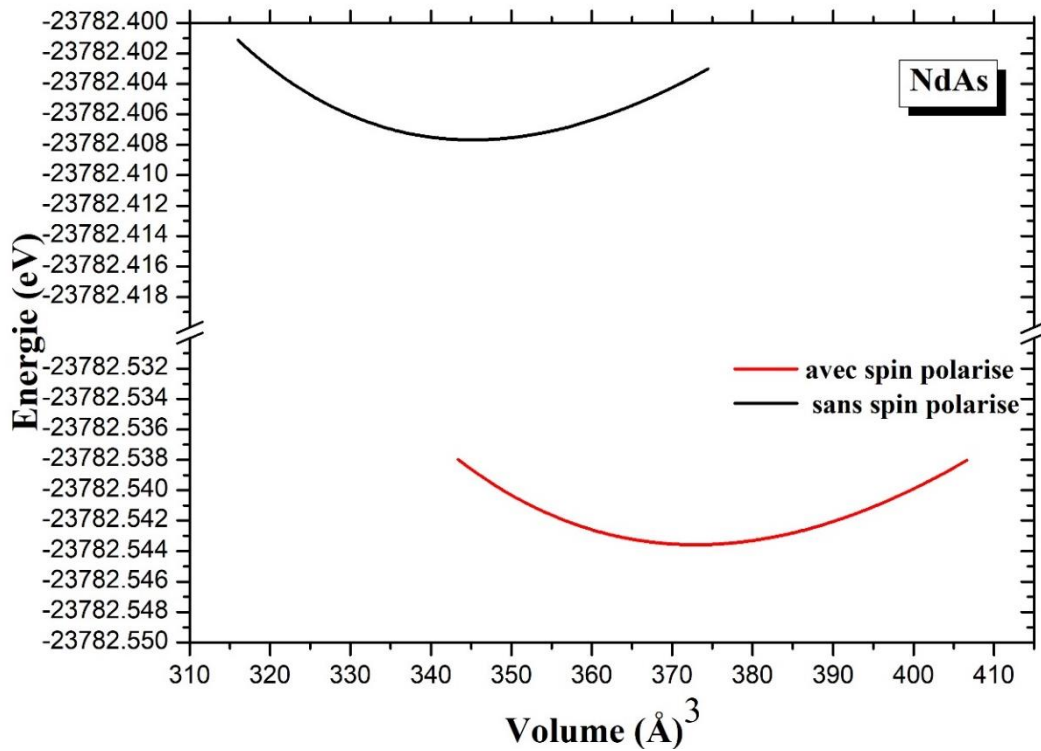


Figure IV. 3 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de NdAs dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

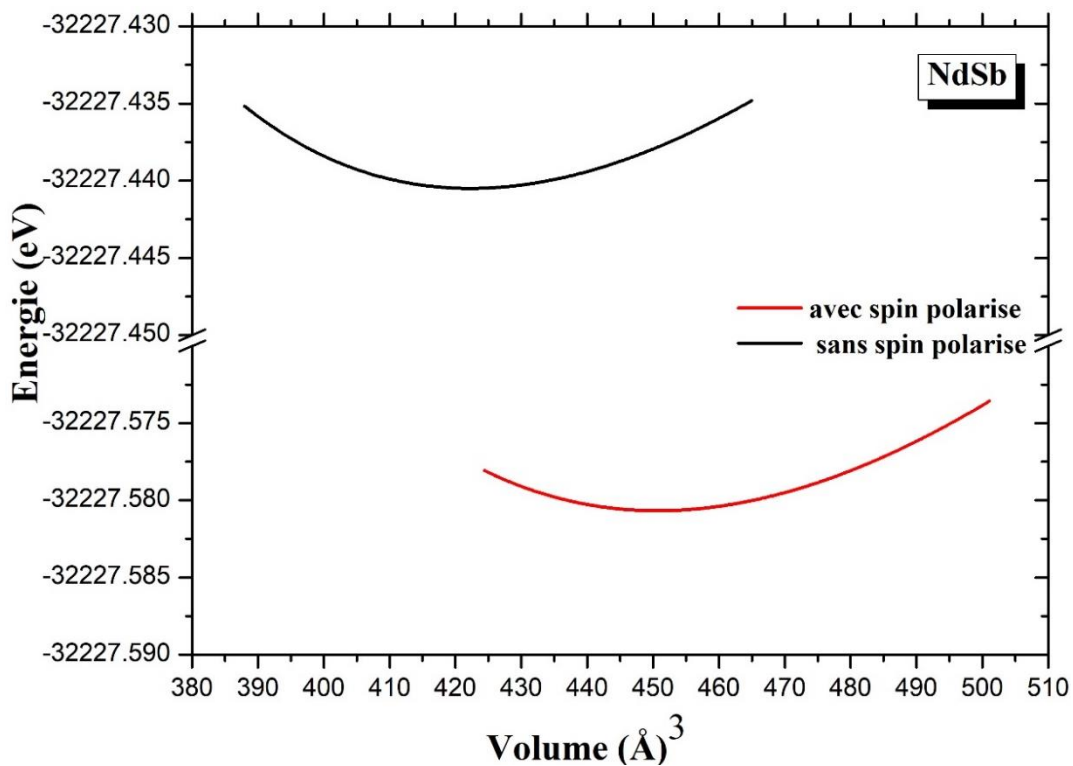


Figure IV. 4 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de NdSb dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

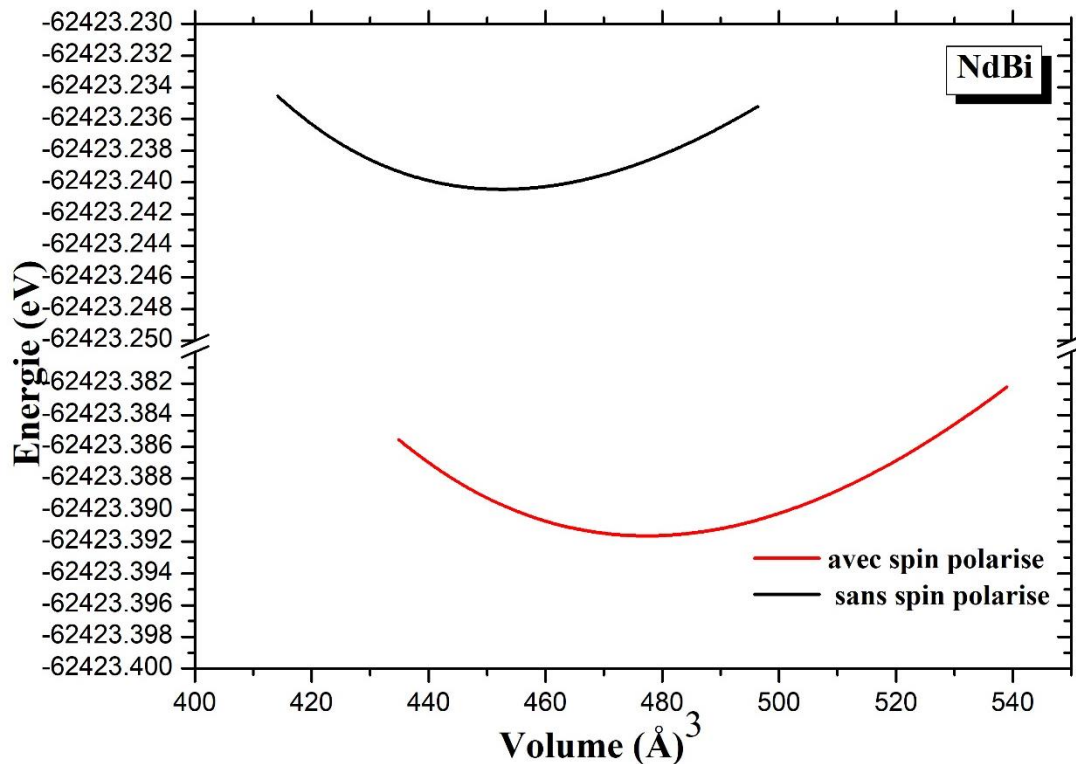


Figure IV. 5 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de NdBi dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

Pour plus de précision on a aussi calculé la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et antiferro magnétique des composants NdX (X=N, P, As, Sb, Bi) dans la structure NaCl en utilisant l'approximation GGA, et les résultats sont regroupés dans le Tableau (IV. 2). Suite à l'absence de donnée théorique on a dû faire une comparaison avec les calculs faits par Amara Asma pour les composants Eux (X=N, P, As, Sb, Bi)

Tableau IV. 2 La différence d'énergie ferromagnétique et antiferromagnétique des YX (Y= Nd et Eu, X=N, P, As, Sb et Bi) dans la structure NaCl.

	YN	YdP	YAs	YSb	YBi
$\Delta E_{FM-AFM}(eV)$ Nd X	- 10.42 %	-13.06%	-13.6%	-14.02%	-15.12%
$\Delta E_{FM-AFM}(eV)$ EuX	- 45.182 %	- 45.184%	-49.07%	- 50.41%	- 50.54%

Pour des paramètres du réseau différent du NdX, la différence d'énergie $\Delta E_{FM-AFM}(eV)$ est trop faible ≈ -1 meV pour NdN, ≈ -1.3 meV pour NdP et NdAs, ≈ -1.4 meV pour NdSb et ≈ -1.5 meV NdBi. La ΔE augmente en valeur absolue avec l'augmentation du nombre atomique Zx. On conclue aussi du Tableau (IV. 2) que l'état le plus favorisé des NdX est l'état FM pour tous les cinq composants. Après une comparaison avec le travail fait par Amara Asma, on déduit que les NdX ont une différence trop légère entre l'état magnétique et l'état non magnétique comparant avec les EuX qui ont une différence d'énergie d'ordre et ≈ -5 meV.

IV.3.2 Etude de La stabilité de phase :

Nous avons calculé la variation de l'énergie total en fonction du volume pour les composés NdN, NdP, NdAs, NdSb et NdBi dans les deux phases B1 et B2, en utilisant l'approximation GGA, et les résultats sont présentées dans les figures (IV.6, IV.7, IV.8, IV.9 et IV.10) respectivement.

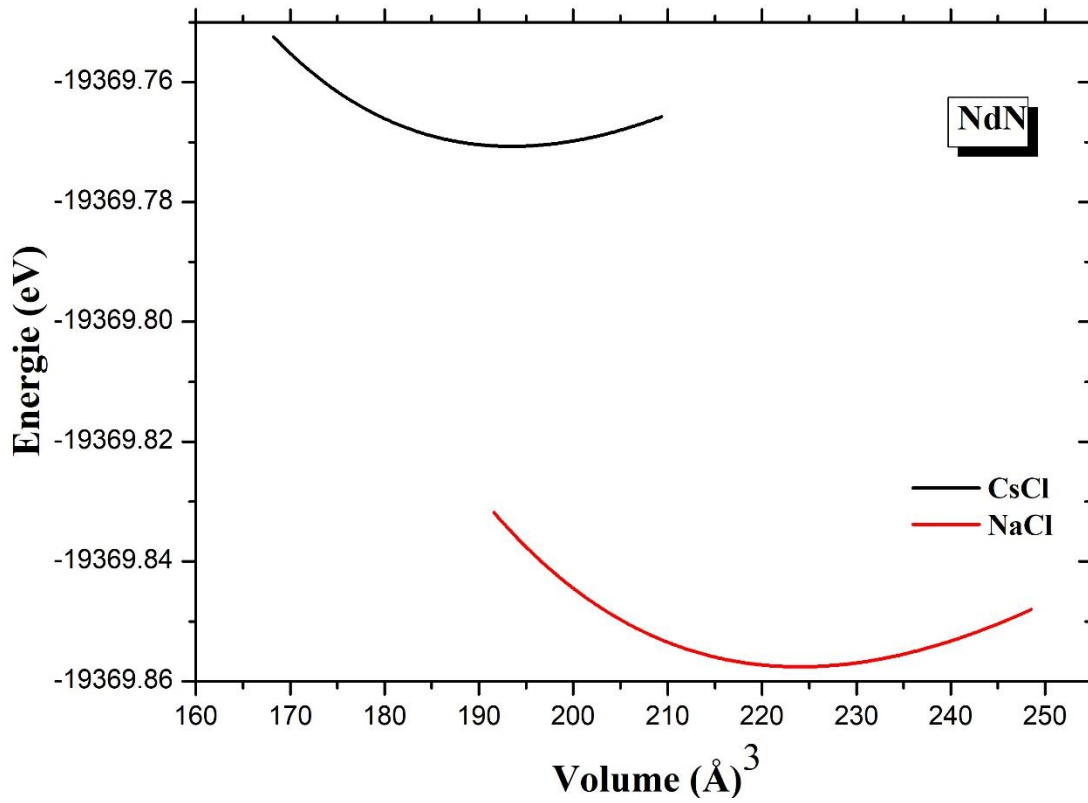


Figure IV. 6 La variation de l'énergie en fonction de volume du NdN dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).

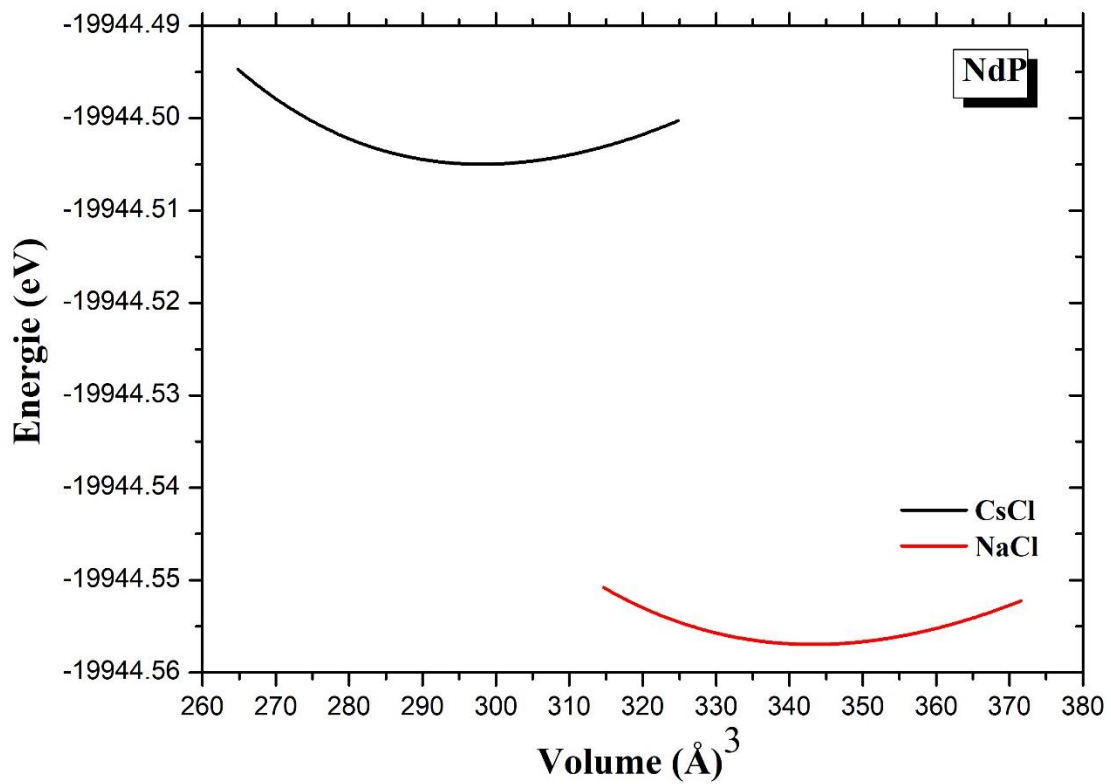


Figure IV. 7 La variation de l'énergie en fonction de volume du NdP dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).

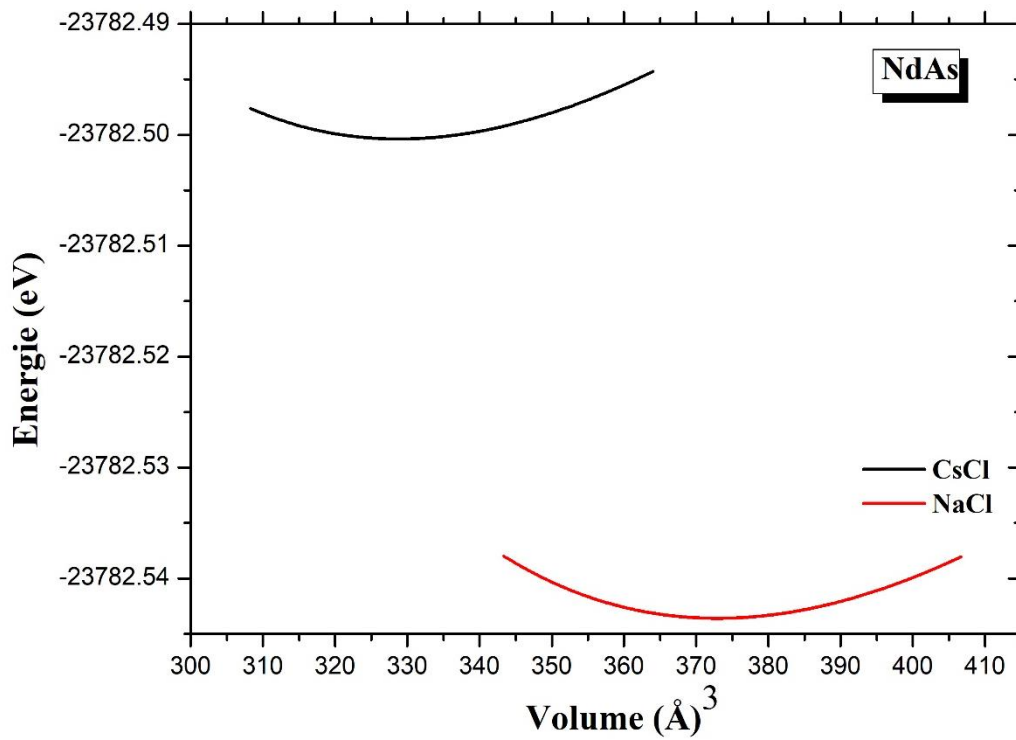


Figure IV. 8 La variation de l'énergie en fonction de volume du NdAs dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA)

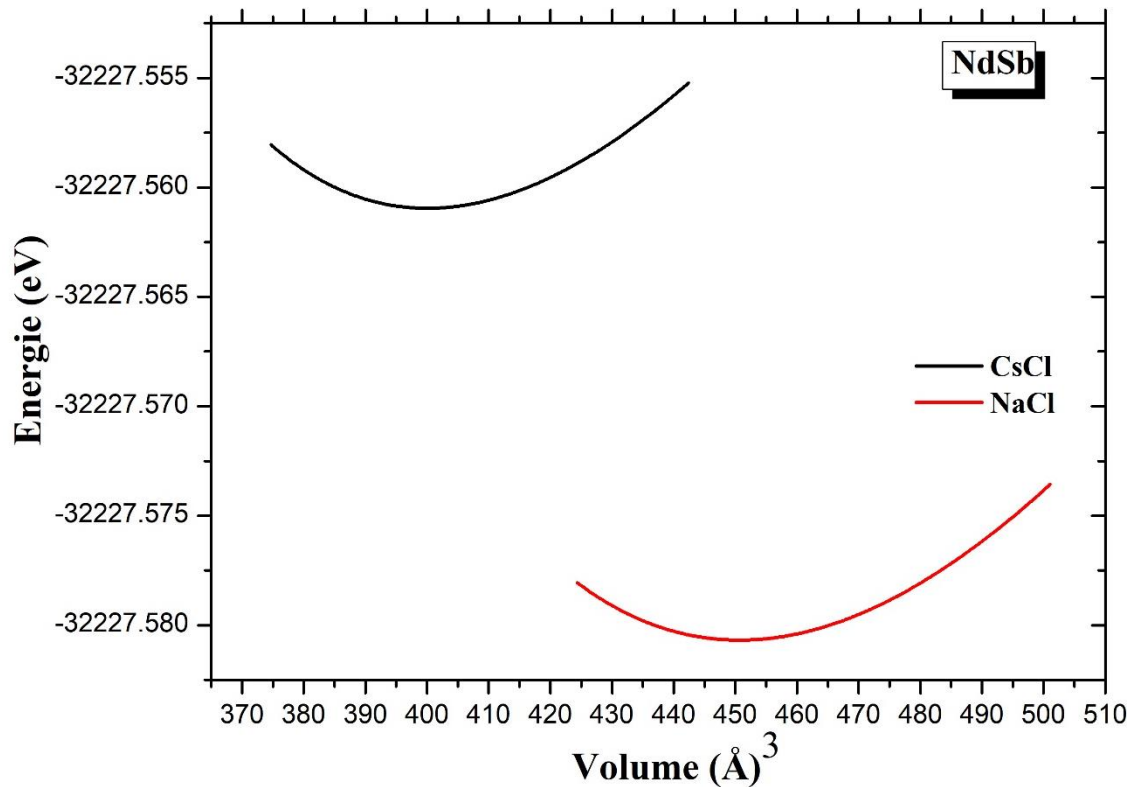


Figure IV. 9 La variation de l'énergie en fonction de volume du NdSb dans la structures B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).

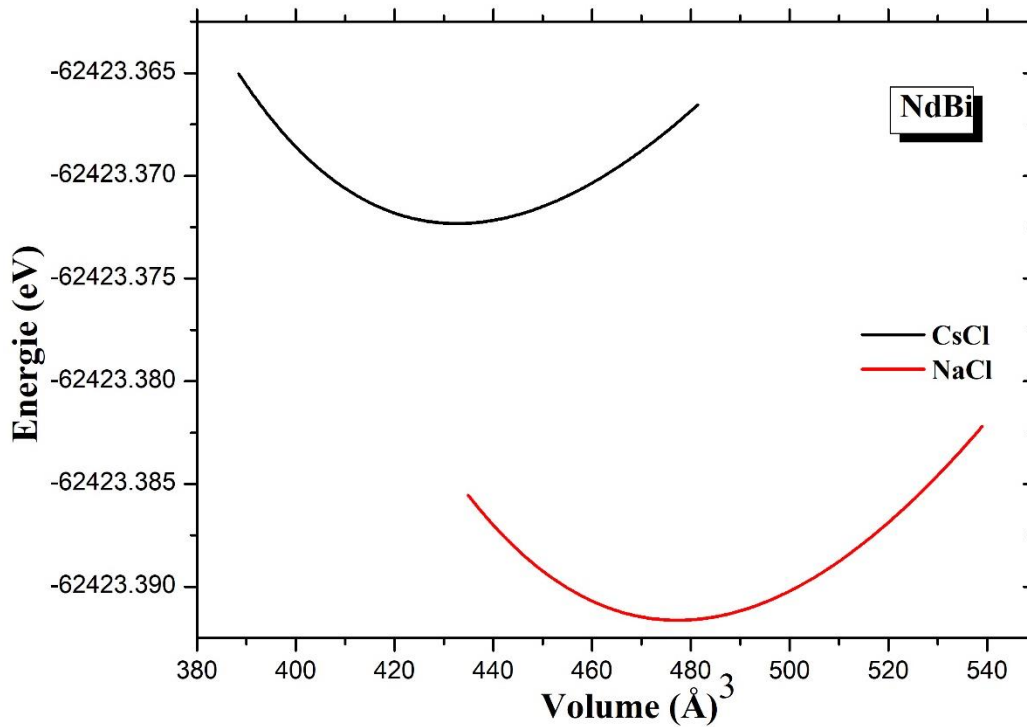


Figure IV. 10 La variation de l'énergie en fonction de volume du NdBi dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).

On conclut d'après les Figures (IV.6, IV.7, IV.8, IV.9 et IV.10) que :

- La valeur de l'énergie la plus faible correspond à la structure B1 (NaCl) pour tous les cinq composés NdX.
- Les NdX se cristallisent dans la structure NaCl ce qui correspond avec la littérature.

Les paramètres de réseau d'équilibre $a(\text{Å})$, le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), des NdX calculées dans les deux formes NaCl et CsCl sont reportées dans les Tableaux (IV.3 et IV.4) et pour la comparaison nous avons importé les valeurs théoriques et expérimentales dans les mêmes Tableaux.

Tableau IV. 3 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de NdX (X=N et P) dans les deux différentes structures B1 et B2.

	La phase		a (Å)	B (GPa)	B'
NdN	B1	Nos calculs	5.1012	123.8249	4.0051
		Théo	5.026 [47]	110 [47]	-
			5.24 [48]	140 [48]	-
			5.123 [49]	-	-
		Exp	5.123 [50]		
			5.131 [51]	-	-
	B2	Nos calculs	3.061	127.16	4.216
		theo	3.010 [47]	123 [47]	
NdP	B1	Nos calculs	5.88	66.87	3.5044
		Théo	5.826[49]	-	-
		Exp	5.838 [51]	-	-
	B2	Nos calculs	3.535	66.32	4.14

Tableau IV. 4 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de NdX (X= As, Sb et Bi) dans les deux différentes structures B1et B2

	La phase		a (Å)	B (GPa)	B'
NdAs	B1	Nos calculs	6.0463	61.51	3.99
		Théo	5.8045 [14]	73.64[14]	4.61 [14]
			5.8048 [14]	74.05 [14]	4.73 [14]
			5.958 [49]	-	-
		Exp	5.97 [51]	-	-
			5.95 [6]	83.9 [6]	-
			5.97 [7]		4.3 [7]
	B2	Nos calculs	3.65	56.24	4.13
NdSb	B1	Nos calculs	6.44	44.88	4.55
		Théo	6.2156 [14]	46.56 [14]	3.84 [14]
			6.2257 [14]	48.58 [14]	5.20 [14]
			6.22 [13]	54.7 [13]	4.2 [13]
			6.31 [49]	-	-
		Exp	6.322 [51]	-	-
			6.32 [6]	-	-
	B2	Nos calculs	3.89	46.13	5.32
NdBi	B1	Nos calculs	6.56	41.41	3.37
		Théo	6.41 [49]	-	-
		Exp	6.424 [51]	-	-
	B2	Nos calculs	4.0002	38.02	4.95

Des Tableaux on constat que :

- L'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre lors du changement de l'atome X=N ,P, As, Sb et Bi dans les deux forme NaCl et CsCl, cela est relié à l'augmentation du nombre atomique $Z_N = 7$, $Z_P = 15$, $Z_{AS} = 33$, $Z_{Sb} = 51$ et $Z_{Bi} = 83$ (voir figue (IV.11))
- Le module de compressibilité B des NdX (X=N, P, As, Sb, Bi) diminue avec la diminution du nombre atomique ZX ($Z_N < Z_P < Z_{AS} < Z_{Sb} < Z_{Bi}$). Dans les deux formes NaCl et CsCl.
- Le paramètre de réseau augmente avec l'augmentation de ZX ce qui est opposé à la remarque faite pour B et cela est normale puisque la variation entre (V0) et (B) est proportionnel au volume de la maille élémentaire (V0) [46].
- Nos résultats sont en bon accord avec le travail théorique et l'expérimental pour tous les composants NdX dans la structure NaCl. Et malheureusement, il existe qu'un seul calcul fait par Hao et al.[47] qui a étudié le NdN dans la forme B2. Donc il était difficile de faire une comparaison ainsi une vérification des paramètres d'équilibre des NdP, NdAs, NdSb et NdBi dans le forme CsCl.

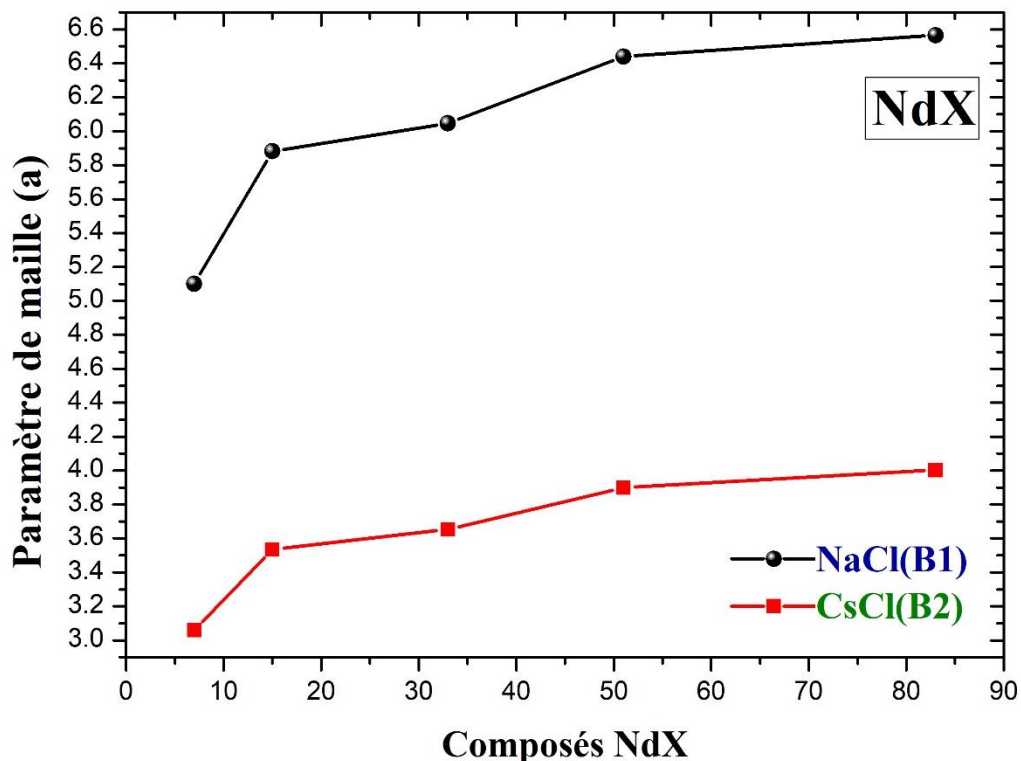


Figure IV. 11 Le paramètre de maille en fonction du nombre atomique Z des composés magnétiques NdX ($X= N, P, As, Sb$ et Bi) dans les deux phases $B 1$ et $B 2$.

IV.4 transformation structurales à des pressions différentes:

IV.4.1 Rappel sur les propriétés thermodynamiques :

Dans le domaine des sciences des matériaux, la pression modifie de façon très importante la structure cristalline des solides. Ce paramètre peut induire des variations structurales sans augmenter l'agitation thermique et présente donc des avantages par rapport aux paramètres température et composition. L'effet direct de la pression est de réduire (compression) ou augmenter (dilatation ou tension) le volume par changement des distances inter atomiques, variations angulaires, rotation de polyèdres et/ou apparition de nouvelles transitions de phases. Ces transitions s'accompagnent souvent d'une augmentation de la coordinence, de changements de la nature de la liaison chimique et même de l'énergie interne et donc modifications des paramètres d'équilibre. Bien évidemment, les propriétés physiques du matériau dépendent de la structure cristalline [52].

L'existence d'un état d'équilibre dans un matériau impose une liaison implicite appelée équation fondamentale entre un certain nombre de variables judicieusement choisies caractéristiques de l'état du matériau [53].

Le comportement de l'enthalpie libre (l'énergie de Gibbs) G en fonction de la pression pour une transition du premier ordre nous permet de déterminer la pression de transition de phase [53]. L'enthalpie libre est définie par la relation:

$$H = E + PV \quad (IV-4)$$

Où E : L'énergie fondamentale correspondante au volume d'équilibre .

P : La pression

V : Le volume d'équilibre de la structure optimisée.

La variation d'enthalpie (ΔH) correspond à l'énergie absorbée ou dégagée lors d'une réaction à une pression et une température constantes. Cette énergie porte également le nom de « chaleur de réaction ».

Pour calculer la variation d'enthalpie, il faut faire la différence entre l'enthalpie des produits et celle des réactifs, ce qui se traduit par la formule suivante :

$$\Delta H = (E_{\text{NaCl}} + PV_{\text{NaCl}}) - (E_{\text{CsCl}} + PV_{\text{CsCl}}) \quad \text{(IV-5)}$$

Dans ce travail, nous avons calculé la variation d'enthalpie en fonction de la pression dans le but de calculer la pression exacte de transition entre la structure NaCl et CsCl des composés NdX (N, P, As, Sb et Bi), dans les figure (IV.12, IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16).

IV.4.2 Etude de la pression de transition des composés

NdX:

A une certaine pression, les matériaux subissent une transition de phase structurale associée à un changement soudain dans l'arrangement des atomes. Les atomes sont réarrangés dans de nouvelles positions conduisant à une nouvelle structure. Cette pression varie d'un matériau à un autre.

Après l'utilisation de l'approximation GGA nous avons étudié le changement d'enthalpie des composés NdX dans les deux phases B1 et B2 en fonction de la pression. Le changement de phase de B1 à B2 est montré dans les figures (IV.12, IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16) pour NdN, NdP, NdAs, NdSb et NdBi, respectivement. Et aussi les résultats sont regroupés dans le Tableau (IV.5).

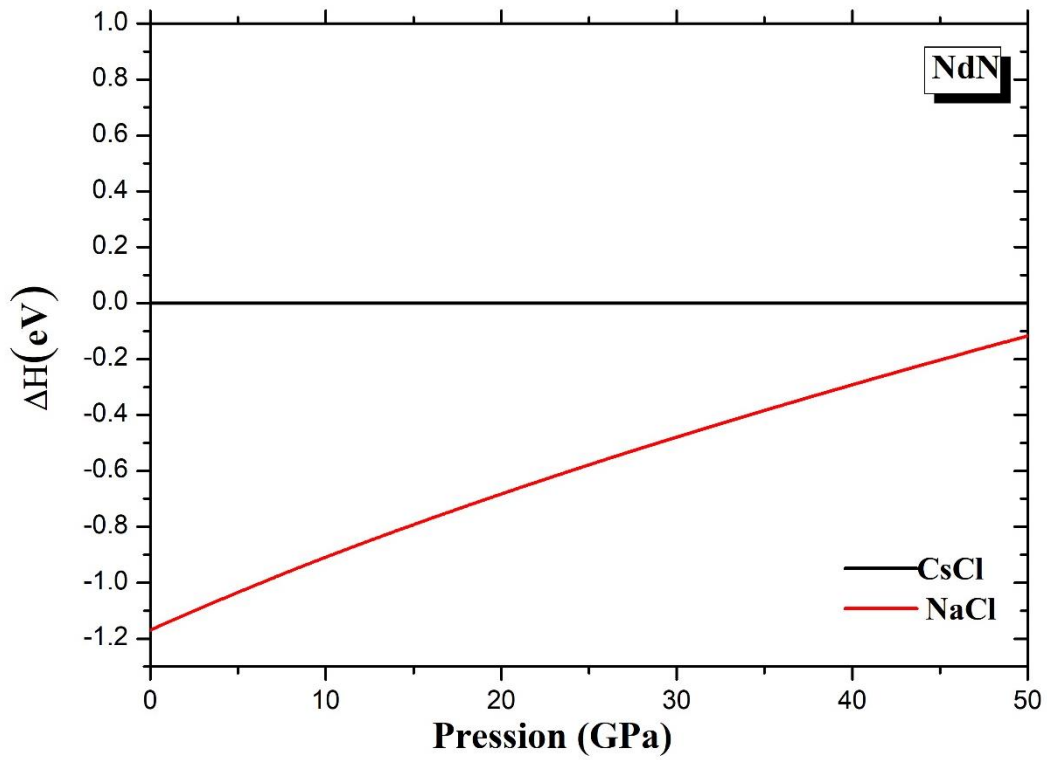


Figure IV. 12 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du NdN dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

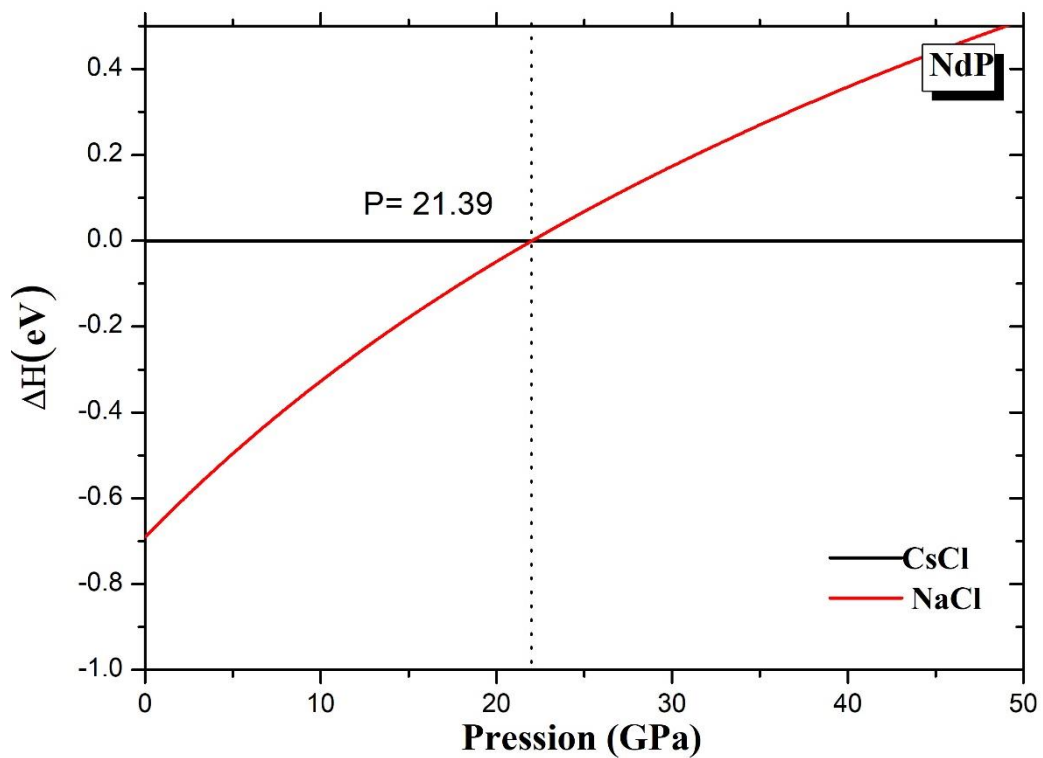


Figure IV. 13 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du NdP dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

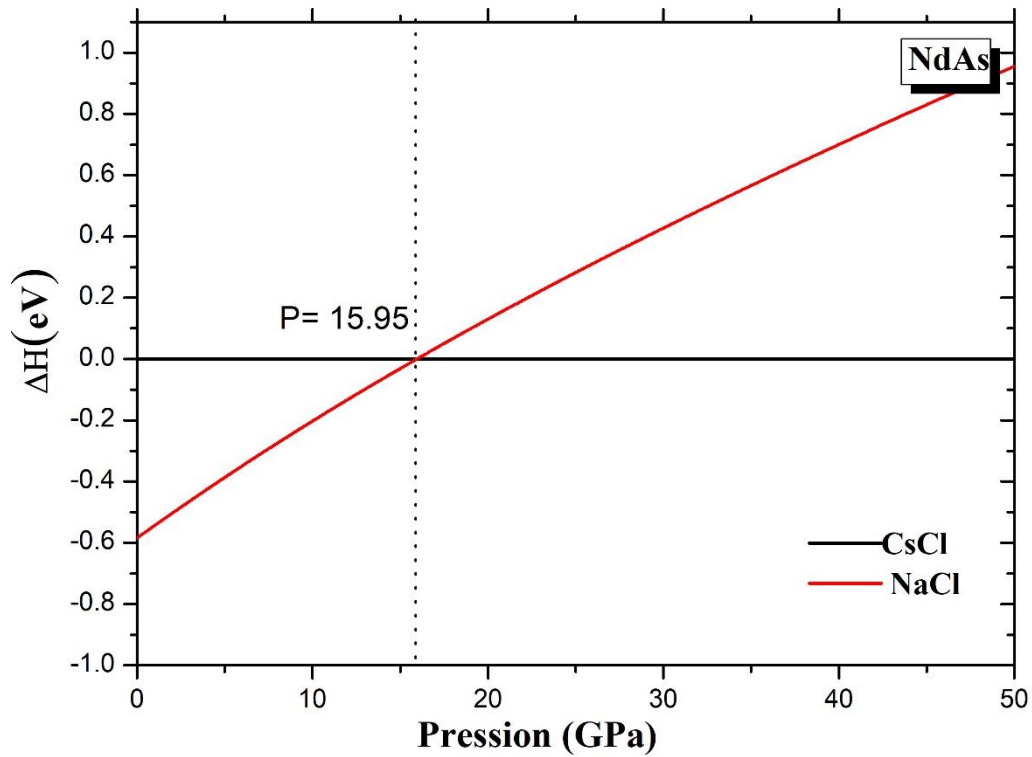


Figure IV. 14 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du NdAs dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

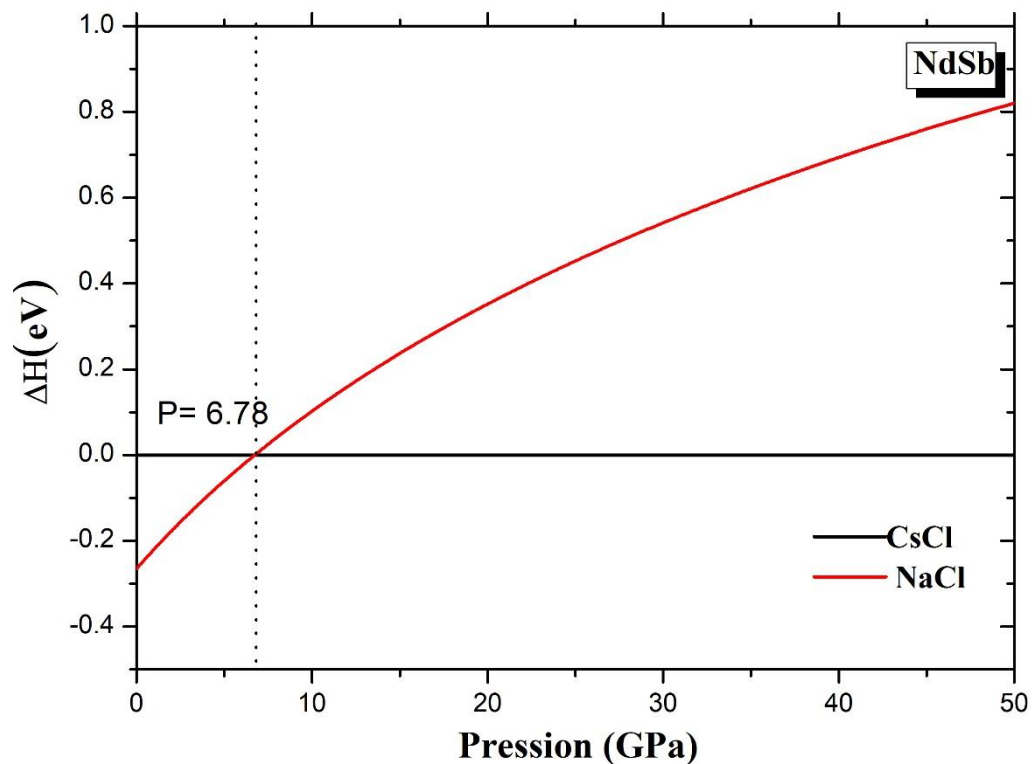


Figure IV. 15 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du NdSb dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

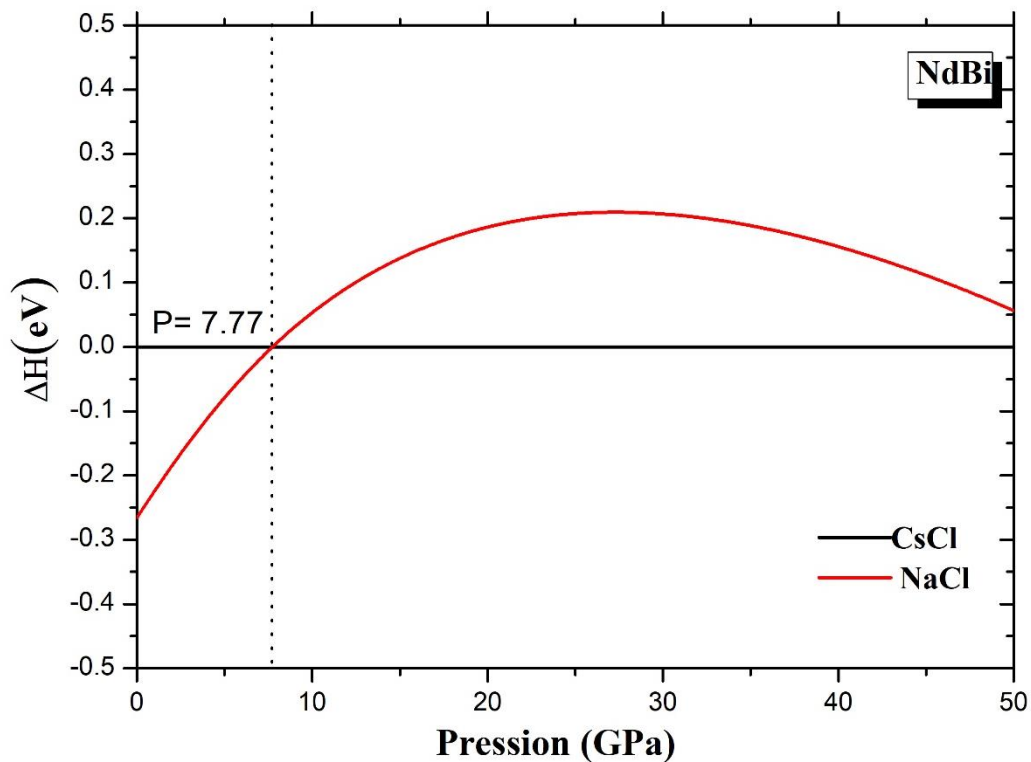


Figure IV. 16 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du NdBi dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

On constat que d'après la figure IV.12 qui correspond au composant NdN que la transition de phase de la structure NaCl vers CsCl se fait à une pression de 53 GPa ce qui correspond au travail fait par Hao *et al.* [47] qui ont trouvés une valeurs de 52.7 GPa.

Des figure (IV.12, IV.13 et IV.14), il est visible que NdP, NdAs, NdSb et NdBi se transitent de la forme NaCl vers CsCl à des pressions égales à 21.39 GPa, 15.95 GPa , 6.78 GPa et 7.77 GPa respectivement. (Voir Tableau IV.5).

On remarque aussi que la pression de transition diminue avec l'augmentation du nombre atome Z_x .

A cause de l'absence des données expérimentales et théorique, il était impossible de faire une comparaison pour les quatre composant NdP, NdAs, NdSb et NdBi.

Tableau IV. 5 Les valeurs de la pression de transition (PT) calculées par la méthode de l'enthalpie en utilisant la GGA.

	NdN	NdP	NdAs	NdSb	NdBi
PT(GPa)	53	21.39	15.95	6.77	7.77
	52.7 [47]	-	-	-	-

IV.5. Les propriétés magnétiques des NdX (N, P, As, Sb et Bi):

IV.5.1. Rappel de magnétisme:

En physique, le moment magnétique est une grandeur vectorielle qui permet de caractériser l'intensité d'une source magnétique. Cette source peut être un courant électrique, ou bien un objet aimanté. L'aimantation est la distribution spatiale du moment magnétique.

D'après la mécanique quantique, l'origine du magnétisme dans la matière est due au mouvement orbitalaire des électrons autour du noyau, ce mouvement circulaire est associé à un moment cinétique orbitalaire L et un moment magnétique dipolaire m_o et mouvement de l'électron autour de lui-même crée un moment cinétique de spin S et un moment dipolaire magnétique de spin m_s .

Le moment magnétique totale est donné par :

$$\vec{m} = \vec{m}_o + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S}$$

Avec :

\vec{m}_o : le moment magnétique orbitale

\vec{m}_s : le moment magnétique de spin

III.5.2. Les Propriétés magnétique des NdX (X=N, P, As, Sb et Bi) :

Nous avons calculé le moment magnétique totale ainsi que ceux des atomes Nd, N, P, As, Sb et Bi et les comparés avec les résultats disponibles théoriques et expérimentaux.

Le tableau montre les moments magnétiques (m_0) calculées par l'approximation GGA pour les NdX (X=N, P, As, Sb et Bi)

Tableau IV. 6 Moment atomique (m_0) et moments magnétiques totaux (M_{tot}) des composés NdX (X = N, P, As Sb, et Bi) calculé par l'approximation GGA.

<i>Les composéee</i>	<i>Methods</i>	m_0 (Nd) (μ /atome)	m_0 (X) (μ /atome)	m_0 totale (μ 0/atome)
<i>NdN</i>	<i>Nos calculs</i>	2.9934	-0.1532	2.998
<i>NdP</i>	<i>Nos calculs</i>	3.005	-0.006	3.001
	<i>[11]</i>	-	-	2.2
<i>NdAs</i>	<i>Nos calculs</i>	3.065	-0.111	3.002
	<i>[11]</i>	-	-	2.3
	<i>[14] LSDA</i>	-	-	3.00
	<i>[14] LSDA+U</i>	-	-	3.32
	<i>[11]Exp</i>	-	-	3.70
<i>NdSb</i>	<i>Nos calculs</i>	3.184	-0.102	3.02
	<i>[11]</i>	-	-	2.7
	<i>[14] LSDA</i>	-	-	3.04
	<i>[14] LSDA+U</i>	-	-	3.52
	<i>[11]Exp</i>	-	-	3.74
<i>NdBi</i>	<i>Nos calculs</i>	3.232	-0.102	3.113

On note que le moment magnétique total des NdX (X=N, P, As, Sb et Bi) est égal à $\approx 3 \mu\text{B}$ ce qui correspond au travail effectué par Pawar *et al.* [14].

On constate aussi du Tableau (IV.6) que la contribution de l'atome Nd est beaucoup plus grande que celle de l'atome X au niveau de Fermi donc on conclut que l'atome X n'a aucun effet sur le moment magnétique total.

On remarque aussi que le moment magnétique total des NdX (X=N, P, As, Sb et Bi) dans la structure B1 croît avec l'augmentation des nombres atomiques Z_x ce qui est en bon accord avec le travail théorique. Un résultat équivalent aux données de Pawar *et al.* [14] et de Tsuchida *et al.* [11].

IV.6 Les Propriétés électroniques des NdX (X=N, P, As, Sb et Bi) :

IV.6. 1. Introduction :

Nous avons calculé les structures de bandes et les densités d'états pour le Spin-up et Spin-down des composés ErX ($X = N, P, As, Sb \text{ et } Bi$) le long de la ligne de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant deux approximations GGA et mBJ-GGA dans le but de comprendre le comportement et le caractère électronique des ErX , et vérifier si ces composés sont des métaux, des semi-conducteurs, des demi-métaux ou bien des semi-métaux.

La question qui se pose, est c'est quoi la différence entre ces caractères ? La réponse existe dans le calcul des énergies de gap (donc l'existence de la bande interdite).



Les métaux :

Dans les métaux (qui sont des conducteurs) les bandes de valence et de conduction sont chevauchées et donc l'absence de la bande interdite. Lorsque le passage entre la bande de valence et la bande de conduction est étroit, avec une densité d'états faible mais non nulle autour du niveau de Fermi, on dit qu'on est en présence d'un semi-métal. (voir figure IV.17).



Les Demi-métaux (half-metal) :

Il ne faut pas confondre les matériaux demi-métaux avec les matériaux semi-métaux. Les Demi-métaux sont des matériaux qui se comportent comme un conducteur électrique (un métal) suivant une direction de spin et comme un isolant électrique ou un semiconducteur dans la direction opposée de spin (voir figure IV.17). Les demi-métaux sont reconnus qu'ils ont des ferromagnétiques.



Les semi-métaux (semi-metal) :

Par contre, pour les semi-métaux sont des matériaux dont les états d'énergie inférieurs de la bande de conduction recouvrent très faiblement les états d'énergie supérieurs de la bande de valence suivant une direction de spin alors que dans l'autre direction ils se comportent comme un métal. (voir figure IV.17.)

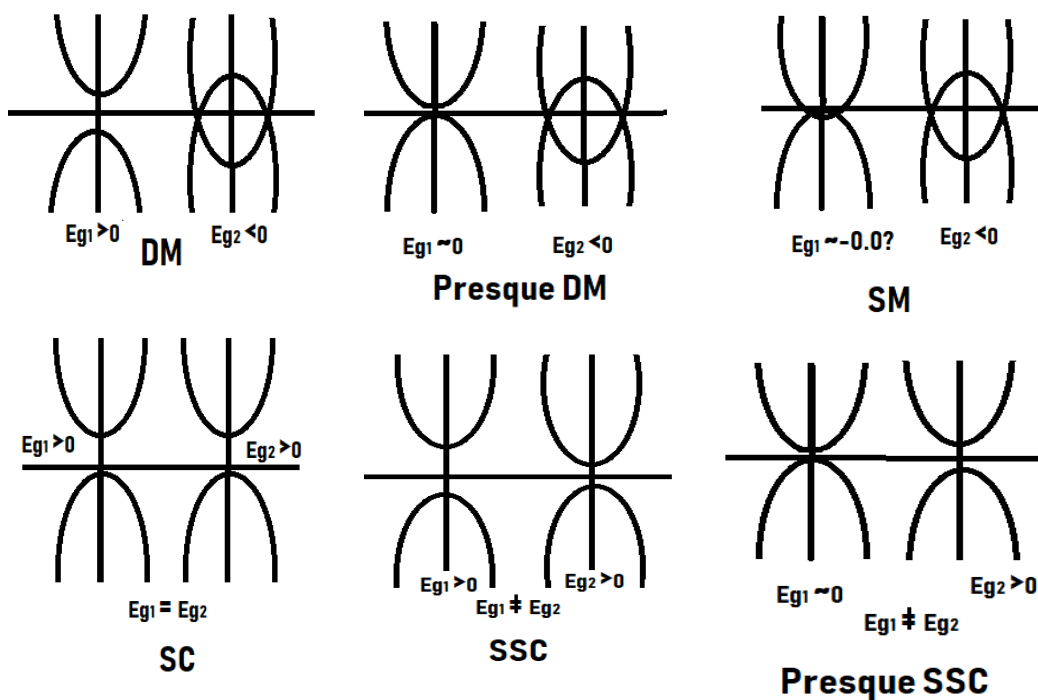


Figure IV. 17 La différence entre les caractères des matériaux.

IV.6.2. Structure de bande des NdX :

Après un calcul des propriétés structurales et magnétique nous avons aussi calculer les structure de bande des composés NdX(X=N,P,As,Sb,Bi) dans leurs phase plus stables NaCl et en utilisent les approximation GGA et mBJ-GGA.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de hautes symétries ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points.

Il n'existe aucune étude expérimentale faite sur la structure électronique des composés NdX et même les calculs théoriques sont limités. D'après notre connaissance, et Jusqu'à présent, il n'y a eu que trois calcul publiés sur les structure de bande des mononictides d'néodyme. Celui de Pawar et *al.* [14] qui ont prouvé que NdN a un caractère métallique et cela par l'utilisation de la LSDA. Un autre travail fait par Duan et *al.* [49] qui ont démontré que le NdN et le NdAs sont des semiconducteurs avec l'utilisation de l'approximation GW. Et finalement, un travail fait par Hao et *al.* [47] qui ont trouvé un résultat complètement différent des deux autres travaux théorique. Hao et *al.* ont utilisé la méthode LDA et ils ont trouvés que NdN a un caractère demi métallique.

Donc notre but par la suite est d'essai de mieux comprendre le comportement des NdX surtout qu'il y a des contradictions dans les données théoriques. Nos résultats sont illustrés dans les figures IV.18- IV.22. Et nos valeurs des gaps ainsi celles théoriques sont regroupées dans le Tableau (IV.7).

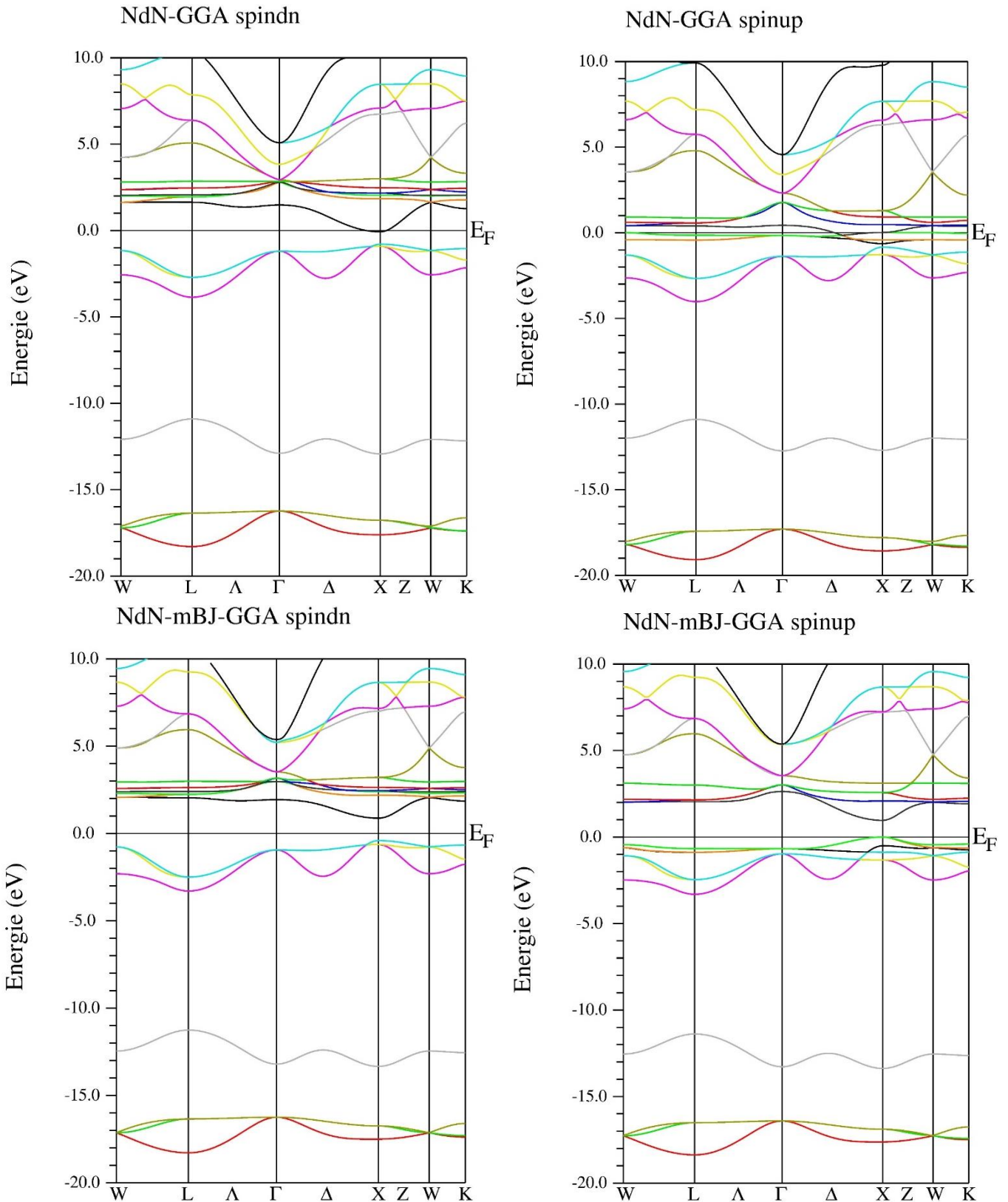


Figure IV. 18 Les Structure de bande de NdN dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn, spin up, mBJ GGA pour spin dn et spin up (d).

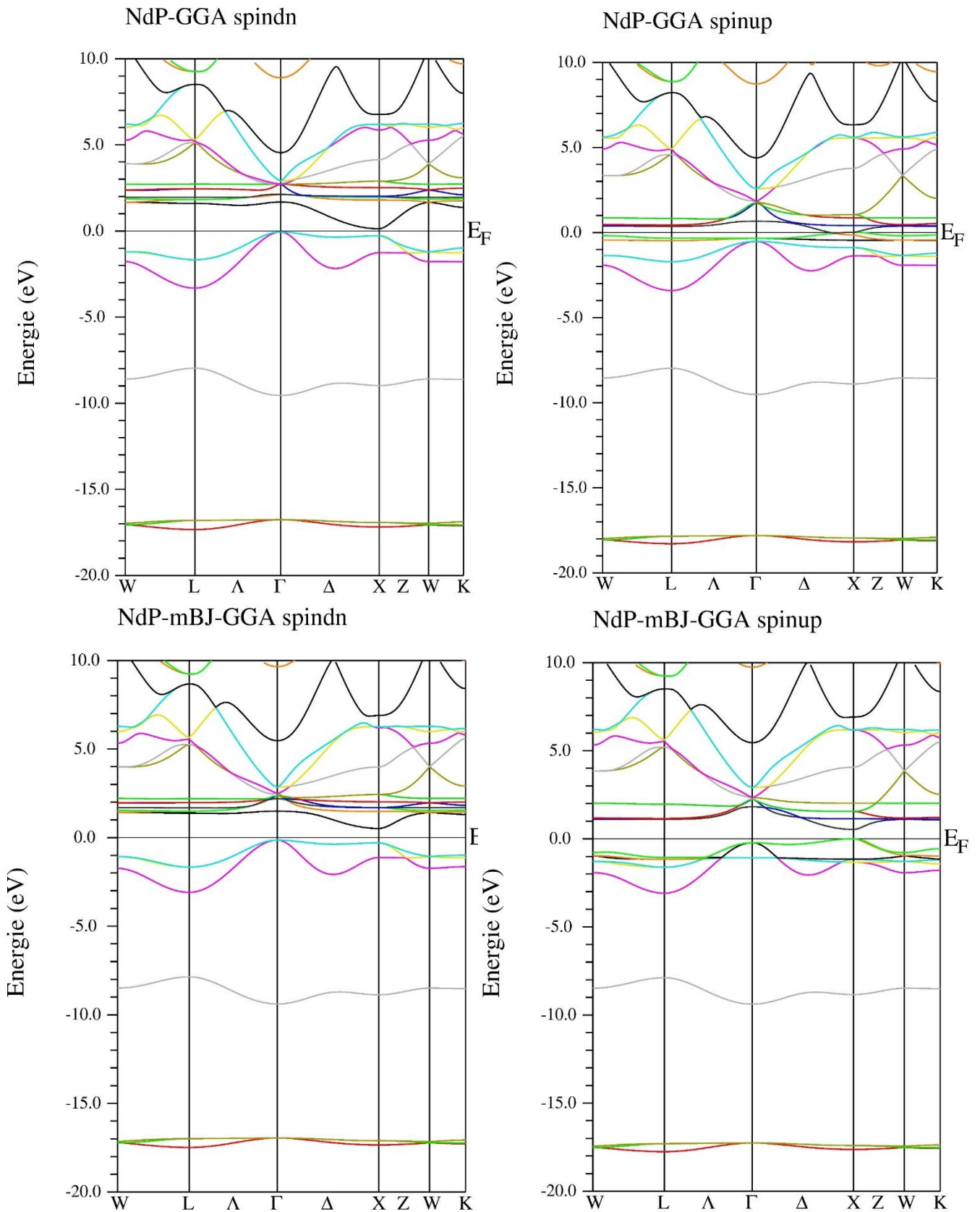


Figure IV. 19 Les Structure de bande de NdP dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn, spin up, mBJ GGA pour spin dn et spin up (d).

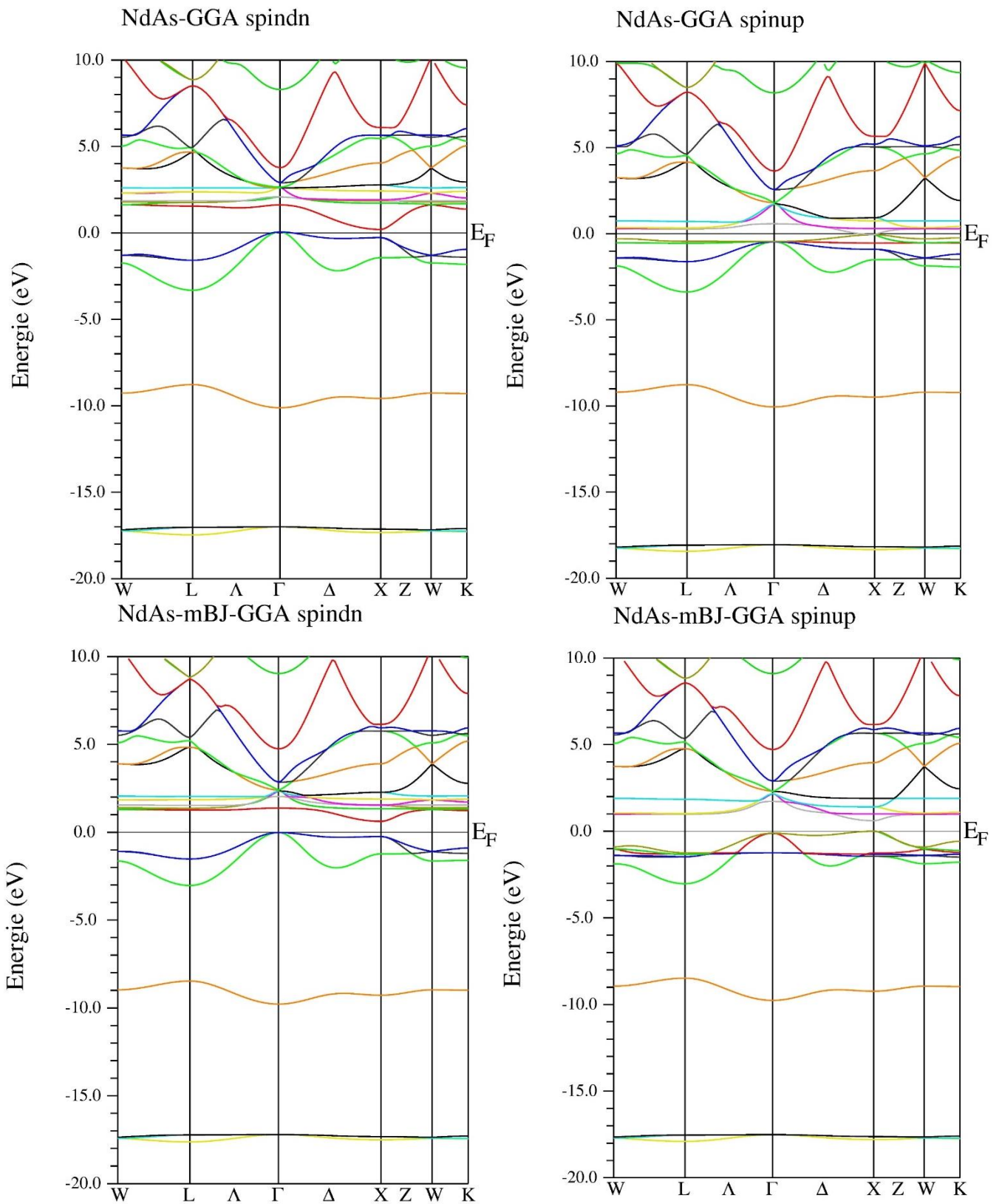


Figure IV. 20 Les Structure de bande de NdAs dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn, spin up, mBJ GGA pour spin dn et spin up (d).

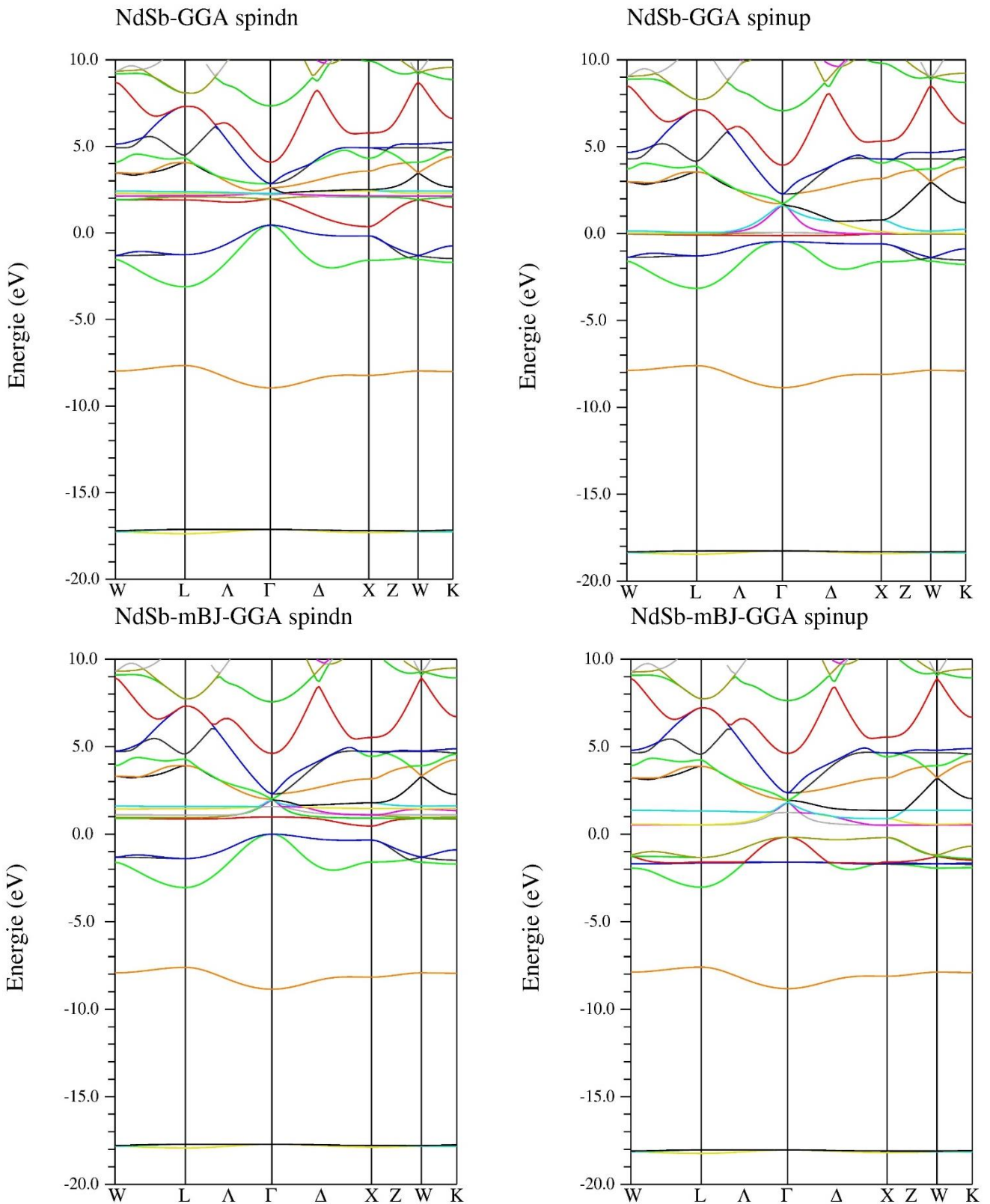


Figure IV. 21 Les Structure de bande de NdSb dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn, spin up, mBJ GGA pour spin dn et spin up (d).

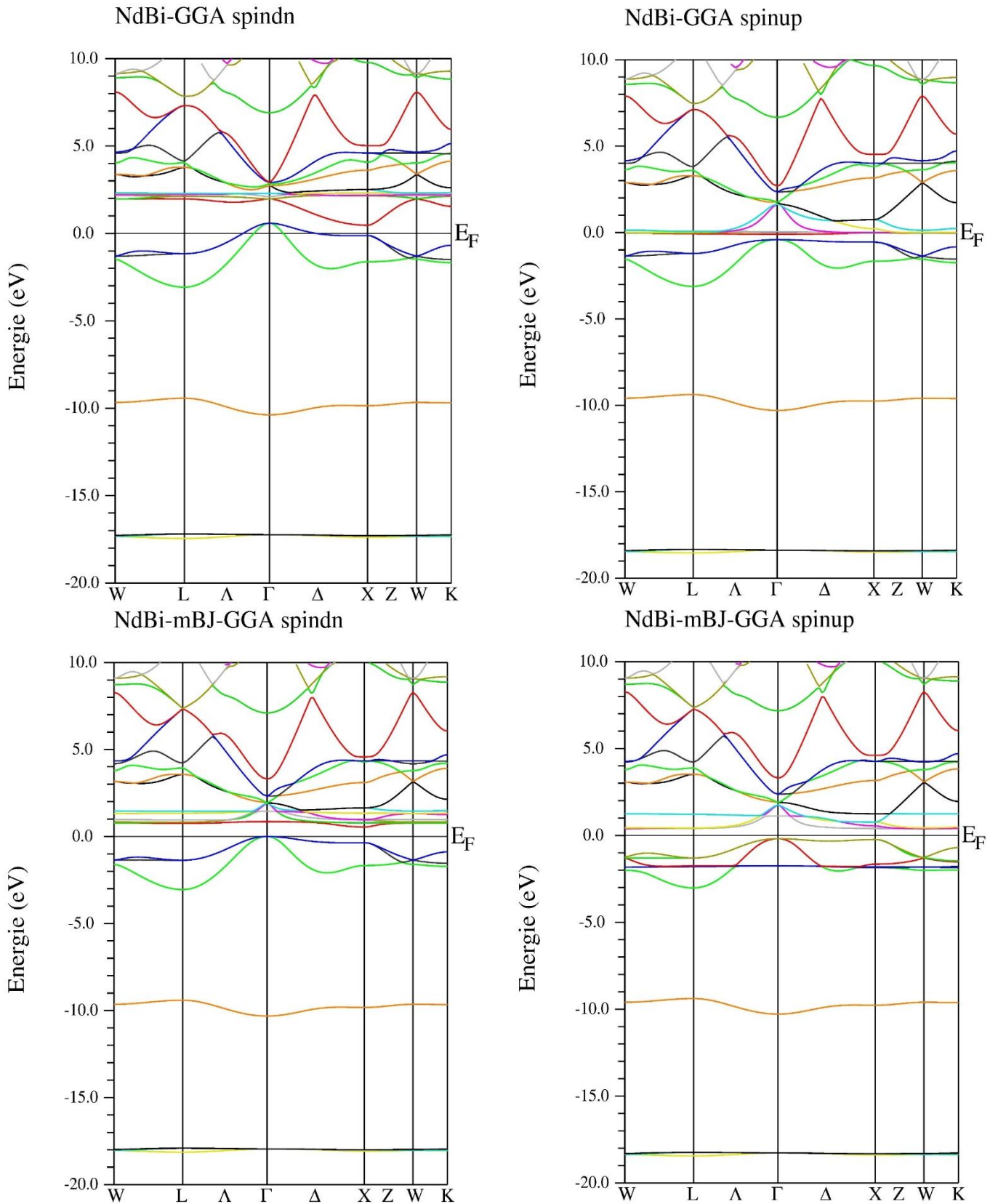


Figure IV. 22 Les Structure de bande de NdBi dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn, spin up, mBJ GGA pour spin dn et spin up (d).

Tableau IV. 7 Les valeurs des énergies de gap E_g (eV) et les caractères des matériaux NdX dans la structure NaCl en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M : métal ; SM : semi-métal ; DM : demi-métal et SC : semiconducteur).

		Méthode	E_g down (eV)	E_g up (eV)	Caractère
NdN	Nos calcul	GGA	1.12	-	DM
		mBJ-GGA	1.82	-	DM
	[14]	LSDA	-	-	M
	[54]	GW	0.8	0.8	SC
	[47]	LDA	1.1	-	DM
NdP	Nos calcul	GGA	0.18	-	Presque DM
		mBJ-GGA	0.66	-	DM
	[54]	LSDA	-	-	M
NdAs	Nos calcul	GGA	0.14	-	Presque DM
		mBJ-GGA	0.64	-	DM
	[54]	GW	1.04	1.04	SC
NdSb	Nos calcul	GGA	-0.085	-	SM
		mBJ-GGA	0.46	-	DM
	[54]	LSDA	-	-	M
NdBi	Nos calcul	GGA	-0.12	-	SM
		mBJ-GGA	0.54	-	DM

D'après les figures (IV.18, IV.17, IV.18, IV.19 et IV.22), et le Tableau (IV.7) on constat que :

- Le gap obtenu par l'approximation mBJ-GGA est plus grand par rapport à celui calculé par l'approximation GGA. Et cela est tout à fait normal puisque l'approximation mBJ-GGA corrige le gap.

- ✦ Les cinq composant NdX présente un caractère semi-conducteur ou bien presque semiconducteur suivant l'état de spin-dn en utilisant les deux approximations.
- ✦ La valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction sont situées au point Γ et X respectivement. Donc les NdX représentent un gap indirect Γ -X.
- ✦ Le NdN était trouvé demi-métal en utilisant l'approximation GGA avec un gap de $E_g^{\Gamma-X} = 1.12$ eV, ce qui est on bon accord avec le travail de Hao et *al.*[47] qui ont trouvé un gap de 1.1 eV. Ce qui est un résultat vraisemblable à celui obtenu par l'approximation mBJ-GGA, sauf avec un gap un peux plus large de valeur $E_g^{\Gamma-X} = 1.82$.
- ✦ NdP et NdAs ont un caractère presque demi-métallique avec l'utilisation de l'approximation GGA ($E_g^{\Gamma-X} = 0.18$ eV et $E_g^{\Gamma-X} = 0.14$ eV pour NdP et NdAs respectivement) et un caractère demi-métallique avec l'utilisation de la mBJ-GGA ($E_g^{\Gamma-X} = 0.66$ eV et $E_g^{\Gamma-X} = 0.64$ eV pour NdP et NdAs respectivement). En comparant avec le travail théorique [49], nos résultats sont complètement différents.
- ✦ puisque les bandes au niveau de Fermi des états de spin-up se chevauchent à peine ($E_g^{\Gamma-X} = -0.43$ eV, $E_g^{\Gamma-X} = -0.41$ eV et $E_g^{\Gamma-X} = -0.01$ eV pour NdP, NdAs et NdBi respectivement). En comparant avec le travail théorique [55] et [56], nos résultats sont complètement différents.
- ✦
 - ✦ NdSb et NdBi ont un caractère semi-métallique en utilisant l'approximation GGA puisque les bandes au niveau de Fermi des états de spin-dn se chevauchent à peine ($E_g^{\Gamma-X} = -0.085$ eV et $E_g^{\Gamma-X} = -0.12$ eV pour NdSb et NdBi respectivement). Tandis que par l'utilisation de mBJ-GGA, le NdSb et le NdBi étaient trouvés des demi-métal avec des gaps de $E_g^{\Gamma-X} = 0.46$ eV et $E_g^{\Gamma-X} = 0.54$ eV pour NdSb et NdBi respectivement.

Conclusion générale

Notre travail constitue une contribution à la caractérisation de cinq composés binaires NdN, NdP, NdAs, NdSb et NdBi.

A cet effet, cette étude est une investigation théorique basée sur des calculs *ab-initio* des matériaux binaires de la famille Nd-X à base des élément du groupe pnictogene (X=N, P, As, Sb et Bi), dans l'approximations GGA-PBEsol dans les deux structures NaCl et la structure CsCl.

Notre démarche a été guidée par un objectif. Le premier se résume dans la détermination des différentes propriétés physiques des composés NdX. Nous avons commencé par l'étude de la stabilité de phase magnétique ainsi les propriétés structurales en calculant le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. Ensuite, nous nous sommes attaqués à l'étude de l'effet de pression sur les NdX ainsi l'étude des propriétés magnétiques et finalement nous avons calculées les propriétés électroniques en traçant les schémas de bandes. On a choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et On a utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées et à potentiel total (APW+lo) pour étudier les propriétés structurales et électroniques des NdX.

Après un calcul des propriétés structurales et magnétiques en a conclu que :

- ✦ La structure le plus stable dans toute les composées NdX (X=N, P, As Sb et Bi) est la phase B1(NaCl).
- ✦ Nos résultats sont on bon accord avec les études expérimentale et théorie. Ce qui reflète que L'approximation GGA-PBEsol donne des valeurs de paramètres d'équilibre plus ou moins proches à l'expérimentale pour les cinq composés.

- Les modules de compressibilité prouvent que NdN est le moins compressible tandis que NdBi est le plus compressible.
- Le changement de structure de NaCl vers CsCl était observé à une pression de transition égales à 53 GPa, 21.39 GPa, 15.95 GPa, 6.77 GPa et 7.77 GPa pour les structures NdN, NdP, NdAs, NdSb et NdBi respectivement.
- Le moment magnétique était trouvé $\approx 3 \mu\text{B}$ ce qui est en bon accord avec les données théoriques.

Dans la deuxième partie de ce travail, on a utilisé deux approximations (La première est la GGA et la deuxième une combinaison entre la GGA et la mBJ). Nous avons effectué un calcul des propriétés électroniques tel que les structures de bande des matériaux NdX (X =N, P, As, Sb et Bi) dans la phase NaCl. Et on a obtenu ce qui suit:

- Les valeurs de gap calculés par la méthode GGA sont trouvées sous estimées par rapport à les valeurs calculées par la mBJ-GGA. Et c'est tout à fait normal puisque la mBJ-GGA corrige la valeur du gap.
- En utilisant la GGA et mBJ-GGA, nos calculs ont montrés que tous les matériaux NdX présente un caractère semi-conducteur suivant l'état de spin-dn.
- Le NdN est un demi-métal en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA avec un gap de $E_g^{\Gamma-X} = 1.12 \text{ eV}$ et $E_g^{\Gamma-X} = 1.82 \text{ eV}$, ce qui est en bon accord avec le travail théorique.
- Le NdP et NdAs ont un caractère presque demi-métallique avec l'utilisation de GGA puisque le gap trouvé pour l'état de spin-dn est presque nulle et un caractère demi-métallique avec l'utilisation de la mBJ-GGA.
 - NdSb et NdBi ont été trouvés des semi-métaux en utilisant la GGA. Par l'utilisation de la mBJ-GGA, ces deux derniers étaient trouvés presque des demi-métaux.

Enfin, nous espérons que ce travail constitue une contribution modérée à la littérature. Il sera intéressant dans le future de faire un calcul sur la transition de phase vers la structure tetragonal a face centrée autre calculé pour les NdX.

Bibliographies

1. D.M. Hoat, e.a., *Optik* 161 (2018) 335–341.
2. Pandit, P., et al., *Structural and electronic properties of Er-monopnictides under high pressure*. *Physica B: Condensed Matter*, 2010. **405**(9): p. 2245-2250.
3. Pagare, G., et al., *Structural properties of some semiconducting LnAs compounds at high pressure*. *physica status solidi (b)*, 2004. **241**(14): p. 3193-3197.
4. Khalid, S., A. Sharan, and A. Janotti, *Hybrid functional calculations of electronic structure and carrier densities in rare-earth monopnictides*. *Physical Review B*, 2020. **101**(12): p. 125105.
5. Buschow, K., *Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals*. *Reports on Progress in Physics*, 1977. **40**(10): p. 1179.
6. Shekar, N. and P.C. Sahu, *Pressure induced structural behaviour in f-electron based AB, AB₂ and AB₃ intermetallics*. *Journal of materials science*, 2006. **41**(11): p. 3207-3228.
7. Shirotani, I., et al., *Pressure-induced phase transitions in lanthanide monoantimonides with a NaCl-type structure*. *Physical Review B*, 2001. **64**(13): p. 132101.
8. Shirotani, I., et al., *Phase transitions of LnAs (Ln= Pr, Nd, Sm, Gd, Dy and Ho) with NaCl-type structure at high pressures*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001. **13**(9): p. 1939.
9. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. *Physical Review B*, 1991. **43**(8): p. 6388-6392.
10. Yaduvanshi, N., F. Shareef M, and S. Singh, *An analysis of pressure-induced phase transition and elastic properties of neodymium monopnictides*. *Phase Transitions*, 2015. **88**(11): p. 1086-1097.

11. Tsuchida, T., Y. Nakamura, and T. Kaneko, *Magnetic Properties of Neodymium Compounds with Va Elements*. Journal of the Physical Society of Japan, 1969. **26**(2): p. 284-286.
12. De, M. and S. De, *Electronic structure and optical properties of neodymium monopnictides*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1999. **60**(3): p. 337-346.
13. Singh, S., *Study of structural and electronic properties of NdSb employing local spin density approximation and Hubbard correction*. Indian Journal of Physics, 2014. **88**(5): p. 501-504.
14. Pawar, H., et al. *Structural and electronic properties of NdX (X= As and Sb) monopnictides*. in *AIP Conference Proceedings*. 2018. AIP Publishing LLC.
15. Champagne, K., *Cadre de référence sur l'exploitation des terres rares au Québec selon le développement durable*, 2014, Université de Sherbrooke.
16. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.
17. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
18. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
19. Thomas, L.H., *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1927. **23**(05): p. 542-548.
20. Fermi, E., *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*. Zeitschrift für Physik, 1928. **48**(1-2): p. 73-79.
21. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
22. Wigner, E., *On the Interaction of Electrons in Metals*. Physical Review, 1934. **46**(11): p. 1002-1011.
23. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Physical Review Letters, 1980. **45**(7): p. 566-569.
24. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Physical Review B, 1981. **23**(10): p. 5048-5079.
25. Hedin, L. and B.I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potentials*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1971. **4**(14): p. 2064.
26. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244-13249.
27. Perdew, J.P., et al., *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Physical Review B, 1992. **46**(11): p. 6671-6687.
28. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
29. Perdew, J.P. and W. Yue, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. Physical Review B, 1986. **33**(12): p. 8800-8802.
30. Perdew, J., *Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992*. Phys. Rev. B, 1991. **46**: p. 6671.
31. Tran, F. and P. Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*. Physical Review Letters, 2009. **102**(22): p. 226401.
32. Becke, A.D. and M.R. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*. Physical Review A, 1989. **39**(8): p. 3761-3767.
33. Slater, J., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
34. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060-3083.
35. Koelling, D. and G. Arbman, *Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1975. **5**(11): p. 2041.

36. Takeda, T. and J. Kubler, *Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. **9**(4): p. 661.
37. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D.J. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid State Communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
38. Madsen, G.K.H., et al., *Efficient linearization of the augmented plane-wave method*. Physical Review B, 2001. **64**(19): p. 195134.
39. Hamann, D.R., *Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials*. Physical Review Letters, 1979. **42**(10): p. 662-665.
40. Blaha, P. and K. Schwarz, *Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations*. International Journal of Quantum Chemistry, 1983. **23**(4): p. 1535-1552.
41. WIEN, A., *Improving the efficiency of FP-LAPW calculations*. M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz.
42. Blaha, P., et al., *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*2012: Vienna University of Technology, Austria.
43. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*, 2006, AIP.
44. Perdew, J.P., et al., *Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces*. Physical Review Letters, 2008. **100**(13): p. 136406.
45. Perdew, J.P., et al., *Erratum: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008)]*. Physical Review Letters, 2009. **102**(3): p. 039902.
46. Murnaghan, F.D., *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
47. Hao, A., et al., *First-principles investigations on physical properties of NdN under high pressure*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2013. **74**(10): p. 1504-1508.
48. Larson, P., et al., *Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+ U approach: importance of allowing 4 f orbitals to break the cubic crystal symmetry*. Physical Review B, 2007. **75**(4): p. 045114.
49. Duan, C.-G., et al., *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth monopnictides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(31): p. 315220.
50. Olcese, G.L., *Interconfiguration fluctuation of cerium in CeN as a function of temperature and pressure*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. **9**(3): p. 569.
51. Westrum, E., *Thermodynamic and Magnetic Properties of the Rare-Earth Chalcogenides*. Progress in the Science and Technology of the Rare Earths, 1964. **1**: p. 310.
52. Laslo, A.-I., *Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et métalloïdes*, 2013, Grenoble.
53. Bordé, C., J.-F. Bach, and J.-M. Bony, *APPENDICE 2. Liste des éléments chimiques*, in *Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux*2021, EDP Sciences. p. 391-394.
54. Duan, C.-G., et al., *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth monopnictides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(31): p. 315220.
55. Horne, M., et al., *The electronic structure of europium chalcogenides and pnictides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(28): p. 5061.
56. Johannes, M. and W. Pickett, *Magnetic coupling between nonmagnetic ions: Eu 3+ in EuN and EuP*. Physical Review B, 2005. **72**(19): p. 195116.