

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 sciences de la matière



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

Études de la pression de transition et des propriétés magnétique des composes
CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) avec investigation d'un calcul du premier principe.

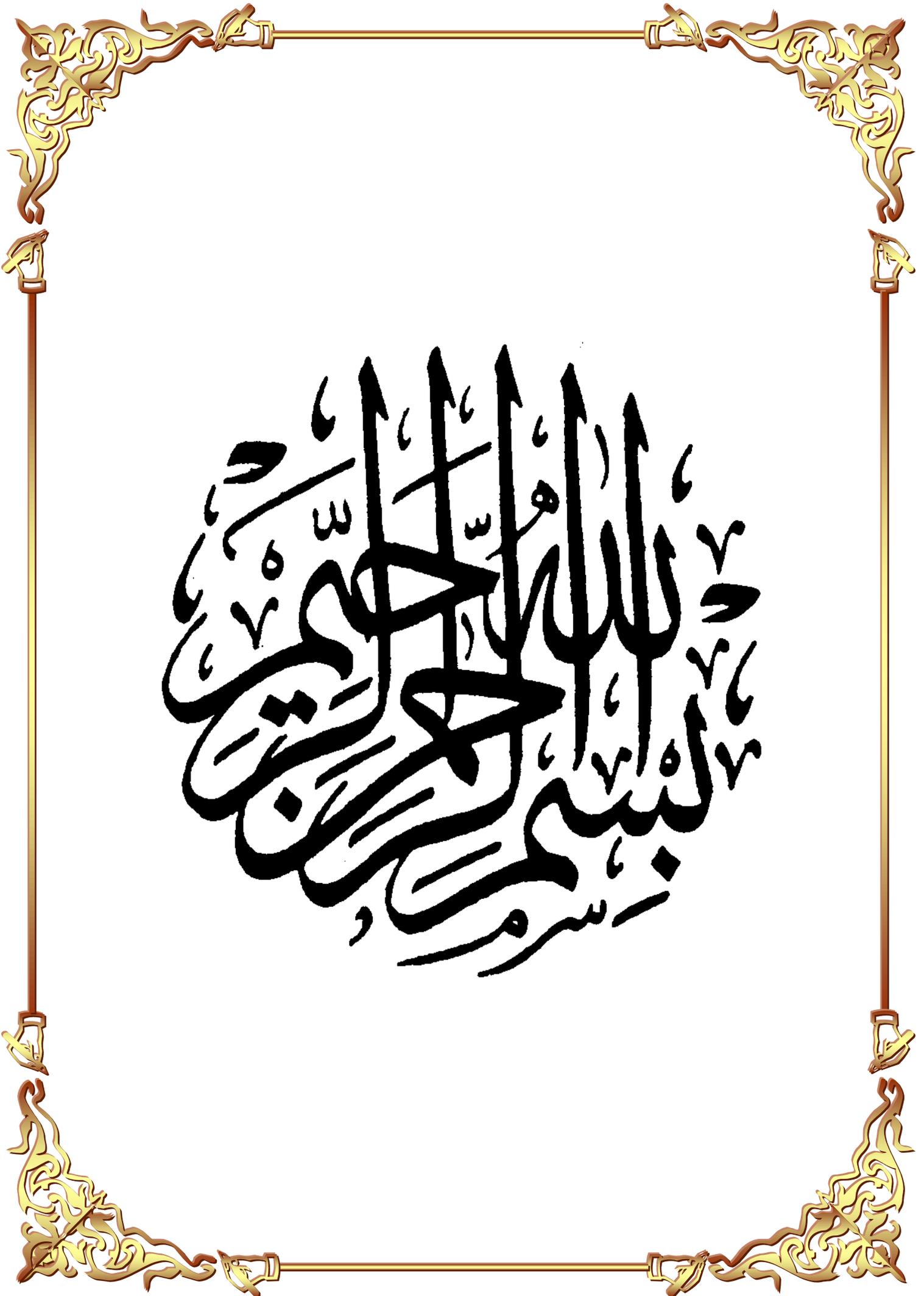
Présenté Par :
Sellak Sarra

Devant le jury composé de :

Dr Nebatti Chergui Abdelkader	M C A	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Président.
Dr. Fekih Zakia	M C B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examinatrice.
Dr. Belkadi Amina	M C B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrante.
Dr. Bensafa Khaled Imad	M C B	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Invité.

Année Universitaire 2020/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



REMERCIEMENT

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail, L'Hamdou Li «

ALLAH ».

Mes remerciements s'adressent à mon encadrante, Co-responsable de ce Master, l'enseignante Belkadi Amina et lui énoncer ma gratitude, pour son soutien, son aide utile, ses indications réalistes et sa vision précise qui m'ont beaucoup aidé à réaliser ce mémoire.

Je tiens à exprimer également ma gratitude au Dr. Nebatti Chergui Abdelskader qui a accepté de présider ce jury. Je voudrais remercier le Dr. Fekih zakia d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais remercier le Dr. Bensafa Khaled Imad d'avoir accepté l'invitation.

Je tiens à remercier tous les enseignants qui ont contribué à ma formation depuis l'école primaire jusqu'aux études universitaires.

Remerciements à ma famille, Mon fiancé mes cousines mes amis et mes collègues pour leurs soutiens, leurs présences et leurs encouragements.

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

Bellak sarra

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail À :

Mes chers parents Pour leurs patiences, leur amour, leur soutien et Encouragements.

Mes grands-mères

Mes frères Ibrahim et Mohammed.

Mes chères sœurs Selima et Bouchra.

Mon fiancé.

Toutes mes tantes et mes oncles Spécialement Hbib,

Mes chères cousines Chaimaa, Mimi, Amal, Hajer ,

Kheira , Asmaa et Farah .

Toute ma familles Dellak , Sadjji et Benjbara.

Mes chères proches amies Asmaa et Saadia.

Mes professeures

Tous ceux que j'aime.

Sommaire

Sommaire

LISTE DES FIGURES	3
LISTE DES TABLEAUX.....	5
INTRODUCTION GENERAL.....	6
I. LA THEORIE DE FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....	9
I.1. INTRODUCTION :.....	9
I.2. L'EQUATION DE SCHRÖDINGER D'UN SOLIDE CRISTALLIN :	10
I.3. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER :.....	11
I.4. APPROXIMATIONS DE HARTREE :.....	12
I.5. APPROXIMATIONS DE HARTREE-FOCK :	12
I.6. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE (DFT) :	15
I.6.1. Les débuts de la DFT :.....	15
I.6.2. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :.....	16
I.6.3. Le théorème de Hohnberg et kohn:.....	17
I.6.4. L'équation de Kohn-Sham :	18
I.6.5. Résolution de l'échange et de corrélation :.....	18
I.6.5.a. L'approximation de la densité locale (LDA) :.....	19
I.6.5.b. L'approximation de gradient généralisé (GGA) :.....	19
I.6.5.c. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA :	20
II. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW).....	21
II.1. INTRODUCTION :	21
II.2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES (APW) :.....	21
II.3. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (LAPW) :	25
II.4. L'EFFET DE L'ENERGIE DE LINEARISATION :	27
II.5. CONSTRUCTION DES FONCTIONS RADIALES :	27
II.6. AMELIORATION DE LA METHODE (FP-LAPW) :.....	28
II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiples :.....	28
II.6.2. Traitement des effets de spin-orbite :	29
II.6.3. Développement en orbital local :	29
II.7. WIEN 2K :	29
III. RESULTATS ET DISCUSSIONS	32
III.1. INTRODUCTION:.....	32
III.2. LA STRUCTURE CRISTALLINE DES COMPOSES CEX (X=N, P, As, Sb ET Bi):.....	33
III.3. DETAILS DE CALCUL:.....	34

Sommaire

III.4. LES PROPRIETES STRUCTURALES ET TRANSITION DE PHASE:.....	36
III.4.1. Etude de la stabilité de phase magnétique et non-magnétique des CeX :.....	37
III.4.2. Etude de la stabilité de phase cristalline:.....	40
III.4.3. Transformation structurales des phases sous effet de pression:	46
III.4.3.1. Rappel de la thermodynamique:.....	46
III.4.3.2. Détermination de la pression de transition:	46
III.5. LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES CEX (N, P, As, Sb ET Bi):.....	51
III.5.1. Introduction :.....	51
III.5.2. La structure de bande :.....	53
III.5.3. La densité d'états électronique:	60
III.6. LES PROPRIETES MAGNETIQUES DES CEX (N, P, As, Sb ET Bi):	67
III.6.1. Rappel sur le magnétisme:.....	67
III.6.2. Moment magnétique des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi):.....	68
CONCLUSION	70
REFERENCE	72
المخلص	76
RESUME	77
ABSTRACT	78

Liste des Figures

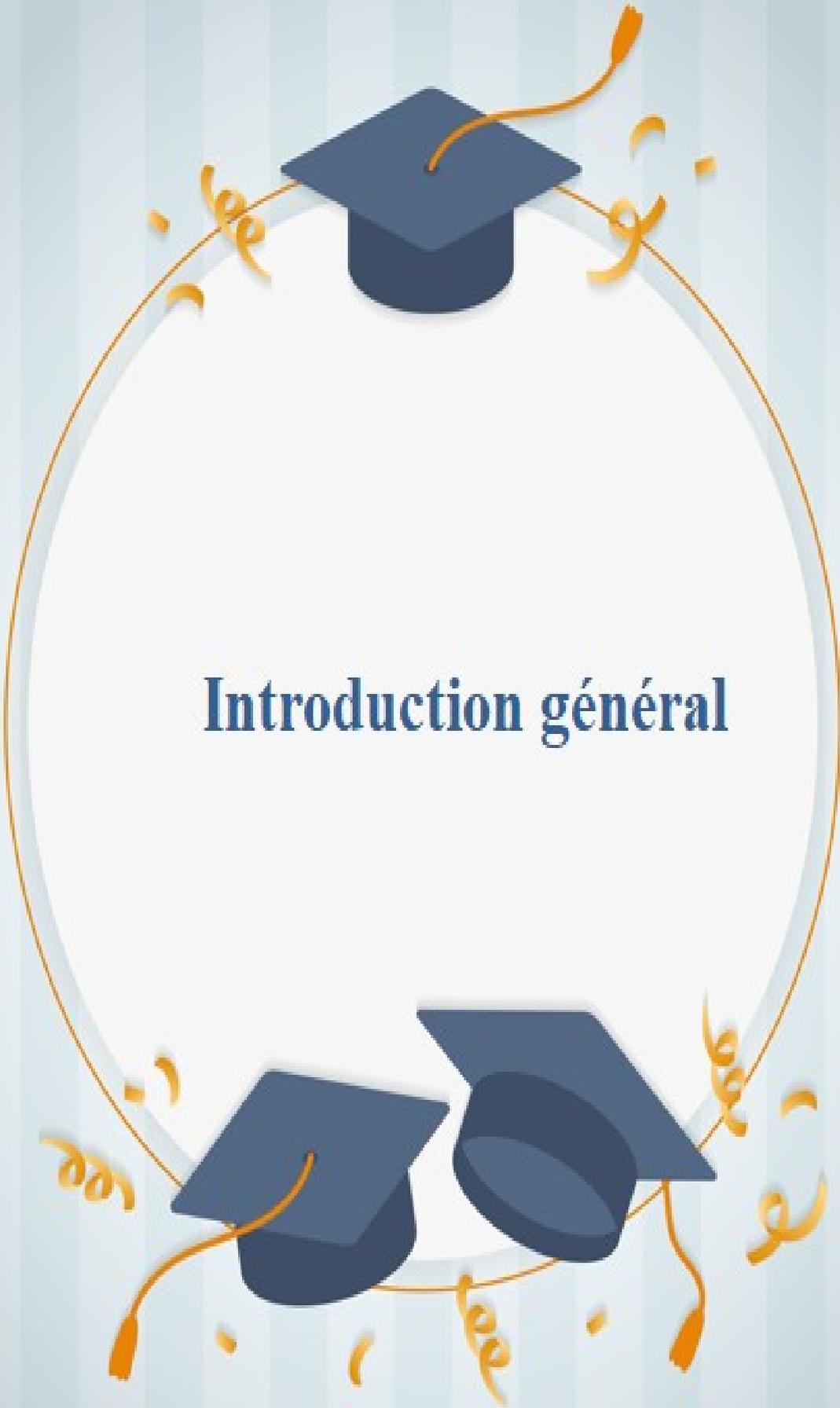
Figure II.1: Représentation du potentielle Muffin-tin.	22
Figure II. 2: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.	28
Figure II. 3: La structure du programme Wien 2k.	31
Figure III.1: La structure cristalline des composées CeN dans la phase B1 (a) et B2 (b).	34
Figure III.2: La variation de l'énergie totale en fonction de volume du CeN dans la phase B1 avec et sans spin polarisé en utilisant l'approximation GGA.	38
Figure III.3: La variation de l'énergie totale en fonction de volume du CeP dans la phase B1 avec et sans spin polarisé en utilisant l'approximation GGA.	38
Figure III.4: La variation de l'énergie totale en fonction de volume du CeAs dans la phase B1 avec et sans spin polarisé en utilisant l'approximation GGA.	39
Figure III.5: La variation de l'énergie totale en fonction de volume du CeSb dans la phase B1 avec et sans spin polarisé en utilisant l'approximation GGA.	39
Figure III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume du CeBi dans la phase B1 avec et sans spin polarisé en utilisant l'approximation GGA.	40
Figure III.7: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CeN calculer par GGA.	41
Figure III. 8: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CeP calculer par GGA.	41
Figure III.9: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CeAs calculer par GGA.	42
Figure III.10 : La variation de l'énergie en fonction du volume du CeSb calculé par GGA.	42
Figure III.11: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CeBi calculer par GGA.	43
Figure III. 12: Le paramètre de maille en fonction du nombre atomique Z des composés magnétiques CeX (X= N, P, As, Sb et Bi) dans les deux phases B1 et B2.	45
Figure III.13: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeN dans les deux phases B1 et B2 calculé par GGA.	48
Figure III.14: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeP dans les deux phases B1 et B2 calculé par GGA.	48
Figure III.15: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeAs dans les deux phases B1 et B2 calculé par GGA.	49
Figure III.16: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeSb dans les deux phases B1 et B2 calculé par GGA.	49
Figure III.17: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeBi dans les deux phases B1 et B2 calculé par GGA.	50

Liste des figures

Figure III.18: Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs [75].	52
Figure III. 19 : Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal.	53
Figure III.20: Les structures de bandes de CeN dans la phase B1 calculé par GGA pour le spin dn (a) et spin up (b) et mBJ-GGA pour le spin dn (c) et spin up (d).	54
Figure III.21 : Les structures de bandes de CeP dans la phase B1 calculé par GGA pour le spin dn (a) et spin up (b) et mBJ-GGA pour le spin dn (c) et spin up (d).	55
Figure III.22 : Les structures de bandes de CeAs dans la phase B1 calculé par GGA pour le spin dn (a) et spin up (b) et mBJ-GGA pour le spin dn (c) et spin up (d).	56
Figure III.23: Les structures de bandes de CeSb dans la phase B1 calculé par GGA pour le spin dn (a) et spin up (b) et mBJ-GGA pour le spin dn (c) et spin up (d).	57
Figure III.24: Les structures de bandes de CeBi dans la phase B1 calculé par GGA pour le spin dn (a) et spin up (b) et mBJ-GGA pour le spin dn (c) et spin up (d).	58
Figure III. 25: La densité d'états de CeN dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ-GGA.	61
Figure III. 26: La densité d'états de CeP dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ-GGA.	62
Figure III. 27: La densité d'états de CeAs dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ-GGA.	63
Figure III. 28: La densité d'états de CeSb dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ-GGA.	64
Figure III. 29: La densité d'états de CeBi dans la phase B1 calculée par GGA et mBJ-GGA.	65

Liste des Tableaux

Tableau III. 1 : Configuration électronique des 6 éléments chimiques.....	33
Tableau III.2: Les valeurs de $R_{MT} * k_{max}$, G_{max} , R_{MT} pour Ce et X (X=N, P, As, Sb, Bi) dans les phases B_1 en utilisant l'approximation GGA.	36
Tableau III.3: Les paramètres structuraux des composées CeX (X=N, P, As, Sb et Bi).....	44
Tableau III.4: Les valeurs de la pression de transition (pt) calculé par la méthode de l'enthalpie en utilisant GGA.	51
Tableau III.5: Les valeurs des gaps d'énergie E_g (eV) pour le composé CeX calculées par GGA et mBJ-GGA. ...	59
Tableau III. 6: Le caractère des matériaux CeX dans la structure NaCl et en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M métal, SM semi-métal et DM demi-métal).	60
Tableau III.7: Les valeurs théoriques et expérimentales de moments magnétiques (m_0) calculées pour les CeX (X=N, P, As, Sb, Bi) par l'approximation GGA.....	68

A decorative graphic featuring a white oval frame with a gold border. Inside the frame, there are three blue graduation caps (mortarboards) with gold tassels. The caps are arranged with one at the top and two at the bottom. The entire scene is surrounded by gold streamers and confetti. The background consists of vertical light blue stripes.

Introduction général

Introduction générale

La physique de la matière condensée et la science des matériaux comportent un grand nombre des domaines importants tel que l'étude des métaux, des semi-métaux, des demi-métaux et des semi-conducteurs. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avec le développement toujours plus rapide de la technologie et de l'industrie, les matériaux terres rares sont reconnu par leurs intérêt dans des nombreuses applications des équipements hautes-technologies telles que les téléphones portables, les ordinateurs, les téléviseurs à écran plat, les voitures hybrides ou les ampoules à basse consommation [1].

La simulation numérique ne peut traiter une telle variété à l'aide d'une seule technique. Pour chaque type de phénomène et en fonction des échelles de temps et d'espace mis en jeu, on disposera de codes spécifiques. On peut donc définir différents domaines, ou « échelles » spécifiques, en espace et en temps (L'échelle nanoscopique ou atomique, L'échelle mésoscopique et L'échelle macroscopique).

La première échelle concerne les phénomènes ou mécanismes se déroulant à l'échelle de l'atome: c'est un milieu discret où l'élément de base est l'atome. On peut considérer la structure électronique des atomes, c'est le cas des méthodes « ab-initio » où l'on tente de résoudre l'équation de Schrödinger ou considérer l'atome comme une entité unique.

L'ab-initio est la méthode des premiers principes, basées sur la théorie quantique fondamentale qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger [2]. Il s'agit de d'écrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les

observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou des expériences virtuelles qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut.

Depuis plusieurs décennies, les monopnictides de cérium CeX (X= N, P, As, Sb, Bi) présentent un certain nombre des comportements inhabituels intéressants et ils étaient le sujet à de nombreuses études. Les propriétés habituelles ont été mises en évidence pour la première fois dans les années 60, où les susceptibilités magnétiques en fonction de la température et les moments magnétiques en fonction de l'application de la force. Les moments magnétiques en fonction des champs appliqués des CeP, CeAs et CeSb ont été mesurés par Myers et *al.* [3] et depuis lors, plusieurs études ont été menées jusqu'à aujourd'hui.

Dans des études récentes, le comportement structurel à haute pression des composés binaires CeX (X= N, P, As, Sb, Bi) avec une structure de type NaCl était un sujet populaire dans la recherche. Ces composés subissent une transition de phase structurelle de premier ordre de la structure NaCl (B_1) vers la structure CsCl (B_2) à une pression définie. Eremets et *al.*[4] ont montrés que les éléments de terres rares sont trivalents ils présentent un caractère métallique. Les Cérium monopnictides CeN, CeP, CeAs, CeSb et CeBi ont tous des propriétés particulières sous pression et tous se cristallisent dans la structure NaCl (B_1). En utilisant l'approximation de la densité de spin local (LSDA) corrigée de l'auto-interaction, Svane et *al.* [5] ont étudiés la transition structurelle et ils ont démontrés que les CeX (X= N, P, As, Sb, Bi) transitent. Ces composés subissent la transition structurelle de premier ordre de la structure NaCl (B_1) à la structure CsCl (B_2) à des pressions variables. La transition de phase isostructurale sous pression est due à la délocalisation des électrons f ce qui était prouvé par Svane et *al.* [6] et Gour et *al.* [7].

Lu et *al.* [8] ont utilisés la théorie du champ moyen dynamique à un seul site pour étudié les propriétés électroniques et magnétisme des CeX (X= N, P, As, Sb, Bi). Ille Ont prouvé que les CeP et CeAs sont des semi-conducteurs, CeN et CeSb sont des semi-métaux et CeBi est un métal. Alors que Guessabi et *al.* [9] ont utilisés la GGA et EV-GGA et ils ont prouvés que les CeX (X=N, P et As) sont des métaux et

CeSb et CeBi sont des demi-métaux donc il y a des contradictions entre les deux résultats obtenus.

Certain étude (Duan et *al.* [10]) ont montré que les CeX (X = P, As, Sb et Bi) sont antiferromagnétiques, et le CeN magnétique. Par contre le travail fait par Guessabi et *al.* [9] ont montrés que tous les cinq composés CeX (X = N, P, As, Sb et Bi) sont magnétique.

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de rigidité et sa dérivée), les propriétés électroniques (La structure de bande et la densité d'état) et magnétiques (Moment magnétique) des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) dans la phase B₁ (NaCl), ainsi que la stabilité de leurs structures cristallines.

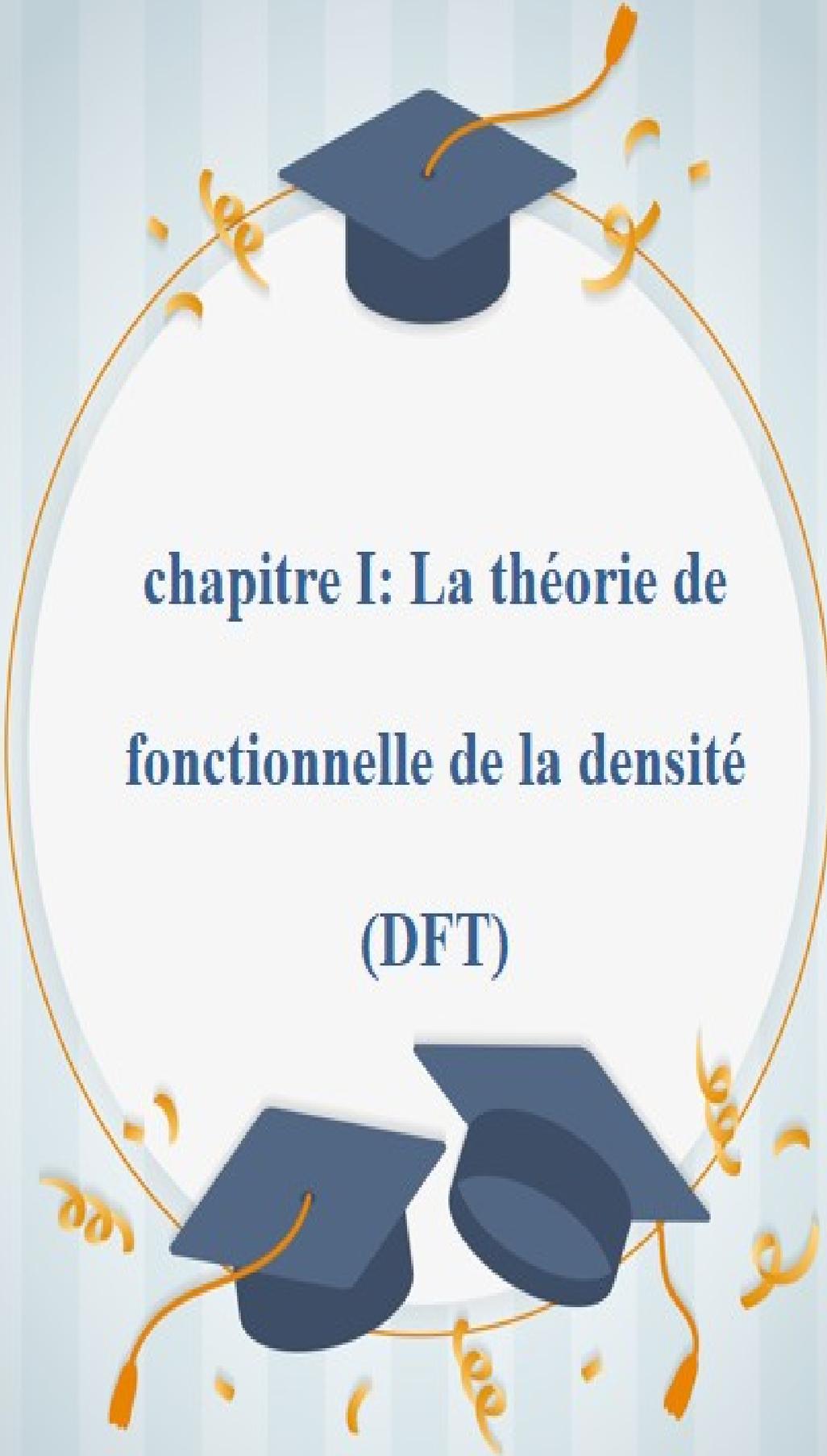
Le travail présenté dans cette thèse est organisé comme suit (une introduction générale et trois chapitres, suivis par une conclusion).

Dans le premier chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et nous montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA et encore l'approximation mBJ-GGA.

Le deuxième chapitre nous nous le consacrerons à la description de méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW (full-potential linearized augmented plane wave) et le code utilisé WIEN2k.

Ensuite, on présente dans le dernier chapitre (troisième chapitre) nos résultats concernant l'étude des différentes propriétés structurales, la transition de phase en fonction de la pression et les propriétés électroniques CeX (X= N, P, As, Sb, Bi). Aussi nous avons étudié les propriétés magnétiques (moment magnétique) des CeX (X=N, P, As, Sb et Bi).

Finalement on termine ce manuscrit par une conclusion qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.



**chapitre I: La théorie de
fonctionnelle de la densité
(DFT)**

I. La théorie de fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction :

Les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ont été formulés en 1964 par Hohenberg et Kohn [11]. L'objectif principal de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité.

Le principe de cette théorie consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin) pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie. Dans cette théorie l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$, d'un système à N électrons dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$. Hohenberg, Kohn et Sham ont proposés cette théorie qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et de corrélation [12].

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter sur les différentes approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques [13]. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation de Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule [14, 15].

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

L'équation de Schrödinger est l'équation qui permet de trouver l'énergie totale et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné [16].

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de n électrons et N noyaux atomique. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [17].

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I-1})$$

Avec :

- H : L'opérateur Hamiltonien de système qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle).
- E : L'énergie propre du système.
- ψ : La fonction propre, elle contient toute information du système.

L'Hamiltonien H du système résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) suivant la charge des particules (ions, électrons,..) [17].

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

Où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, T_e est l'énergie cinétique d'électrons, V_{n-n} est le potentiel d'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau, V_{e-n} le potentiel d'interaction coulombienne attractive noyau-électron et V_{e-e} est le potentiel d'interaction coulombienne répulsive électron-électron. La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N – noyaux et N – électrons en interaction est plus difficile, pour simplifier ce problème il faut faire des approximations [18].

Où

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \sigma_i^2 \quad (\text{I-3})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\sigma_N^2}{m_N} \quad (\text{I-4})$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \leq i}^{N_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-5})$$

$$V_{nn} = \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'} e^2}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} \quad (\text{I-6})$$

$$V_{en} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \quad (\text{I-7})$$

I.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Un noyau atomique possède une masse 1836 fois supérieure à celle d'un électron du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons [19, 20]. D'après Born et Oppenheimer, leur mouvement ne pourra être effectué par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance donc on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons ainsi on néglige l'énergie cinétique T_n des noyaux, l'énergie potentielle noyaux V_{nn} devient une constante qu'on peut la choisir comme la nouvelle origine des énergies pour une position \vec{R} donnée des noyaux, seule la contribution électronique $E_{el}(\vec{R})$ à l'énergie totale E_n est nécessaire pour déterminer les propriétés du système. On peut théoriquement, en première approximation, étudier séparément le mouvement des électrons et celui des noyaux, c'est-à-dire, résoudre deux équations de type Schrödinger l'une la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique, cette approximation est dite adiabatique, de Born-Oppenheimer [19].

Dans cette approximation, on recherche une solution de la fonction $\psi_i(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_N\})$ sous la forme [21]:

$$\Psi_i(\{r_i\}, \{R_N\}) = \phi_{RN}(\{\vec{r}_i\}) \cdot \chi(\{R_N\}) \quad (I-8)$$

Où $\chi(\{R_N\})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\phi_{RN}(\{\vec{r}_i\})$ est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions \vec{R}_N des noyaux figés.

I.4. Approximations de Hartree :

Cette approximation est introduite en 1928 par Hartree [22]. Elle est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin [23], de ce fait l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [24], à chaque électron correspond un orbital, et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Phi_N(r_N) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3) \dots \Phi_n(r_n) \quad (I-9)$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé [25]. Le défaut principal de cette méthode est que le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

I.5. Approximations de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres [25] par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux .

Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées des deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé [26].

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I-10})$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{I-11})$$

$$\begin{cases} U_i(R_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|} \\ V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \end{cases} \quad (\text{I-12})$$

$U_i(R_i)$: Est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

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

$V_i(r_i)$: Est le champ effectif de Hartree.

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

$$\Phi_e(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \Phi_1(r_1)\Phi_2(r_2)\Phi_3(r_3) \dots \Phi_n(r_n) \quad (\text{I-13})$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (\text{I-14})$$

Avec:

$$H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (\text{I-15})$$

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \quad (\text{I-16})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{I-17})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [27].

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \frac{-1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1 r_1 & \Psi_1 r_2 & \dots & \Psi_1 r_n \\ \Psi_2 r_1 & \Psi_2 r_2 & \dots & \Psi_2 r_n \\ \Psi_n r_1 & \Psi_n r_2 & \dots & \Psi_n r_n \end{vmatrix} \quad (\text{I-18})$$

Avec: $\sqrt{N!}$ la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats notamment en physique moléculaire. En outre, la résolution du système d'équations (I.17) reste difficile dans le cas des solides [28].

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité est actuellement la technique des premiers principes la plus largement utilisée en physique de la matière condensée. La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème stipule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel. Ainsi, selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, on peut connaître totalement l'état d'un système électronique en déterminant sa densité électronique et on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental en minimisant l'énergie du système.

I.6.1. Les débuts de la DFT :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [29], et Fermi [30].

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système à toujours existé en leitmotive depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théories de Kohn et Sham [31].

Notons qu'il est attractive d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou à la limite de six coordonnées si l'on considère deux population de spin (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes magnétiques [32].

I.6.2. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique de l'état fondamental.

La première solution approchée de l'équation:

$$H = T_e(\rho) + V_{ee}(r) + V_{ext}(r, R) \quad (\text{I-19})$$

est obtenue par Hartree en 1928 [33]. En faisant l'approximation que les électrons ne ressentent qu'un potentiel effectif moyen résultant de l'ensemble de leurs voisins, la fonction d'onde à N électrons $\psi(r_0, \dots, r_{n-1})$ est séparable en un produit de fonctions d'ondes à un seul électron $\psi_i(r)$ pour lesquelles le hamiltonien s'écrit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sigma^2 + V_{ext} + \phi_i \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \psi_i \quad (\text{I-20})$$

Le terme étant le potentiel de Coulomb obtenu par l'équation de Poisson :

$$\sigma^2 \phi_i = 4\pi^2 \sum_{j \neq i} |\psi_j|^2 \quad (\text{I-21})$$

En 1930 Fock [34] a montré que les solutions de ce Hamiltonien violent le principe d'exclusion de Pauli car il n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Il propose d'y adjoindre un quatrième terme représentant le potentiel d'échange qui d'après [35] s'écrit:

$$V_X \phi_i(r) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_i(r') \phi_j^*(r')}{|r-r'|} \delta_{s_i, s_j} d^3 r' \quad (\text{I-22})$$

Où * dénote un complexe conjugué. Cette méthode est assez approximative car l'approximation du champ moyen n'inclut aucun terme de corrélation électronique.

I.6.3. Le théorème de Hohenberg et Kohn:

En 1964, Hohenberg et Kohn ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont donné les bases mathématiques solides pour le développement des méthodes (DFT) modernes [36]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction et évoluant dans un potentiel externe. Premièrement: Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [29, 37]:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{I-23})$$

Deuxièmement: Hohenberg et Kohn montrent que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ [38].

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-24})$$

ρ_0 : La densité de l'état fondamental.

I.6.4. L'équation de Kohn-Sham :

Kohen et Sham ont utilisé des fonctions d'onde à un électron pour exprimer la densité de charge [39]. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente de l'ensemble des équations à une particule de type Schrödinger [40].

L'équation est donnée par :

$$\left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \right) \sigma_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-25})$$

$V_{\text{ext}}(\vec{r})$: Le potentiel extérieur.

$V_{\text{H}}(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{\text{XC}}(\vec{r})$: Le potentiel d'échange et de corrélation.

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

ε_i : Les énergies de Kohen et Sham.

I.6.5. Résolution de l'échange et de corrélation :

Les approximations de Hohenberg, Kohen et Sham [41] ont facilité la résolution du problème électronique dans le formalisme de la DFT en résolvant le système des équations de Kohen et Sham d'une manière self-consistance. Il ne reste donc qu'essayer de construire une fonctionnelle expressive pour l'énergie d'échange et corrélation $E_{\text{XC}}[\rho(r)]$ ou celle du potentiel associé $V_{\text{XC}}[\rho(r)]$. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations dont les principales sont l'approximation de la densité locale "LDA" et

l'approximation du gradient généralisé "GGA". Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès en la matière [42].

I 6.5.a. L'approximation de la densité locale (LDA) :

En 1965 Kohen et Sham proposaient l'approximation de la densité locale (LDA) [39] qui repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale 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 [43]:

$$X_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r)\varphi_{XC}[\rho(r)]d^3 r \quad (I-26)$$

Ou $\varphi_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité.

L'approximation LDA peut être reformulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors de l'approximation LSDA (local spin density approximation). Cette approche fut initialement proposée par Slater [8] et permet de résoudre certains problèmes liés à l'approche LDA, notamment le traitement des systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants [24].

I. 6.5.b. L'approximation de gradient généralisé (GGA) :

La GGA (Generlized Gradient Approximation) [9,10] où on tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. L'énergie d'échange et corrélation dans le cadre de la GGA a pour forme générale [31] :

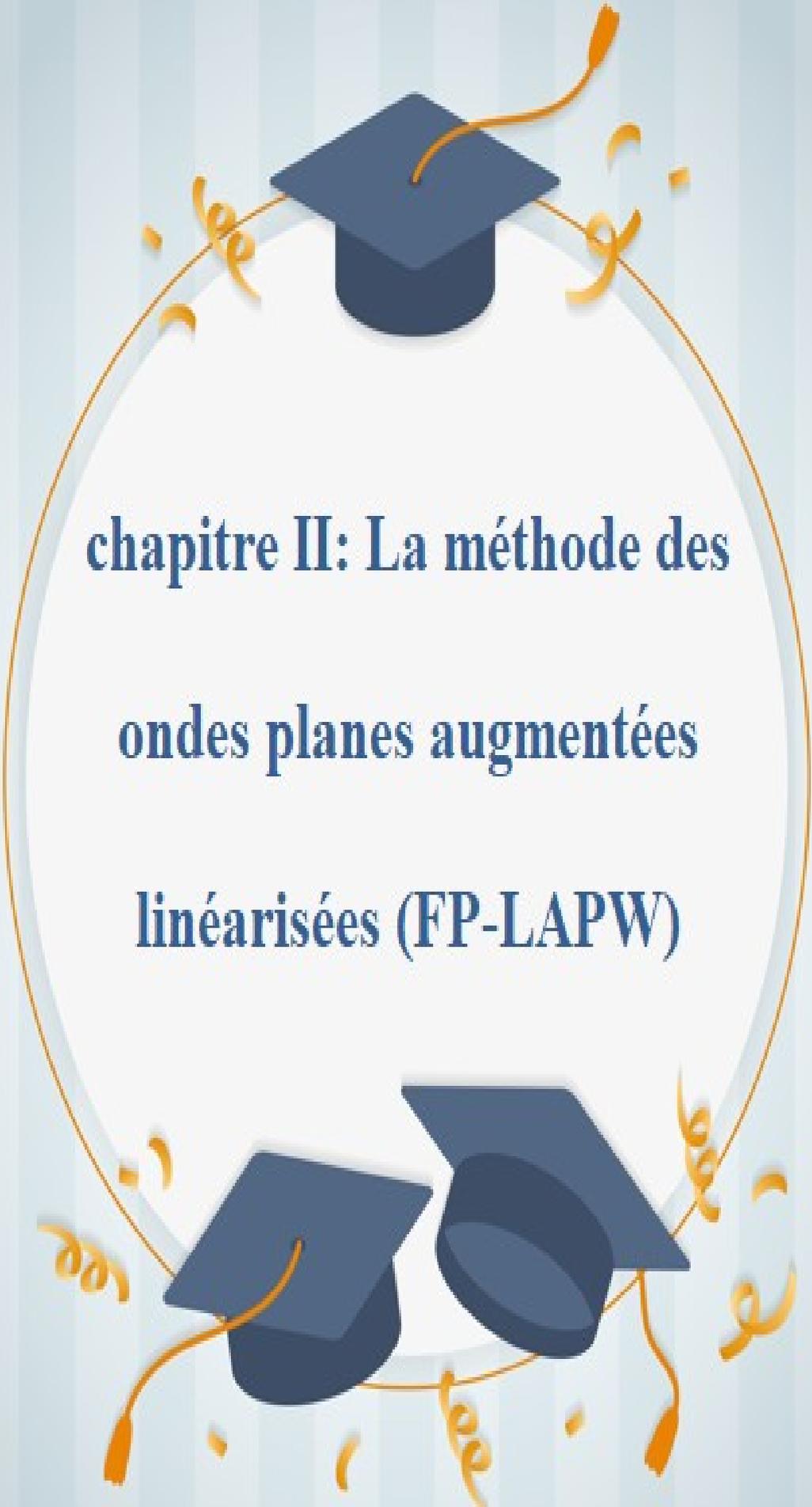
$$X_{XC}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3 r \quad (I-27)$$

L'utilisation de la GGA a augmenté la précision des calculs en comparaison avec ceux réalisés par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Comme nous le verrons par la suite, nos calculs sont effectués par les dérivés de la GGA : WC-GGA [44], GGA-PBE [45], GGG-PBESol et mBJ-GGA. Nous allons en parler brièvement dans ce qui suit [46].

1.6.5.c. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA :

Les approximations LDA et GGA et ses dérivées ont donné de bons résultats pour les propriétés de l'état fondamental. Concernant la structure électronique [47], elles ont présenté une bonne évaluation qualitative, mais elles ont échoué de présenter une détermination quantitative des propriétés de l'état excité comme c'est le cas pour la bande interdite (le gap énergétique). En effet, ces approches sous-estiment le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour avoir de meilleurs résultats pour les calculs du gap [39] qui Becke et Johnson ont proposé récemment l'utilisation d'une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson (d'où on l'appelle modified Becke-Johnson mBJ) dans la DFT.

En conclusion, l'approximation mBJ fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [39, 48], contrairement aux approximations LDA et les GGA qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par le mBJ couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps.



**chapitre II: La méthode des
ondes planes augmentées
linéarisées (FP-LAPW)**

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

II.1. Introduction :

D'une façon générale pour résoudre l'équation de Kohn et Sham, plusieurs méthodes de calculs ont été développées. Parmi ces méthodes les méthodes dites ab-initio FP-LAPW (full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) ou (la méthode des ondes planes augmentées linéarisées) [49] est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

La méthode LAPW développée par Andersen [50], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [51, 52].

Ce chapitre est consacré à la présentation des principes fondamentaux de la méthode de premier principe que nous avons utilisé pour réaliser le présent travail. Cette méthode est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: Full-potential linearized augmented plane wave) implémentée dans le code WIEN2k [53]. (Qui sera représenté à la fin de chapitre).

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

La méthode des ondes planes augmentées (APW: augmented plane wave), développée par [54] est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions :

- des sphères appelées «MuffinTin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α .
- régions interstitielles.

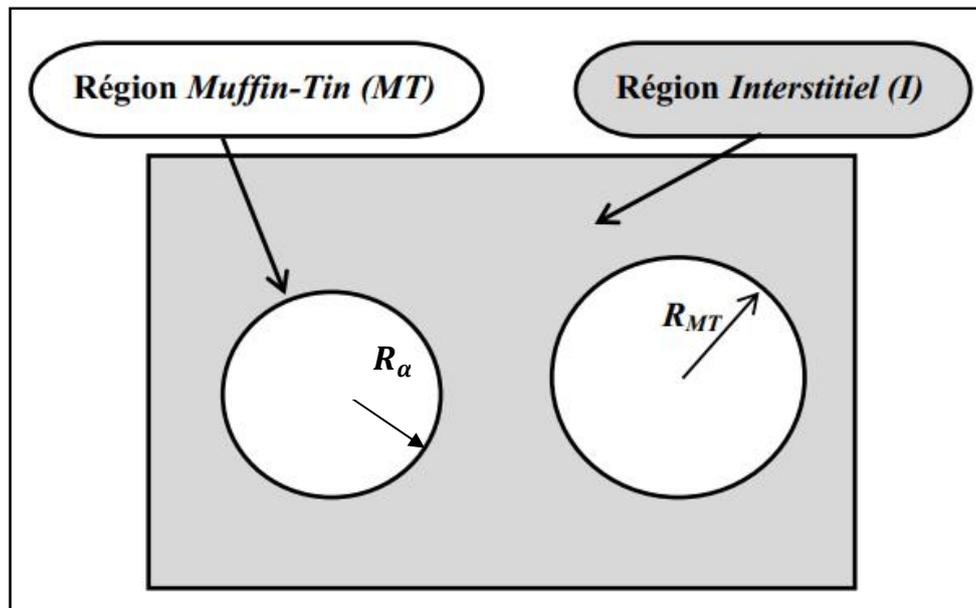


Figure II.1: Représentation du potentiel Muffin-tin.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle

La fonction d'onde s'écrit de la forme suivante :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_e(\mathbf{r}) Y_{lm} & r > R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

Avec :

- A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement.
- Ω est le volume de la maille unitaire.
- K : le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (BIZ).
- G : Le vecteur de réseau réciproque.
- $U(r)$: La solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme:

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

Avec $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin et E_l est l'énergie de linéarisation [52]. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [53] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)U_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Au problème de l'asymptote, quelques difficultés de calcul aperçu dans la méthode APW [55].

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

Chapitre II La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l une valeur propre [56].

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 $\varphi(\mathbf{r})$ aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} et C_G sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l R_\alpha} \sum C_G J_l \left(\left| \mathbf{K} + \frac{\mathbf{g}}{R_\alpha} \right| \right) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{II-4})$$

Avec J_l la fonction de Bessel et l'origine est prise au centre de la sphère. R_α est le rayon de la sphère MT.

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l R_\alpha$ au dénominateur.

La méthode APW est fonctionnée mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres, mais il y a des problèmes rencontrés dans cette méthode comme: La continuité aux limites des sphères et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Pour défaire ces problèmes, plusieurs modifications à la méthode APW. Ont été apportées, notamment celles proposées par Andersen et Koelling [39, 57].

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées

(LAPW) :

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [58], Koelling et Arberman [35, 59] basé sur l'idée de Marcus.

Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans Muffin-Tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie [60]. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (II .3) et la fonction $U_l(r)Y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = 0 \quad (\text{II-5})$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [61]:

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm} & r < R \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{\mathbf{K}} + \vec{\mathbf{G}})\vec{\mathbf{r}}} & r > R \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondents à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} , Ces derniers sont

déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW [62]. Alors que à la région des sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW.

Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation qui se base sur la série de Taylor [63] où la fonction $U_1(r)$ peut être développée en fonction de dérivée $\dot{U}_1(r)$ et de l'énergie E_1 , l'équation de linéarisation est représentée comme suit :

$$U_1(r, E) = U_1(r, E_1) + (E - E_1)\dot{U}_1(r, E_1) + \dot{\dot{O}}((E - E_1)^2) \quad (\text{II-7})$$

$$\text{Où} \quad \dot{U}_1(r, E_1) = \frac{\partial U_1(r)}{\partial E} \quad (\text{II-8})$$

et $\dot{\dot{O}}((E - E_1)^2)$: représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT [64]. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent sa 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 $(E - E_1)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_1)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec une seule valeur de E_1 , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser la fenêtre énergétique en deux parties, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_1 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 sera différente de zéro.

II.4. L'effet de l'énergie de linéarisation :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW.

On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , on calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

La condition d'orthogonalité des fonctions radiales aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW dépend du choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes.

Cependant si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème est résolu.

II.5. Construction des fonctions radiales :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

1. Les fonctions radiales $U_l(l)(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
2. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

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

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [65]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ [49] et les éléments des métaux de transition [66]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

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

II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [67].

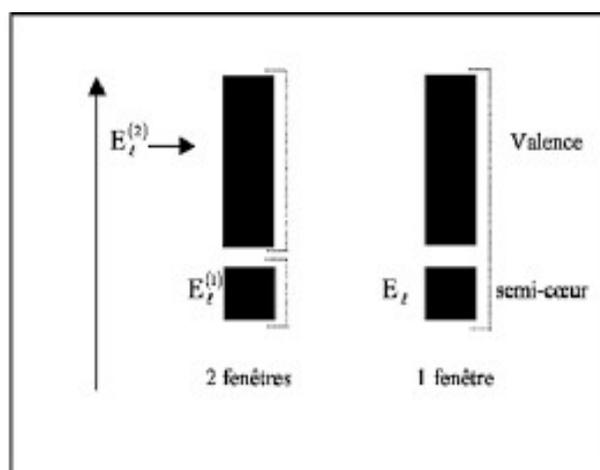


Figure II. 2: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence des bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

II.6.2. Traitement des effets de spin-orbite :

Le terme de spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques [68].

II.6.3. Développement en orbital local :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [69]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l pour calculer toutes les bandes d'énergie n'est pas suffisant, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [65, 70] et les métaux de transition [71].

Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix : soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.7. Wien 2K :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha et al [72] (Vienna University of Technology, Austria). Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants représentés sur la Figure (II -3) et qui sont liés par C. Shell Script :

NN:

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

LSTART:

Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales [73].

SYMMETRY:

Est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial et les enregistre dans le fichier dénommé « cas.struct_st », ce dernier détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomique et met en évidence les nombres quantiques (l, m) pour les harmonique sphériques matérialisé en fichier « *case.in_st* ».

KGEN:

Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART:

Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes [74]:

- **LAPW0:** Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1:** Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.
- **MIXER:** Mélange les densités d'entrée et de sortie.

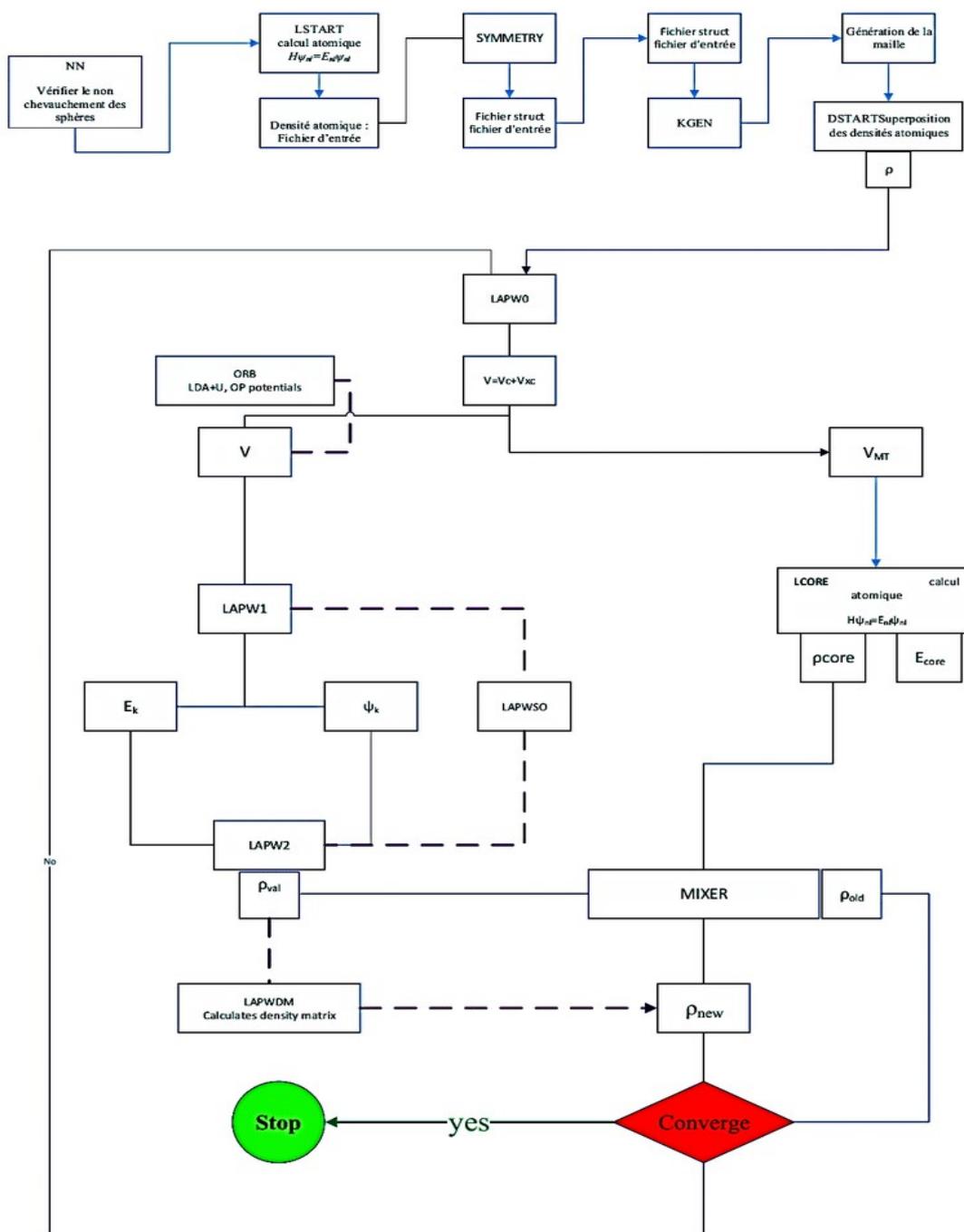


Figure II. 3: La structure du programme Wien 2k.



**chapitre III: Résultats
et discussions**

III. Résultats et discussions

III.1. Introduction:

Les composés à base de terres rares sont aujourd'hui largement utilisés dans plusieurs domaines de recherche, en électronique et en spintronique [75]. L'industrie des composants électroniques et la technologie spintronique reposent essentiellement sur ces composés ; cela est dû à leurs comportements électroniques et surtout magnétiques [76]. Pour toutes ces raisons, les chercheurs ont concentrés leurs travaux sur l'exploration de ces composés afin de mettre en évidence une éventuelle utilisation nouvelle qui représente l'une des raisons du progrès technologique actuel. Mais malgré tous les recherches faites, il y avait des contradictions entre les résultats obtenus surtout pour les propriétés électronique tel que certains chercheurs ont prouvés que les CeX (N, P et As) sont des métaux et CeSb est un semi-métal et CeBi est un demi-métal [9], autres ont prouvé que CeN et CeSb sont des semi-métal, CeP et CeAs sont des semi conducteur et CeBi reste inconnu (compliqué) [10].

Le but de notre travail est l'étude des propriétés structurales et l'influence de la pression sur les CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) et aussi l'étude de leurs propriétés électroniques et magnétiques. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilise l'approximation GGA et l'approximation mBJ-GGA pour améliorer les gaps énergétiques.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le code WIEN2k basé sur la méthode des ondes planes lineariseés avec le potentiel total (FP-LAPW).

La configuration électronique de ces éléments est comme suit [77]:

Tableau III. 1 : Configuration électronique des 6 éléments chimiques.

<i>Les éléments chimiques</i>			<i>configuration électronique</i>
7	<i>N</i>	Azote	$1S^2 2S^2 2P^3$
15	<i>P</i>	Phosphore	$[Ne] 3S^2 3P^3$
33	<i>As</i>	Arsenic	$[Ar]3d^{10}4S^2 4P^3$
51	<i>Sb</i>	Antimoine	$[Kr]4d^{10}5S^2 5P^3$
83	<i>Bi</i>	Bismuth	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6S^2 6P^3$
58	<i>Ce</i>	Cérium	$[Xe]4f^1 5d^1 6S^2$

III.2. La structure cristalline des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi):

Les composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) se cristallisent dans la structure B_1 (figure III.1.a) avec un réseau de bravais cubique à faces centrées (CFC), le volume de maille élémentaire est égal à $a^3/4$ et le groupes d'espace $Fm\bar{3}m$ (225). Dans ce travail on est aussi intéressés à étudier les composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) dans la structure B_2 (figure III.1.b) qui a le réseau de bravais cubique simple (CS), le volume de maille élémentaire est égal à a^3 et le groupes d'espace $Pm\bar{3}m$ (221).

Les atomes étant placés aux positions suivantes :

B_1 : Ce (0, 0, 0) et X ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$), ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1$), ($\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}$) et ($1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

B_2 : Ce (0, 0, 0) et X ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

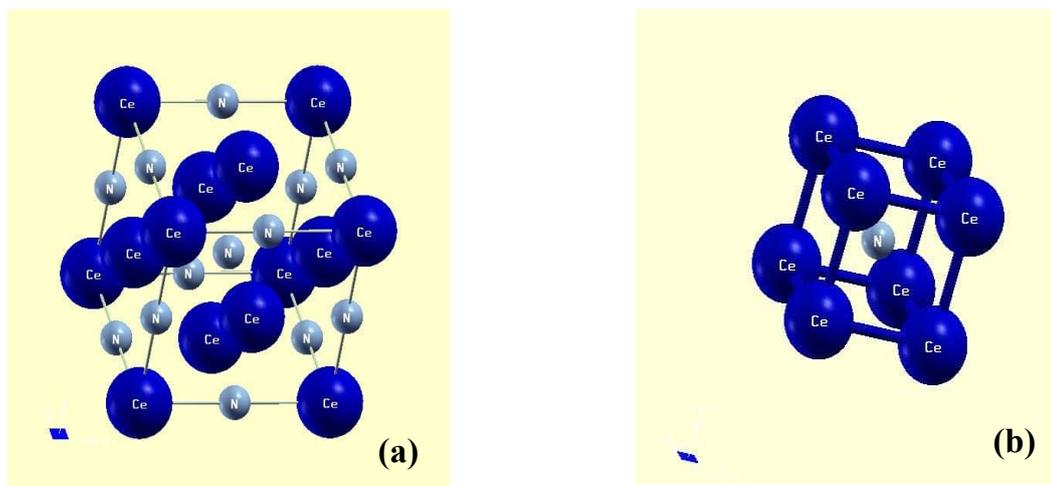


Figure III.1: La structure cristalline des composées CeN dans la phase B_1 (a) et B_2 (b).

III.3. Détails de calcul:

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique WIEN2k. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la DFT de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW).

La disponibilité des données expérimentales permettent de juger la précision de calcul de cette méthode (FP-LAPW).

Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA): Generalized Gradient Approximation), paramétrées par Perdew, Berke et Erenzehop.
- L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ-GGA) pour améliorer les gaps énergétiques [Qui sera utilisée par calculer les propriétés électroniques].

Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions:

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

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphérique multipliées par la fonction radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure $L_{max} = 10$) et en série de Fourier dans la région interstitielle.

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

- ❖ Les valeurs de R_{MT} [Rayon du Sphère de muffin-tin, données en unité atomiques ($u.a$)] que nous avons utilisées pour Ce, N, P, As, Sb et Bi représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères:

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

- ❖ Des paramètres de coupure $R_{MT} * k_{max}$ et G_{max} choisis dans ces calculs des CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) sont reportées dans le Tableau (III.2). Ce choix est basé sur la convergence d'énergie.

Tableau III.2: Les valeurs de $R_{MT} * k_{max}$, G_{max} , R_{MT} pour Ce et X (X=N, P, As, Sb, Bi) dans les phases B_1 en utilisant l'approximation GGA.

CeX	$R_{MT} * k_{max}$	G_{max}	R_{MT} (Ce)	R_{MT} (X)
CeN	10	30	2.5	1.8
CeP	10	28	2.5	1.9
CeAs	10	26	2.5	2.4
CeSb	10	24	2.5	2.5
CeBi	9	24	2.5	2.5

III.4. Les propriétés structurales et transition de phase:

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

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales telles que le paramètre de maille a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' , au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ajustés par l'équation d'état de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre.

Et B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression.

Le module de compressibilité est donné par :

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

La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

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

III.4.1. Etude de la stabilité de phase magnétique et non-magnétique des CeX :

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

Dans les Figures (III.2, III.3, III.4, III.5 et III.6) nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés CeN, CeP, CeAs, CeSb et CeBi respectivement pour les deux états de spin : sans spin polarisé et avec spin polarisé dans leur structure B_1 .

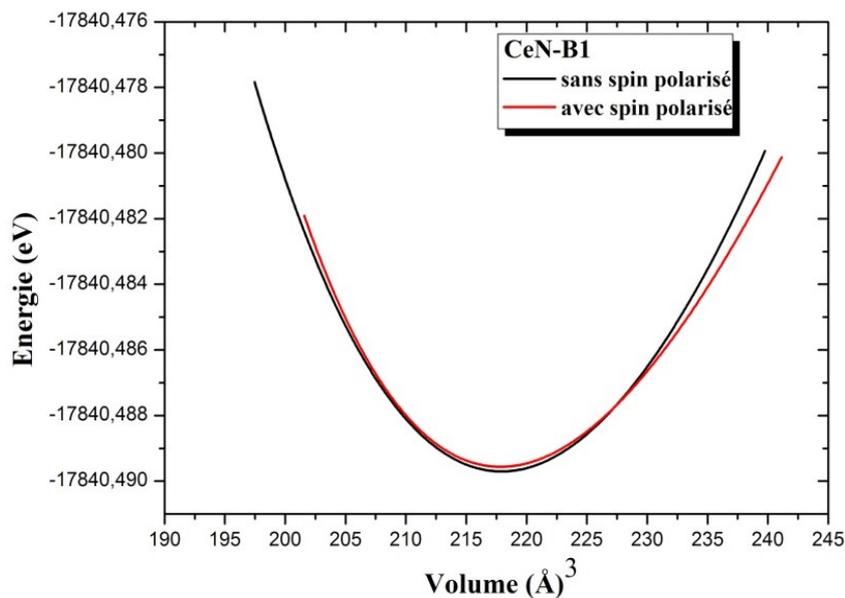


Figure III.2: La variation de l'énergie totale en fonction de volume du CeN dans la phase **B₁** avec et sans spin polarisé en utilisant l'approximation GGA.

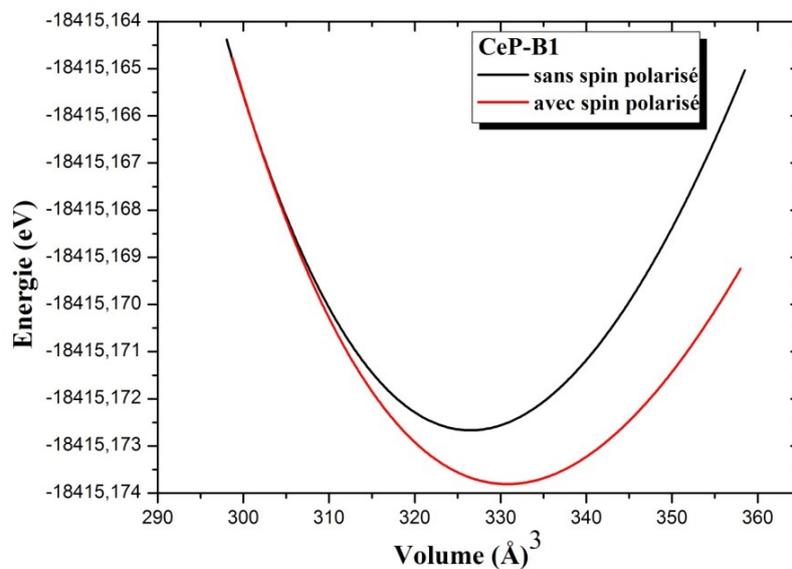


Figure III.3: La variation de l'énergie totale en fonction de volume du CeP dans la phase **B₁** avec et sans spin polarisé en utilisant l'approximation GGA.

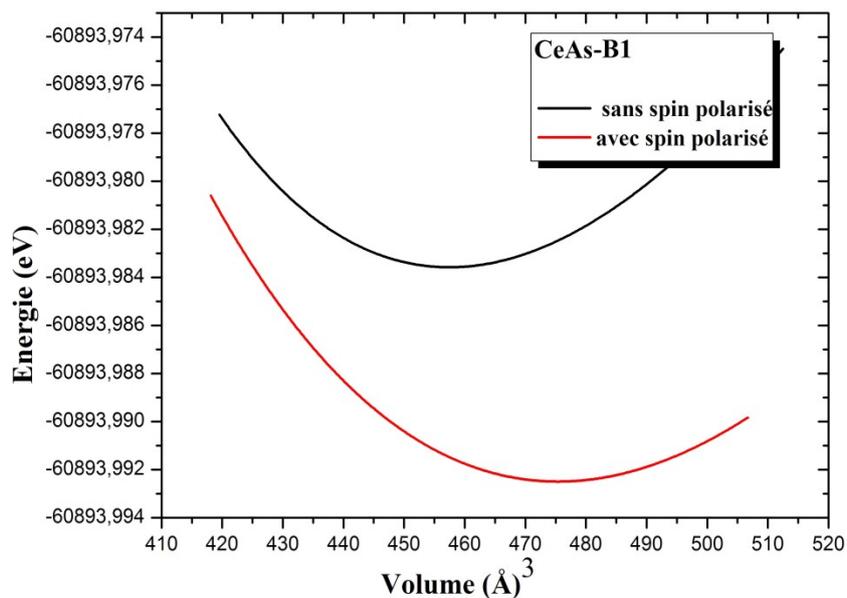


Figure III.4: La variation de l'énergie totale en fonction de volume du CeAs dans la phase B_1 avec et sans spin polarisé en utilisant l'approximation GGA.

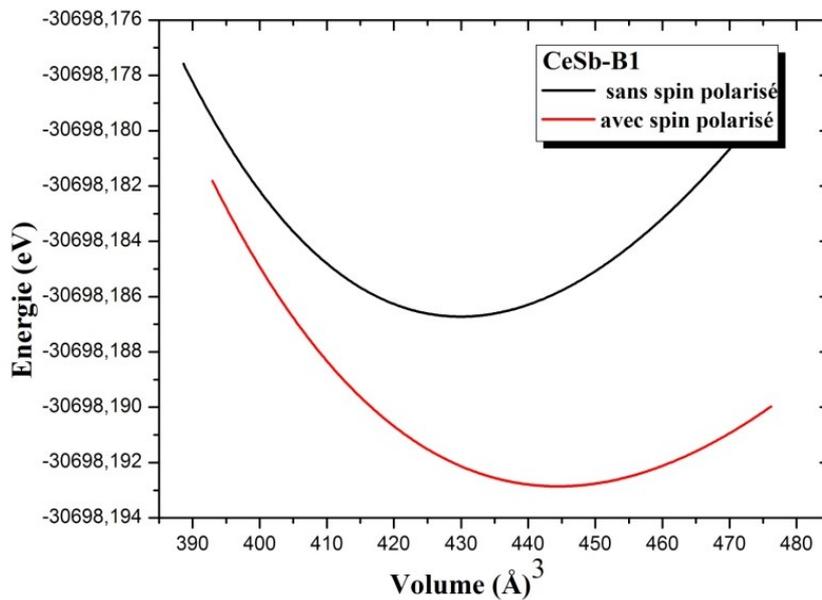


Figure III.5: La variation de l'énergie totale en fonction de volume du CeSb dans la phase B_1 avec et sans spin polarisé en utilisant l'approximation GGA.

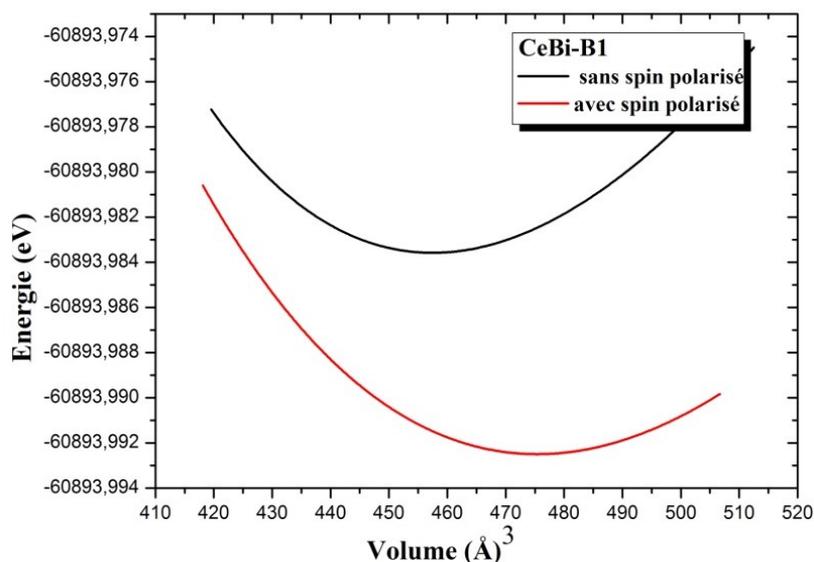


Figure III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume du CeBi dans la phase B_1 avec et sans spin polarisé en utilisant l'approximation GGA.

A partir des figures (III.3, III.4, III.5 et III.6) nous constatons que l'état le plus stable pour tous les composés est l'état magnétique (spin polarisé). Cela est en bon accord avec des études faites par Guessabi et al. [81]. Par contre pour le CeN figures (III.2) on remarque que l'état plus stable correspond à l'état non-magnétique mais avec une légère différence. C-à-d les graphes sont presque superposés.

III.4.2. Etude de la stabilité de phase cristalline:

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés CeX (X=N, P, As, Sb, Bi), et elles sont représentées par les figures (III.7, III.8, III.9, III.10 et III.11) respectivement dans les deux phases B_1 et B_2 . Les paramètres du réseau à l'équilibre sont obtenus à l'aide de l'approximation GGA.

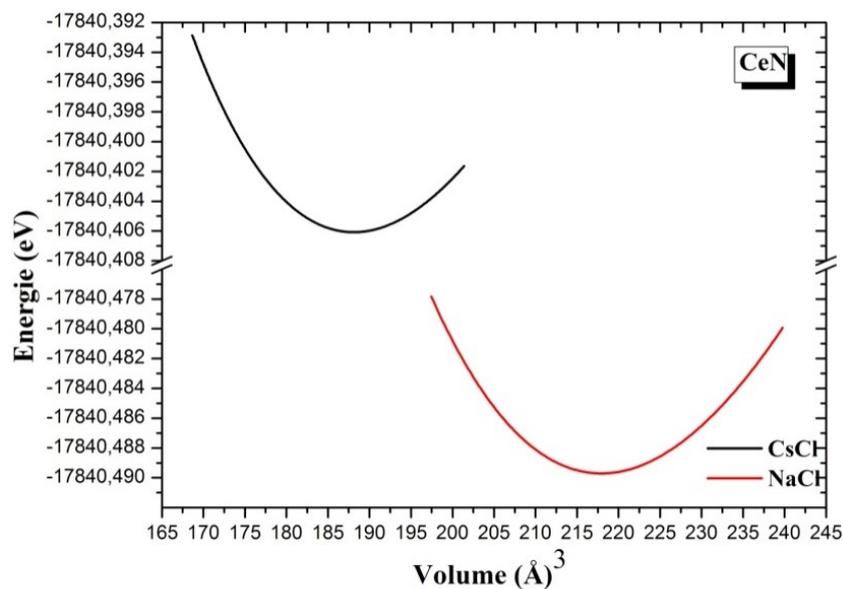


Figure III.7: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CeN calculer par GGA.

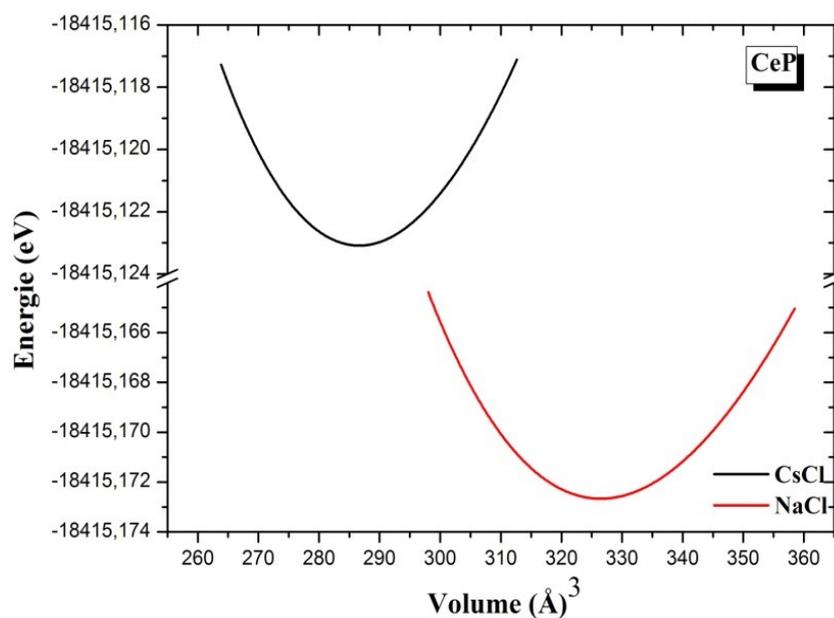


Figure III. 8: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CeP calculer par GGA.

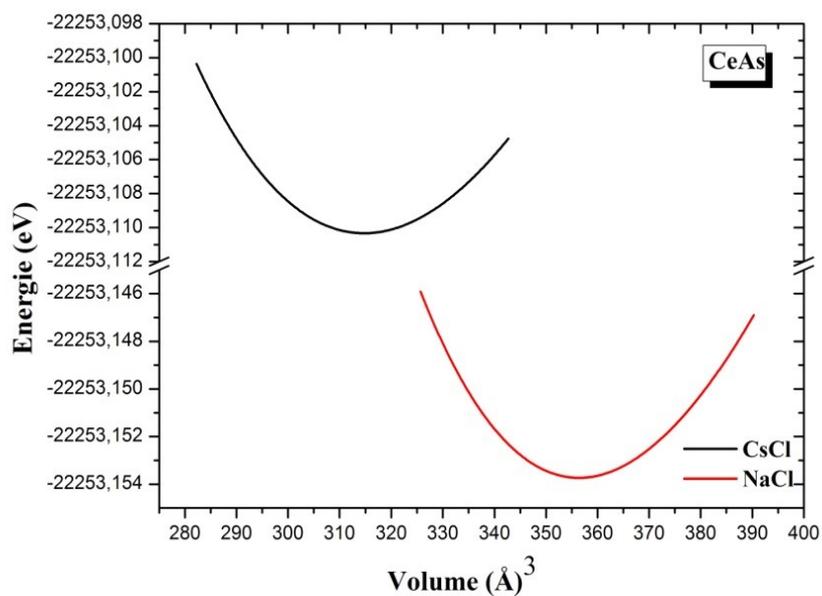


Figure III.9: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CeAs calculer par GGA.

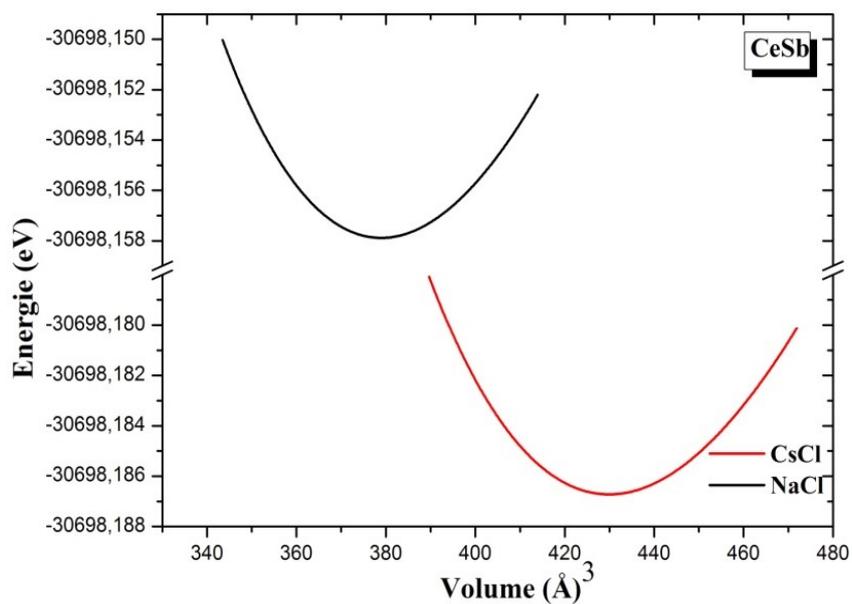


Figure III.10 : La variation de l'énergie en fonction du volume du CeSb calculé par GGA.

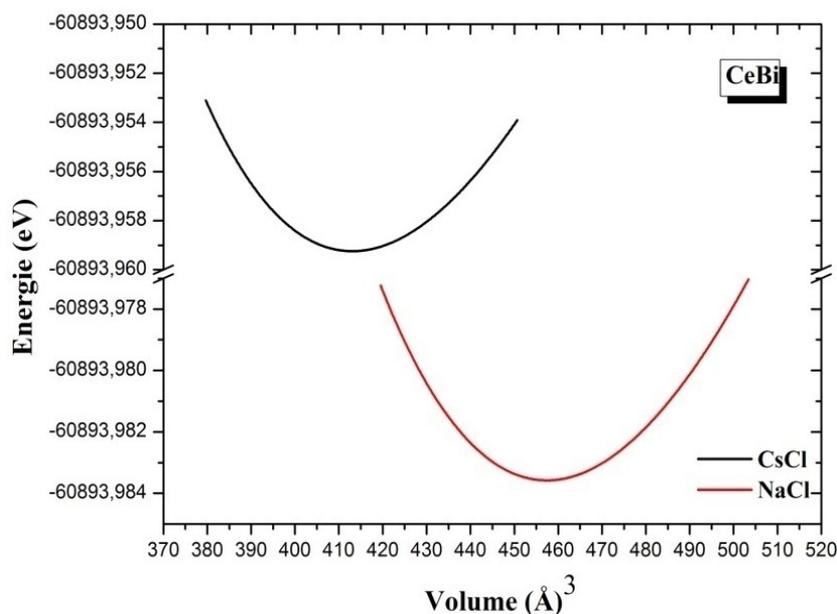


Figure III.11: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CeBi calculer par GGA.

À partir de ces figures, on observe :

- Que l'énergie totale la plus basse est correspondre à la structure NaCl pour les cinq matériaux CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) donc La phase la plus stable est la phase B_1 .

Les paramètres du réseau, module de compressibilité ainsi que sa dérivé des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) dans la structure NaCl (B_1) et dans la structure CsCl (B_2) sont rassemblées dans le Tableau (III.3). Les calculs sont effectués en utilisant l'approximation GGA.

Tableau III.3: Les paramètres structuraux des composées CeX (X=N, P, As, Sb et Bi).

	La phase		a (Å)	B (GPa)	B'
CeN	B₁	Nos calculs	5.0551	153.6014	3.9979
		Exp	5.013 ^a	-	4.8576 ^h
	B₂	Nos calculs	3.0321	157.4106	4.4709
CeP	B₁	Nos calculs	5.7842	83.8025	4.1712
		Exp	5.90 ^b	-	4 ^c
		Théo	5.941 ^c	78 ^d	5.4 ^d
	B₂	Nos calculs	3.4891	83.8861	3.1810
CeAs	B₁	Nos calculs	5.9558	73.4566	4.5016
		Exp	6.06 ^b	-	5.2644 ^h
		Théo	6.08 ^e	-	-
	B₂	Nos calculs	3.5996	74.4577	3.3367
CeSb	B₁	Nos calculs	6.3400	56.0482	4.5308
		Exp	6.40 ^b	71.5 ⁱ	3.7288 ^h
	B₂	Nos calculs	3.8295	59.4211	3.7098
CeBi	B₁	Nos calculs	6.4725	50.157	4.8269
		Exp	6.55 ^f	40.54 ^f	4.1422 ^h
		Théo	6.5617 ^g	49.6 ^f	-
	B₂	Nos calculs	3.9412	55.2402	5.5321
		Exp	4.1487 ^f	40.52 ^f	-
		Théo	3.9527 ^h	-	4.9648 ^h

a :Ref [78] b :Ref [10] c :Ref [79] d :Ref [80] e :Ref [81] f :Ref [82] g :Ref [83]
h :Ref [9] i :Ref [84].

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes:

- L'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre lors du changement de l'atome $X=N, P, As, Sb$ et Bi , cela est relié à l'augmentation du nombre atomique Z_X telque $Z_N = 7, Z_P = 15, Z_{As} = 33, Z_{Sb} = 51$ et $Z_{Bi} = 83$ (voir figure (III.12))
- La diminution du module de compressibilité avec l'augmentation du nombre atomique Z des X avec $X=N, P, As, Sb$ et Bi .
- Le paramètre de réseau et le module de compressibilité du composé $CeN, CeP, CeAs$ et $CeSb$ sont on bon accord avec les résultats théoriques et expérimentales, dans la phase B_1 , et l'absence des résultats théoriques et expérimentaux étudié dans la phase B_2 .
- Et pour le composé $CeBi$, on a trouvé que ces valeurs sont on accord avec les résultats expérimentaux et théoriques dans les deux phase B_1 et B_2 .

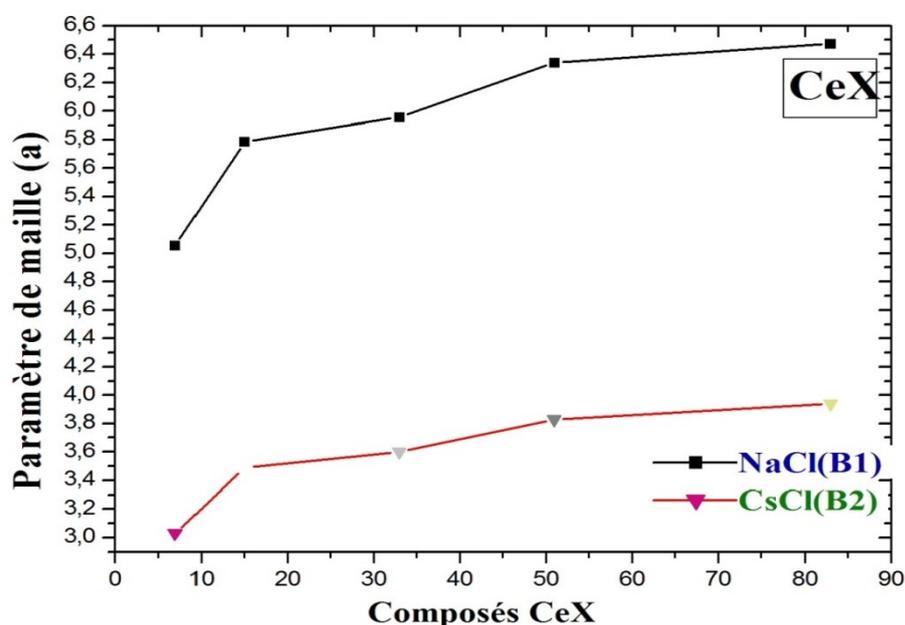


Figure III. 12: Le paramètre de maille en fonction du nombre atomique Z des composés magnétiques CeX ($X= N, P, As, Sb$ et Bi) dans les deux phases B_1 et B_2 .

III.4.3. Transformation structurales des phases sous effet de pression:

III.4.3.1. Rappel de la thermodynamique:

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 [71].

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 [72].

III.4.3.2. Détermination de la pression de transition:

L'application de la pression sur un matériau cristallin conduit à la réduction de son volume, et à une certaine valeur de la pression dite pression de transition (pt), le matériau change sa phase structurale de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes vers une autre phase plus compacte.

A haute pression le composé CeX subisse une transition de phase structurale de la phase B_1 vers la phase B_2 .

La pression de transition entre les différentes phases a été étudié pour déterminer la stabilité des composés, en va estimer l'énergie de Gibbs, et la plus faible énergie correspond à la plus stable phase. A $T = 0K$, l'énergie libre est réduite à l'enthalpie H qui est donné par :

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

Où E est l'énergie interne de la correspondante au volume d'équilibre, P est la pression et V est le volume d'équilibre de la structure optimisée.

La variation de l'enthalpie ΔH est donné par :

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

Et elle est représentée dans les figures (III.13, III.14, III.15, III.16 et III.17) pour CeN, CeP, CeAs, CeSb et CeBi respectivement.

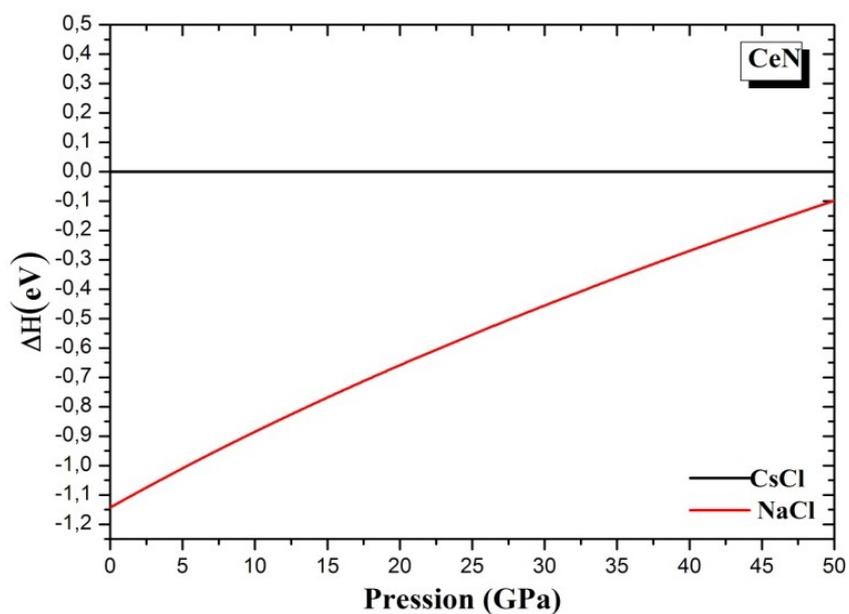


Figure III.13: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeN dans les deux phases B_1 et B_2 calculé par GGA.

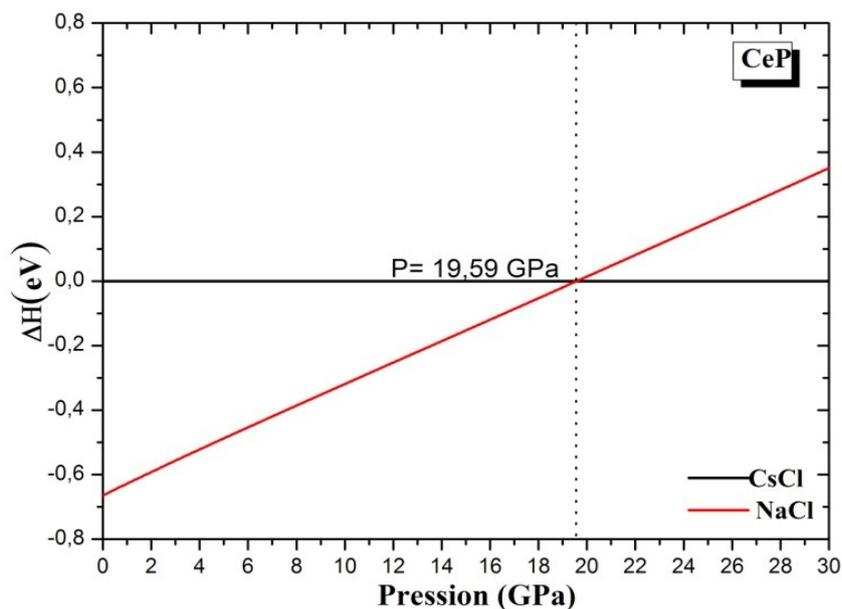


Figure III.14: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeP dans les deux phases B_1 et B_2 calculé par GGA.

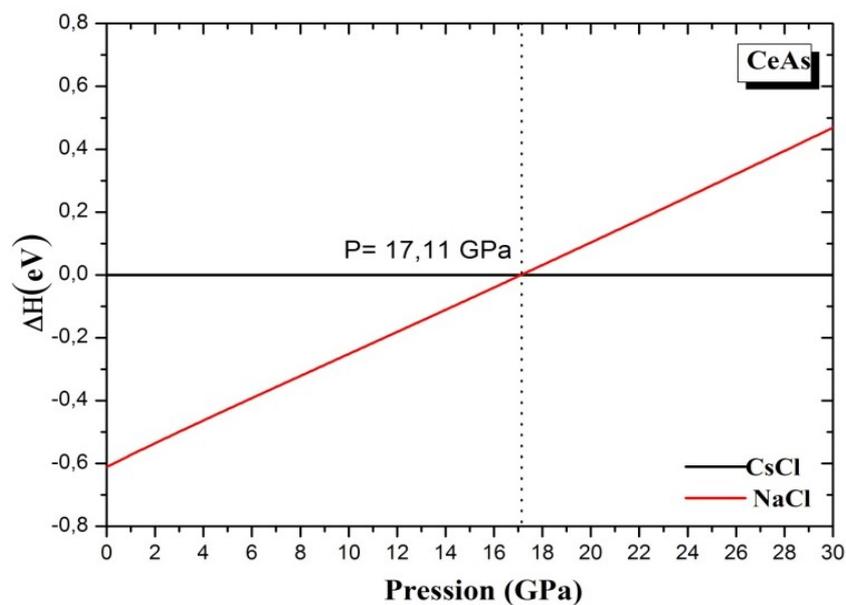


Figure III.15: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeAs dans les deux phases B_1 et B_2 calculé par GGA.

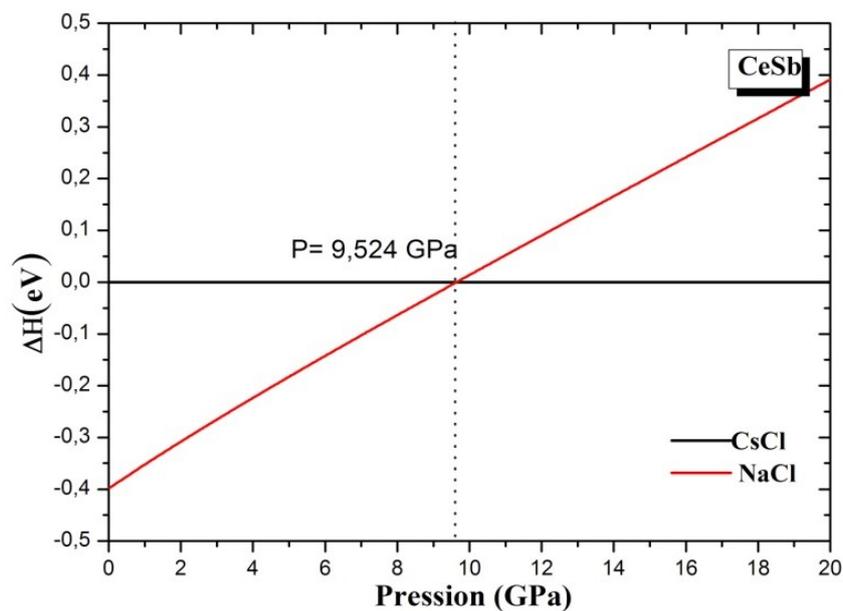


Figure III.16: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeSb dans les deux phases B_1 et B_2 calculé par GGA.

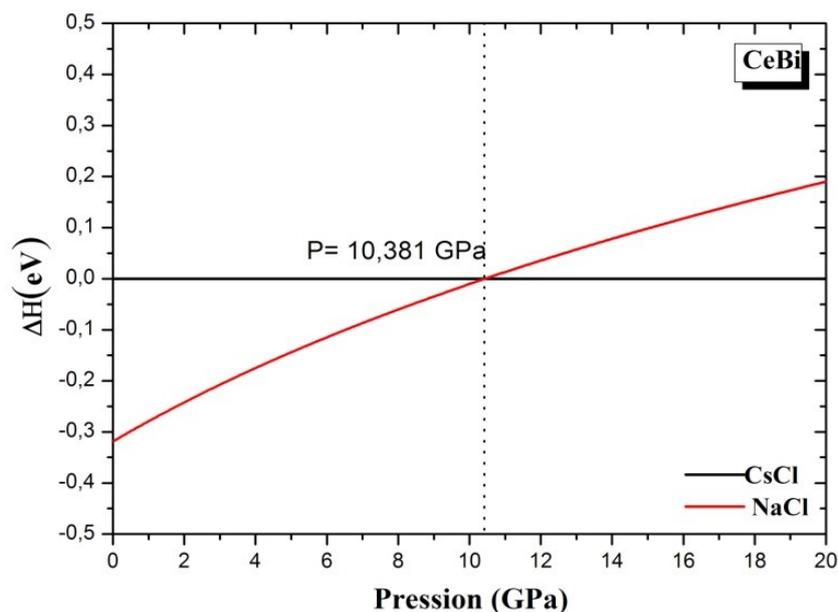


Figure III.17: La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du CeBi dans les deux phases B_1 et B_2 calculé par GGA.

On remarque d'après la figure (III.13) qu'il n'y a pas une transition visible. Cela peut être dû au choix mauvais de la pression. C.à.d. si on a augmenté la pression fort possible on aura la transition «il est visible de la figure que la possibilité de transition existe ».

On dit que d'après les figures (III.14) (III.15) (III.16) et (III.17) on observe qu'il y a la transition de phase entre B_1 et B_2 . Et les résultats sont regroupés dans le tableau (III-4), et pour la comparaison, on ajoute autre données expérimentales et théoriques.

Tableau III.4: Les valeurs de la pression de transition (pt) calculés par la méthode de l'enthalpie en utilisant GGA.

Les composantes	<i>GGA</i>	<i>Exp</i>	<i>Théo</i>
<i>CeN</i>	-	62 ^a	-
<i>CeP</i>	19,59	11.3 ^a	15 ^b
<i>CeAs</i>	17,11	11.4 ^a	14 ^c
<i>CeSb</i>	9,524	7 ^a 10.5 ^d	8.5 ^e 11 ^f
<i>CeBi</i>	10,38	8.8 ^a	9 ^g

a :Ref [85] b :Ref [79] c :Ref [86] d :Ref [87] e :Ref [84] f :Ref [88] g :Ref [89].

Depuis le tableau:

- On remarque que pour le composé CeN la transition de phase entre la structure NaCl et CsCl n'ai pas obtenue. mais d'après le résultat expérimental [85], on confirme que si on augmente la pression à 70 *GPa* on aura cette transition.
- Les pressions de transition du CeP et CeAs, ont été trouvées trop loin des résultats expérimental et théorique [85], [79] et [86].
- Pour les composées CeSb et CeBi, nos résultats sont on bon accord avec les résultats expérimental et théoriques [83, 84,85].

III.5. Les Propriétés électroniques des CeX (N, P, As, Sb et Bi):

III.5.1. Introduction :

L'explication exacte de la structure de bande électronique des curiums est un problème exceptionnellement demandé à cause des états $4f$ et les propriétés électroniques et du transport sont toujours mises en question [73].

Les métaux sont de très bons conducteurs d'électricité et de chaleur et ne sont pas transparents à la lumière. Les éléments métalliques du tableau périodique ont un petit nombre d'électrons de valence (moins de 4 en général) qui sont faiblement liés à leur atome. La plus grande partie des propriétés des métaux est attribuée à leurs électrons.

Le terme désigne un état de la matière, en l'occurrence l'état métallique, dans lequel elle conduit le courant électrique et la chaleur et possède des propriétés mécaniques particulières. De la matière qui contient des éléments métalliques n'est pas toujours dans un état métallique. Ainsi, attester qu'un matériau est "métallique" revient à examiner sa structure de bandes énergétiques qui indiquerait l'absence d'un gap énergétique et la possibilité qu'auront les électrons d'être promus dans la bande de conduction lors de l'application d'un champ électrique [74].

De même, l'état demi-métallique (Half-metal) est défini par rapport à une structure particulière des bandes énergétiques. Plus exactement, il s'agit d'un état de la matière où la conduction s'opère uniquement pour une partie des électrons de valence, les électrons de spin majoritaire ou spin up. Autrement dit, la structure de bandes énergétiques d'un matériau demi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Comme la figure (III.18) représente.

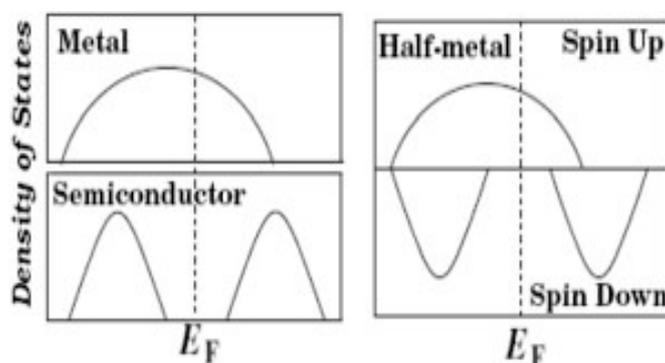


Figure III.18: Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal avec l'égard de métaux normaux et semi-conducteurs [75].

Alors que les matériaux qui ont un caractère semi-métallique sont ceux qui ont les états d'énergie inférieurs de la bande de conduction recouvrent très faiblement les états d'énergie supérieurs de la bande de valence. Il s'agit de l'un des types de substances définis par théorie des bandes. Comme la figure (III.19) représente.

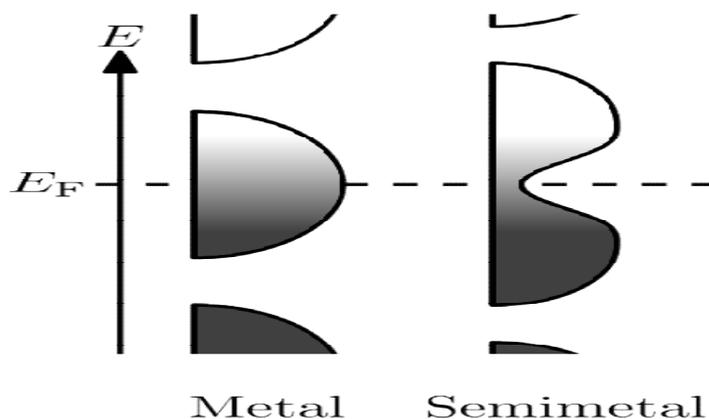


Figure III. 19 : Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal

III.5.2. La structure de bande :

Nous avons calculé les structures des bande électronique de CeX dans la forme NaCl en utilisant les constant de réseau d'équilibre à différent haut point de symétrie dans la zone de Brillouin en utilisent l'approximation GGA, et pour la correction des gaps énergétique on a utilisé l'approximation mBJ-GGA. Nos résultats sont illustrés dans les figures (III.20, III.21, III.22, III.23 et III.24) pour les matériaux CeN, CeP, CeAs, CeSb et CeBi respectivement. Dans le tableau (III.5) on a rassemblés nos résultats des gaps E_g (eV) et comparés avec des données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

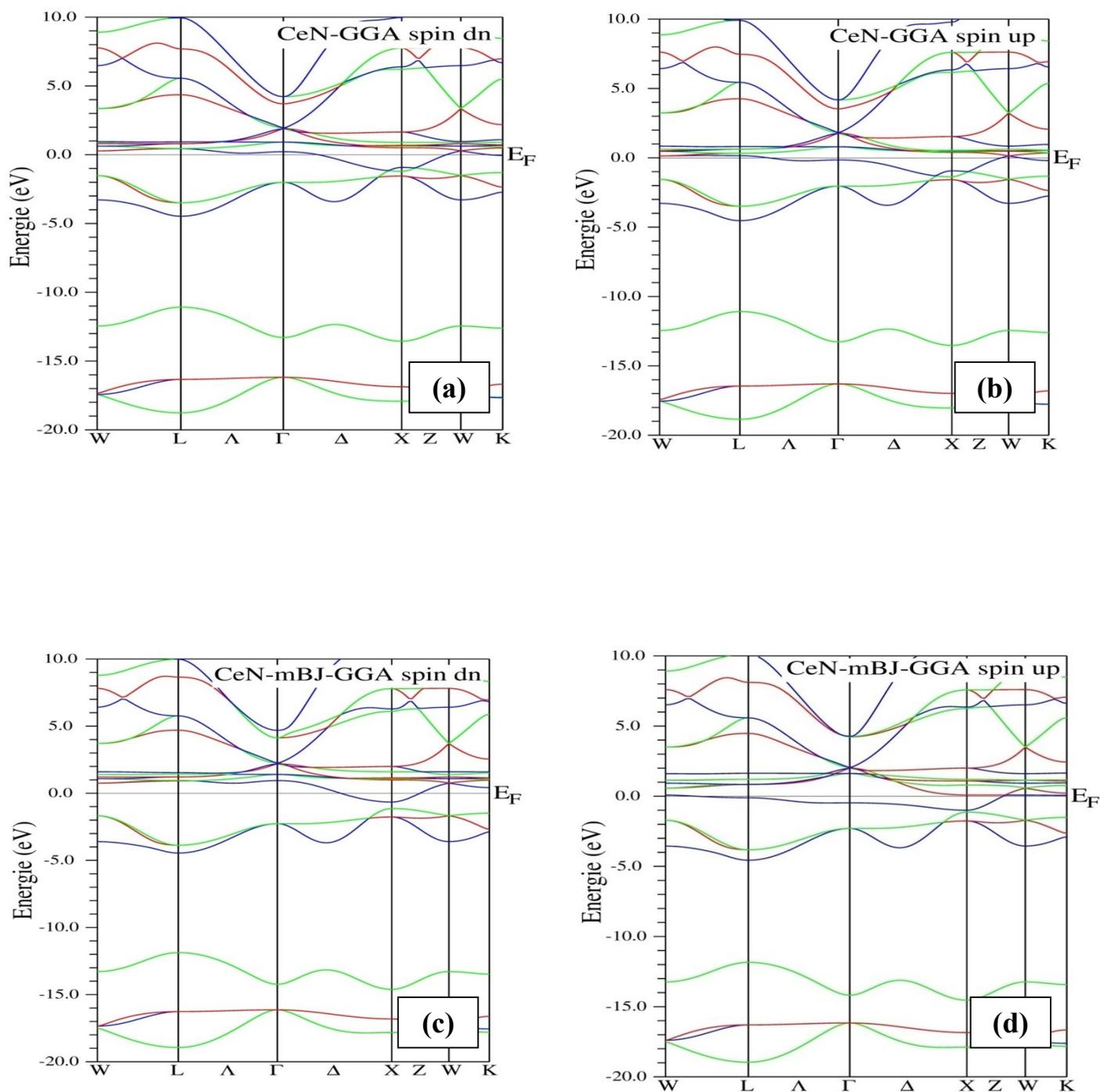


Figure III.20: Les structures de bandes de CeN dans la phase B_1 calculé par GGA pour le spin dn (a) et spin up (b) et mBJ-GGA pour le spin dn (c) et spin up (d).

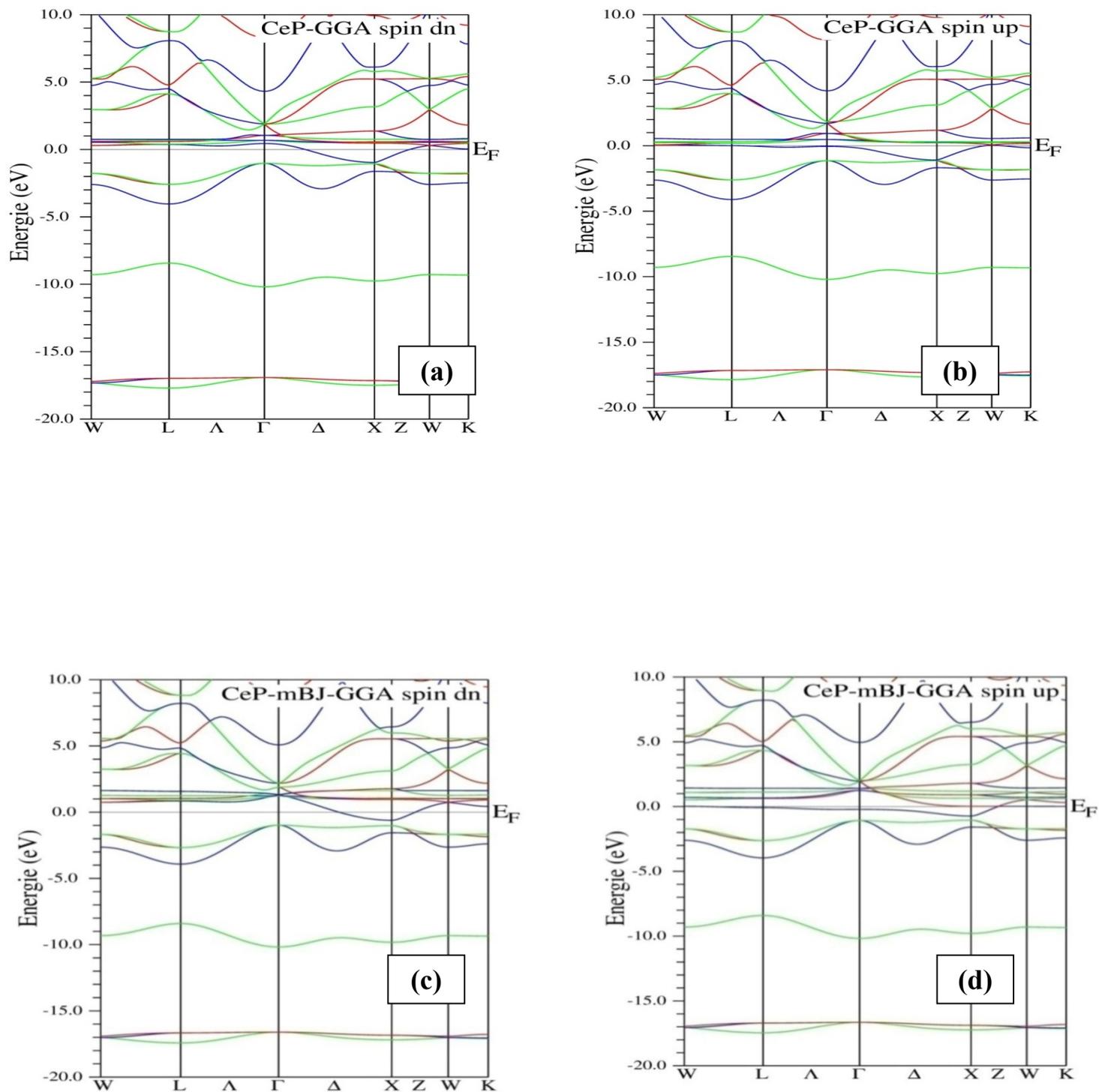


Figure III.21 : Les structures de bandes de CeP dans la phase B_1 calculé par GGA pour le spin dn (a) et spin up (b) et mBJ-GGA pour le spin dn (c) et spin up (d).

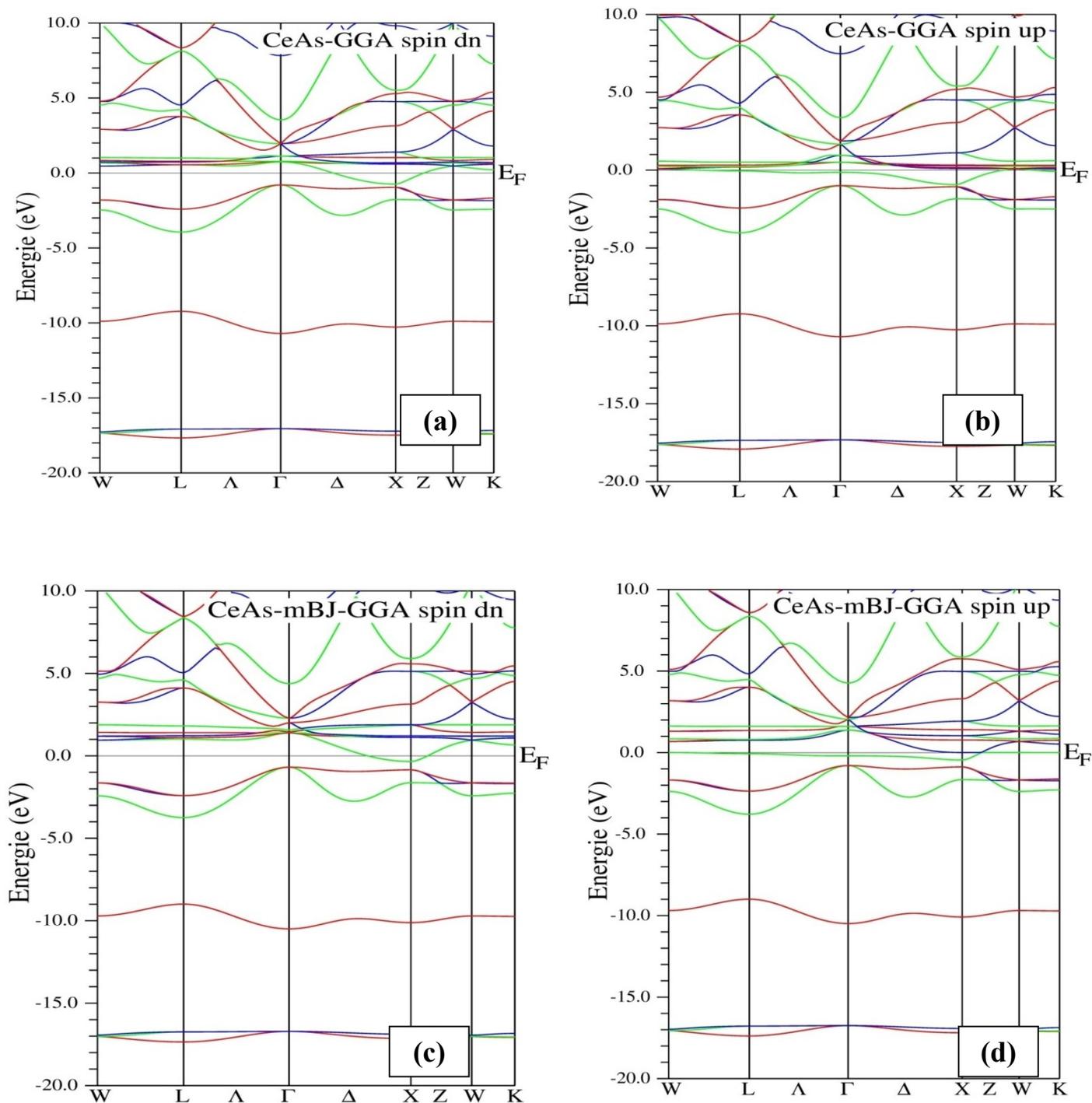


Figure III.22 : Les structures de bandes de CeAs dans la phase B_1 calculé par GGA pour le spin dn (a) et spin up (b) et mBJ-GGA pour le spin dn (c) et spin up (d).

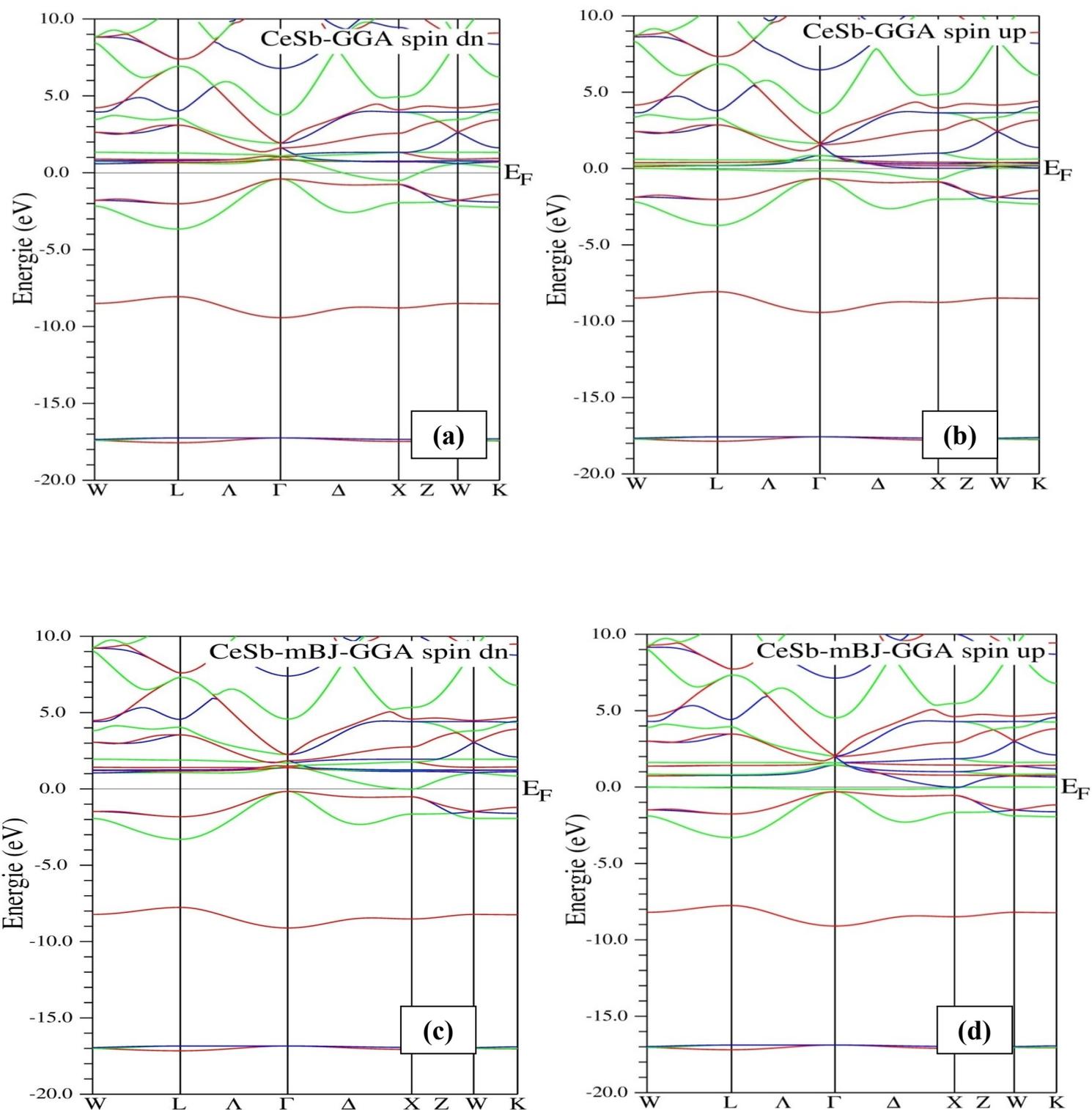


Figure III.23: Les structures de bandes de CeSb dans la phase B_1 calculé par GGA pour le spin dn (a) et spin up (b) et mBJ-GGA pour le spin dn (c) et spin up (d).

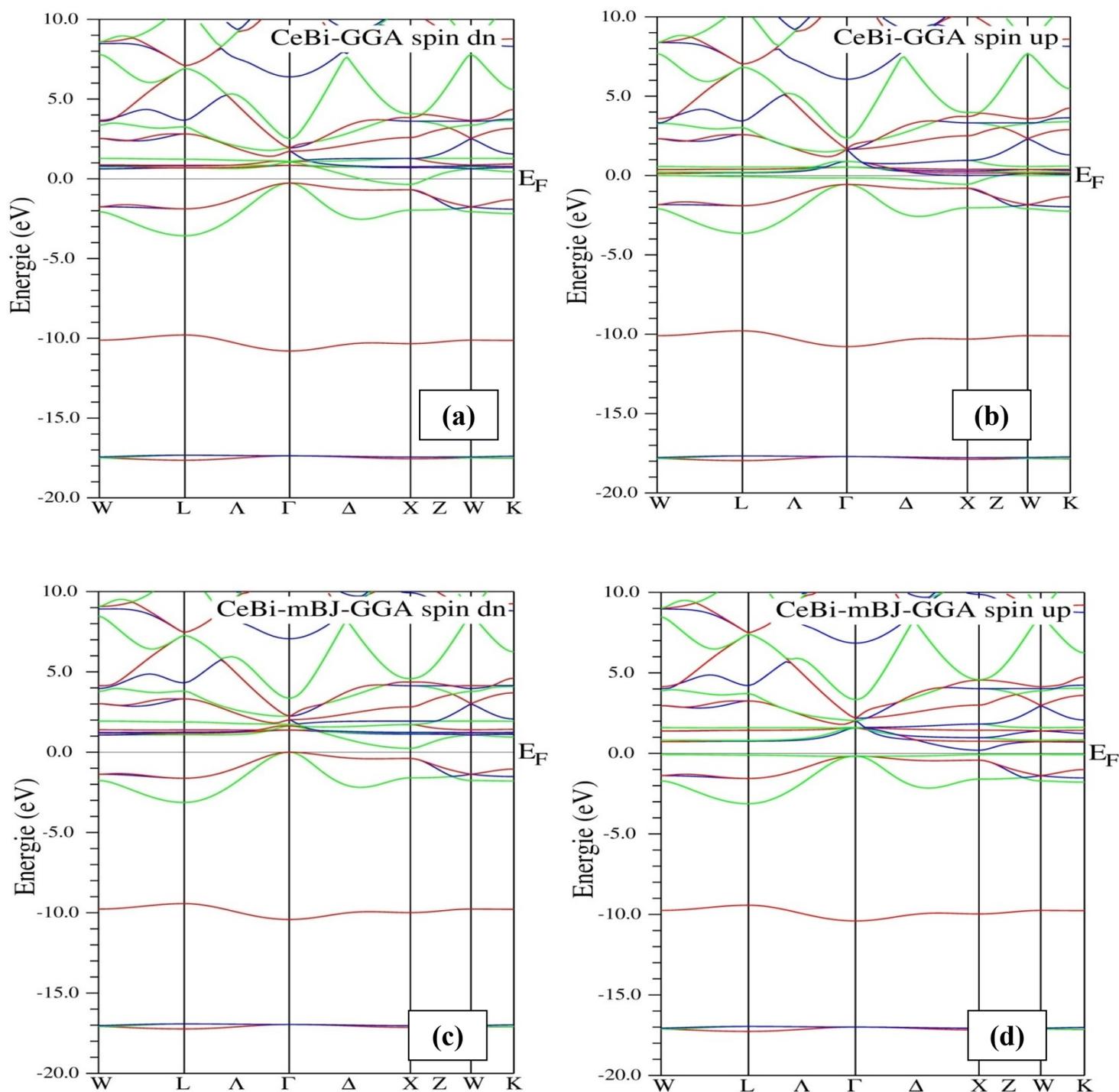


Figure III.24: Les structures de bandes de CeBi dans la phase B_1 calculé par GGA pour le spin dn (a) et spin up (b) et mBJ-GGA pour le spin dn (c) et spin up (d).

Selon les Figures (III.20, III.21, III.22, III.23 et III.24):

- La structure de bande des composés CeN, CeP, CeAs, CeSb et CeBi montrent le caractère métallique pour le **spin-up** dans les deux approximations GGA et mBJ-GGA.
- Pour le **spin dn** nous avons les résultats suivants:
 - Le composé CeN était trouvé un métal par les deux approximations GGA et mBJ-GGA.
 - Les composés CeSb et CeBi) sont des Demi-métaux par l'approximation mBJ-GGA et ils sont des semi-métaux par l'approximation GGA.
 - Le composé CeP et CeAs est un presque demi-métal par l'approximation GGA et ils sont des demi-métaux par l'approximation mBJ-GGA
 - Pour les matériaux qui représentent un caractère demi-métallique leurs gaps énergétique est indirect entre le minimum de la bande de conduction BC situé au point X de la première Zone de Brillouin avec le maximum de la bande valence BV situé au point Γ . Nous avons résumé nos résultats dans le tableau (III.5).

Finalement, et comme un résumé nous avons regroupé les caractères des CeX dans le tableau (III.6) et il est vraiment visible qu'il y a des contradictions entre les résultats théoriques, cela est due à la méthode utilisée et l'existence des états f .

Tableau III.5: Les valeurs des gaps d'énergie E_g (eV) pour le composé CeX calculées par GGA et mBJ-GGA.

Les composés	E_g (eV)		
	GGA	mBJ-GGA	Théorique
<i>CeP</i>	0.06	0.365	-
<i>CeAs</i>	0.05	0.344	-
<i>CeSb</i>	-	0.16	0.35295 [9]
<i>CeBi</i>	-	0.239	0.31343 [9]

D'après le tableau :

- on remarque l'absence des données expérimentales pour les quatre composés.
- L'absence des résultats théorique pour les composés CeP et CeAs.
- Pour le gap de CeBi est comparable avec autre travail théorique.

Tableau III. 6: Le caractère des matériaux CeX dans la structure NaCl et en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M métal, SM semi-métal et DM demi-métal).

	Nos calculs		Duan [10]	Guessabi [9]	
	GGA	mBJ-GGA	Théorique	GGA	EV-GGA
CeN	M	M	SM	M	M
CeP	Presque DM	DM	SC	M	SM
CeAs	Presque DM	DM	SC	M	SM
CeSb	SM	DM	SM	SM	DM
CeBi	SM	DM	-	SM	DM

III.5.3. La densité d'états électronique:

La densité d'états électroniques (en anglais Density of States) ou DOS, est une grandeur essentielle pour calculer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et les bandes de conduction.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielle par les approximations GGA, mBJ-GGA pour CeN, CeP, CeAs, CeSb et CeBi et elle sont illustrées sur les figures (III.25, III.26, III.27, III.28 et III.29) respectivement. Notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 eV.

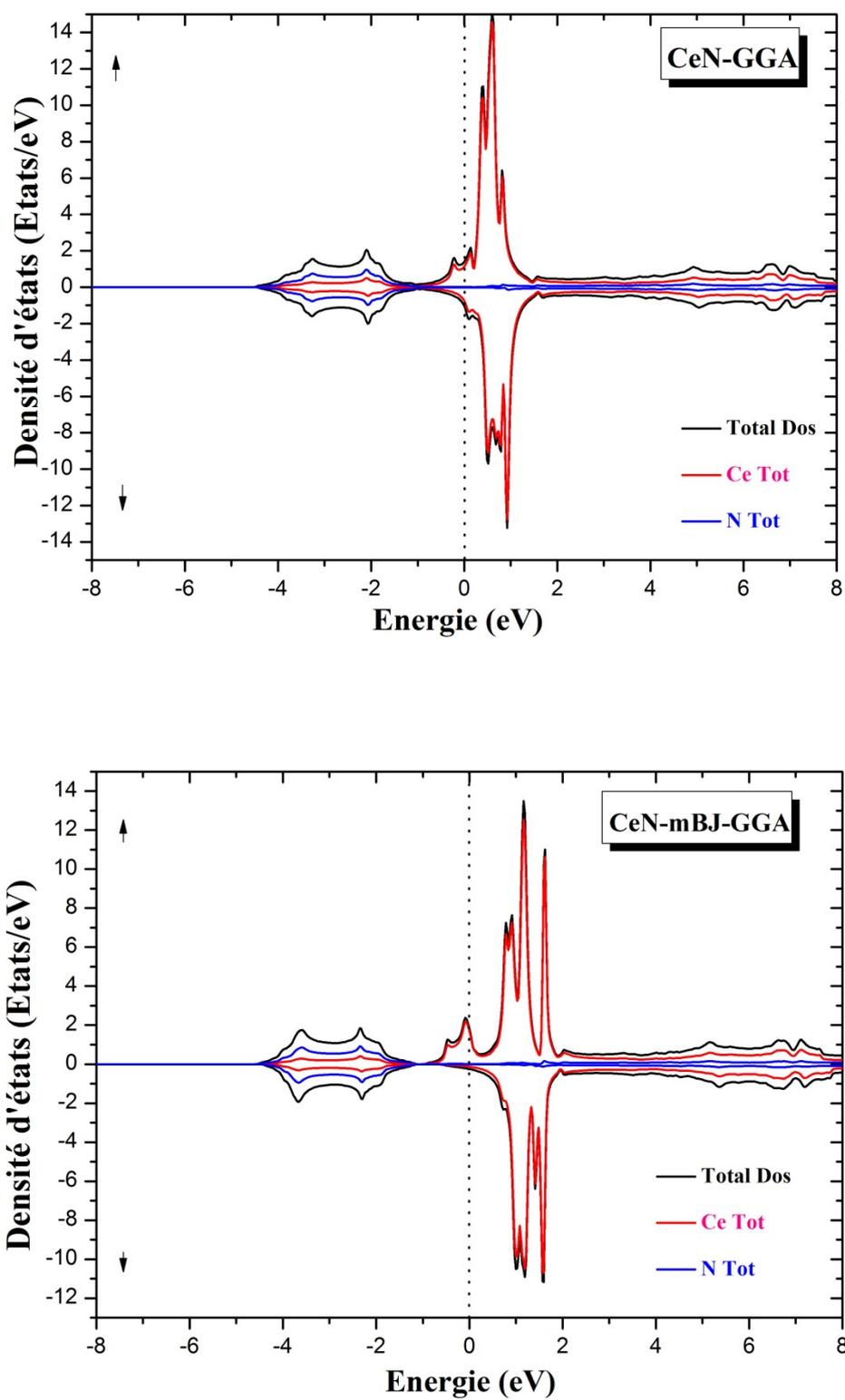


Figure III. 25: La densité d'états de CeN dans la phase B_1 calculée par GGA et mBJ-GGA.

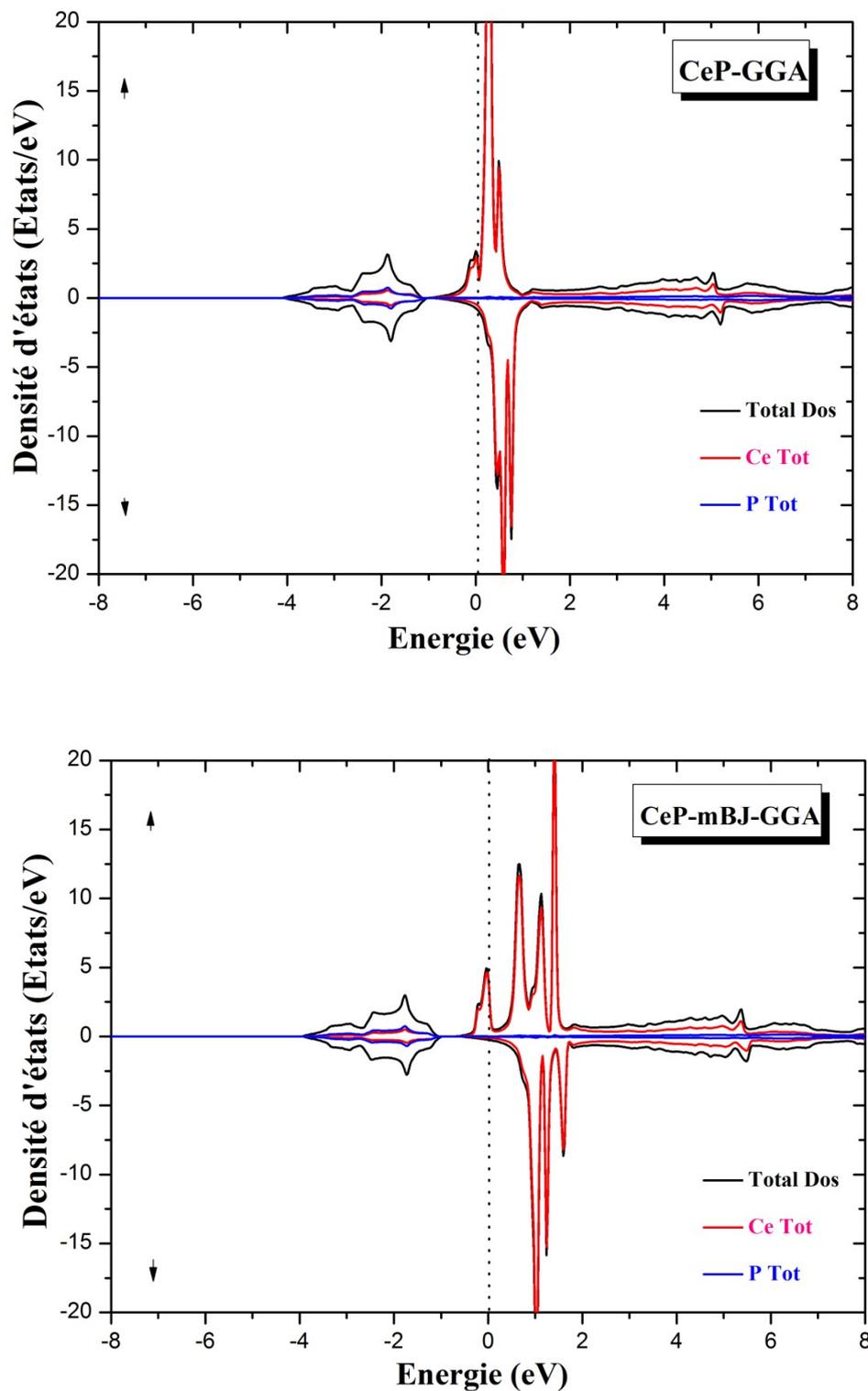


Figure III. 26: La densité d'états de CeP dans la phase B_1 calculée par GGA et mBJ-GGA.

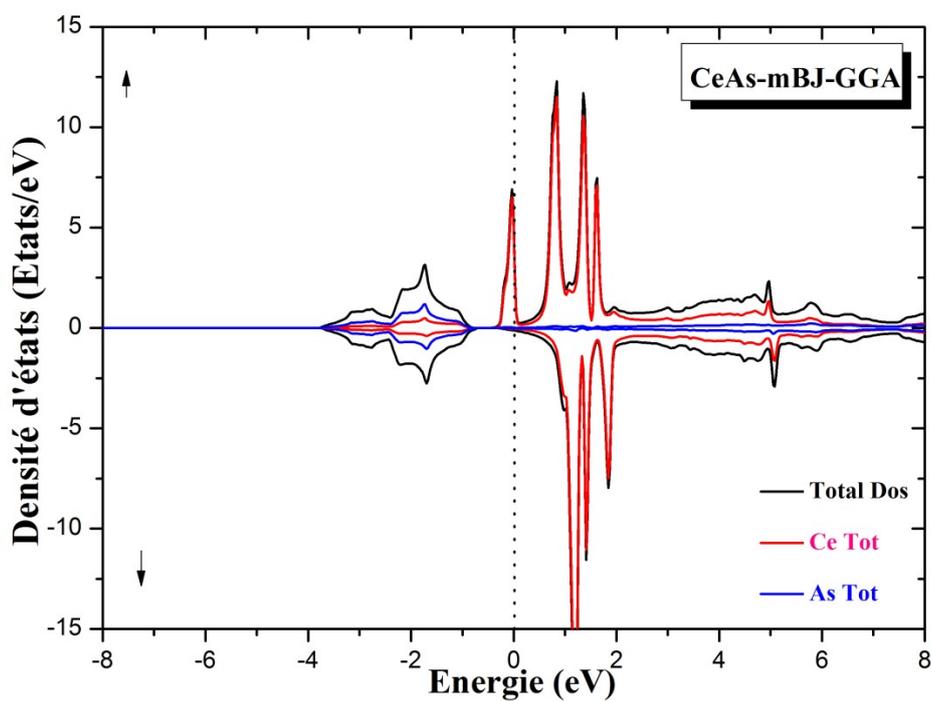
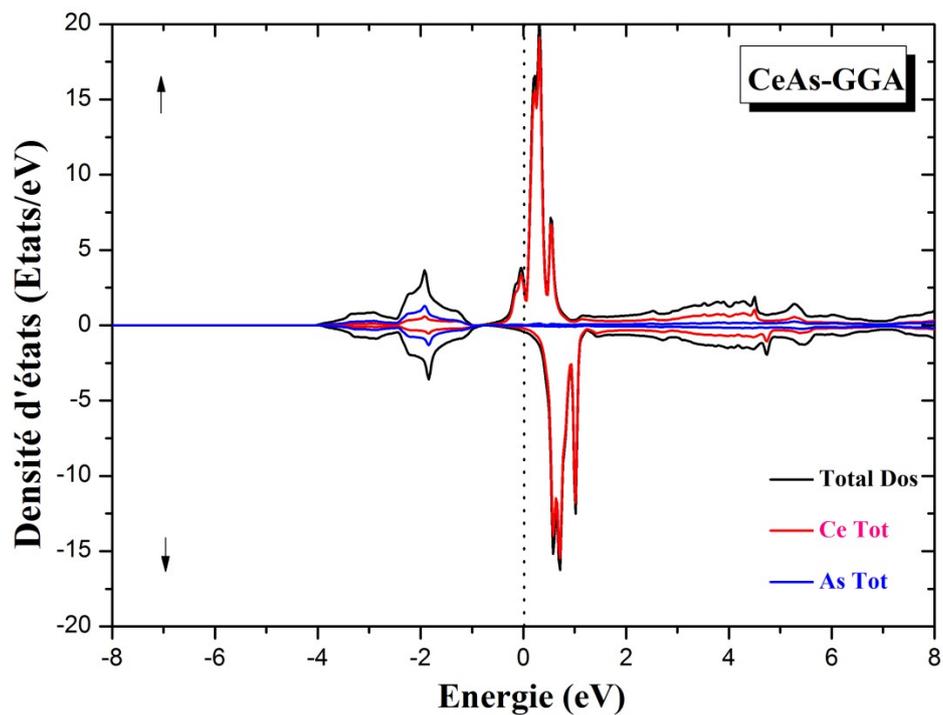


Figure III. 27: La densité d'états de CeAs dans la phase B_1 calculée par GGA et mBJ-GGA.

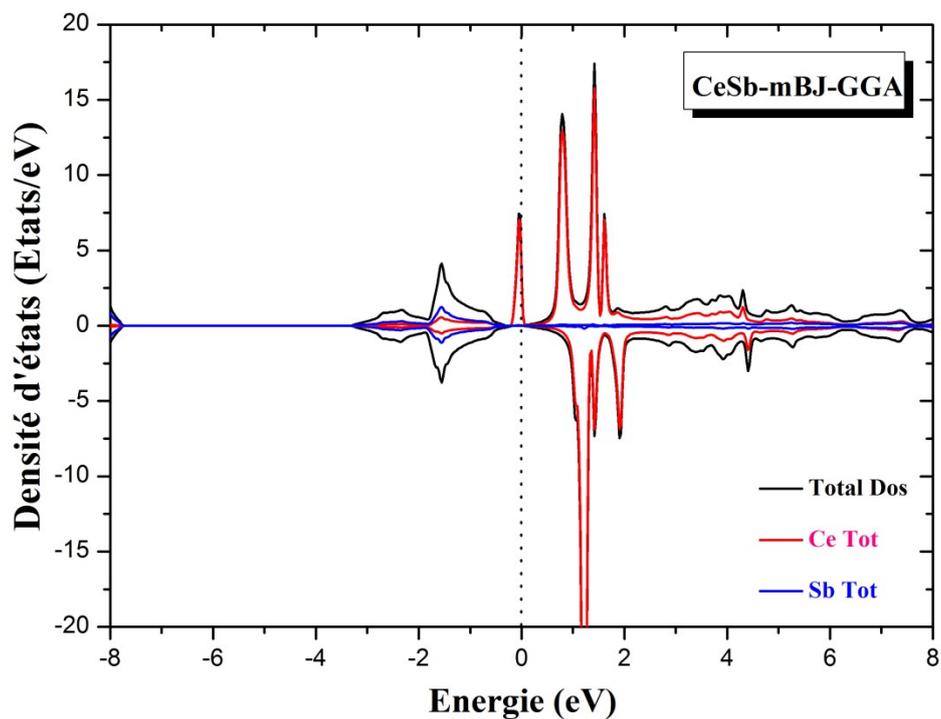
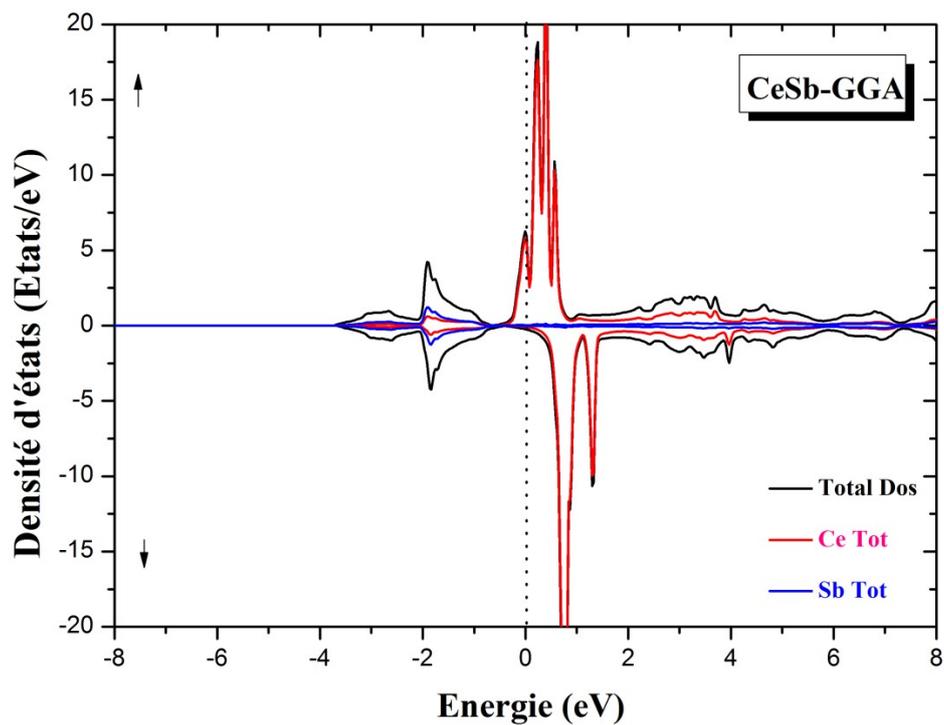


Figure III. 28: La densité d'états de CeSb dans la phase B_1 calculée par GGA et mBJ-GGA.

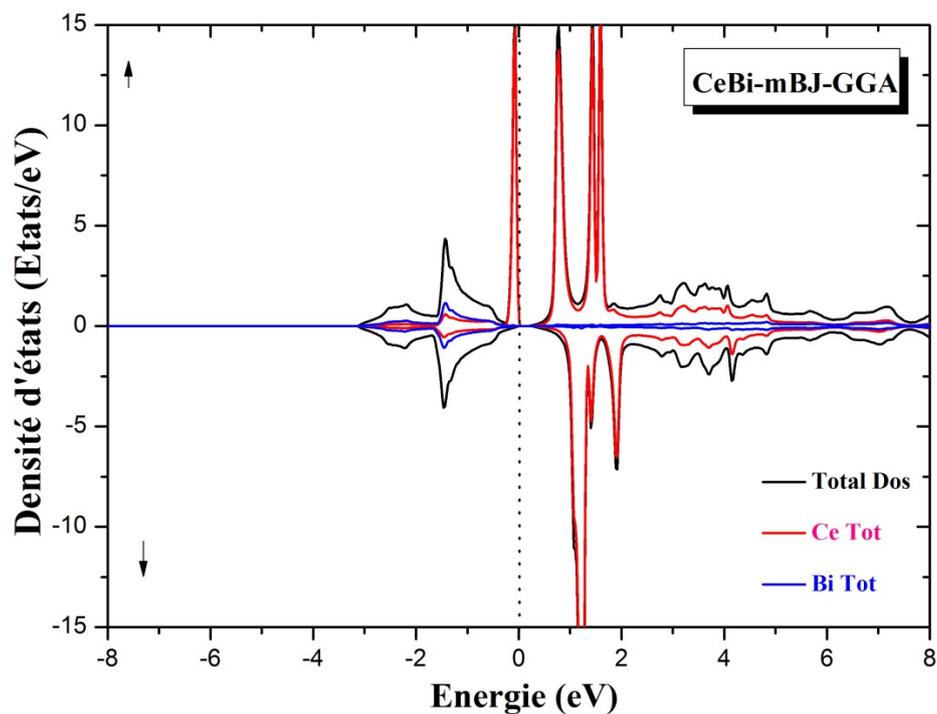
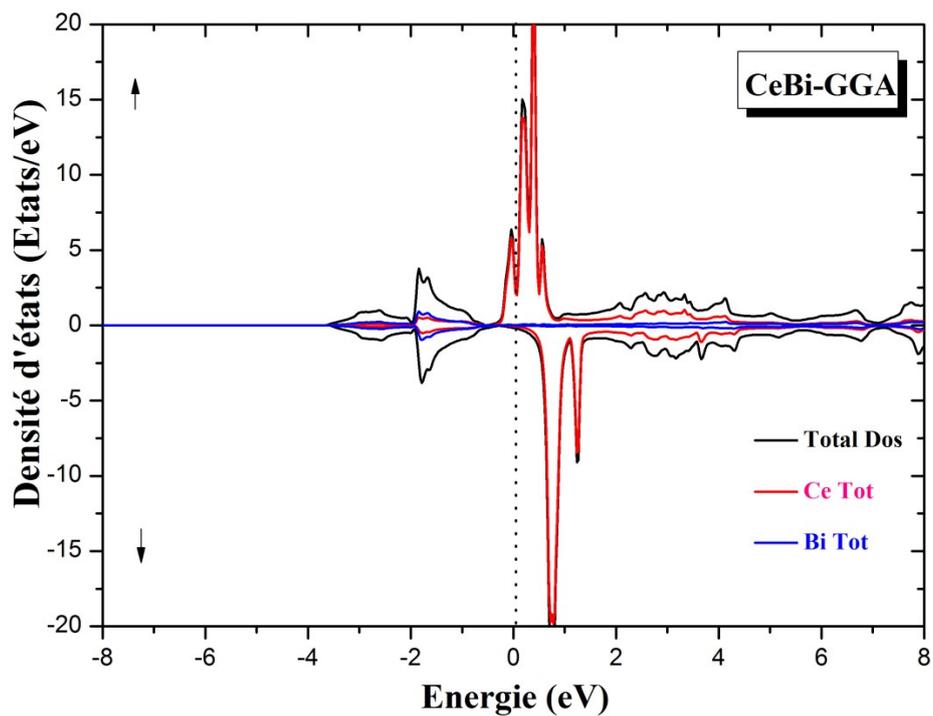


Figure III. 29: La densité d'états de CeBi dans la phase B_1 calculée par GGA et mBJ-GGA.

Les Figure (III.25, III.26, III.27, III.28 et III.29) représentent la densité d'états totale des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) calculées par l'approximation GGA et mBJ-GGA.

- ❖ À partir de la Figure (III.25) on remarque que:
 - La bande de valence est dominée par les états de N avec une faible contribution des états Ce, tandis que la bande de conduction est dominée par les états de Ce.
- ❖ La Figure III.26 montre que:
 - La bande de valence est une contribution des états P et Ce, tandis que la bande de conduction est presque totalement dominée par les états de Ce.
- ❖ À partir de la Figure (III.27) on observe que:
- ❖ Le même comportement électronique de la densité d'états du CeP est observé pour CeAs. La bande de valence est aussi légèrement dominée par les états de As et une légère contribution de Ce, tandis que la bande de conduction est une forte contribution des états Ce.
- ❖ La figure (III.28) on montre:
 - Que la bande de valence est légèrement dominée par les états de Sb avec une faible contribution des états Ce, tandis que la bande de conduction est dominée par les états de Ce.
- ❖ Finalement Figure (III.29) montrent que:
 - La bande de valence est un mélange de contribution des états de Bi et Ce, alors la bande de conduction est presque dominée par les états de Ce.

On remarque que d'après les cinq figures (III.25, III.26, III.27, III.28 et III.29) les calculs faits par l'approximation GGA des spin-up et spin-dn ont des aspects différents. Par rapport aux calculs faits par la mBJ-GGA a changée les positions des bandes.

III.6. Les propriétés magnétiques des CeX (N, P, As, Sb et Bi):

III.6.1. Rappel sur le magnétisme:

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, grâce à leur grande richesse de comportement. Par ailleurs, le magnétisme occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [85].

D'après la mécanique quantique, l'origine du magnétisme dans la matière est du'au mouvement orbitales des électrons autour du noyau, ce mouvement circulaire est associé à un moment cinétique orbitales L et un moment magnétique dipolaire mor 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 total m :

Le moment magnétique total est la somme des moments magnétiques orbitales et de spin s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_o + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (\text{III-6})$$

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

Certaines des propriétés magnétiques peuvent être résumées comme suit :

- **Propriété paramagnétique :**

Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [90].

- **Le ferromagnétisme :**

Se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique [91].

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

Nous avons calculé le moment magnétique totale (m_{0tot}) ainsi que ceux des atomes Ce, N, P, As, Sb et Bi en utilisant l'approximation GGA puis les comparés avec les données théoriques; et les résultats sont regroupés dans le tableau (III.7).

Tableau III.7: Les valeurs théoriques et expérimentales de moments magnétiques (m_0) calculées pour les CeX (X=N, P, As, Sb, Bi) par l'approximation GGA.

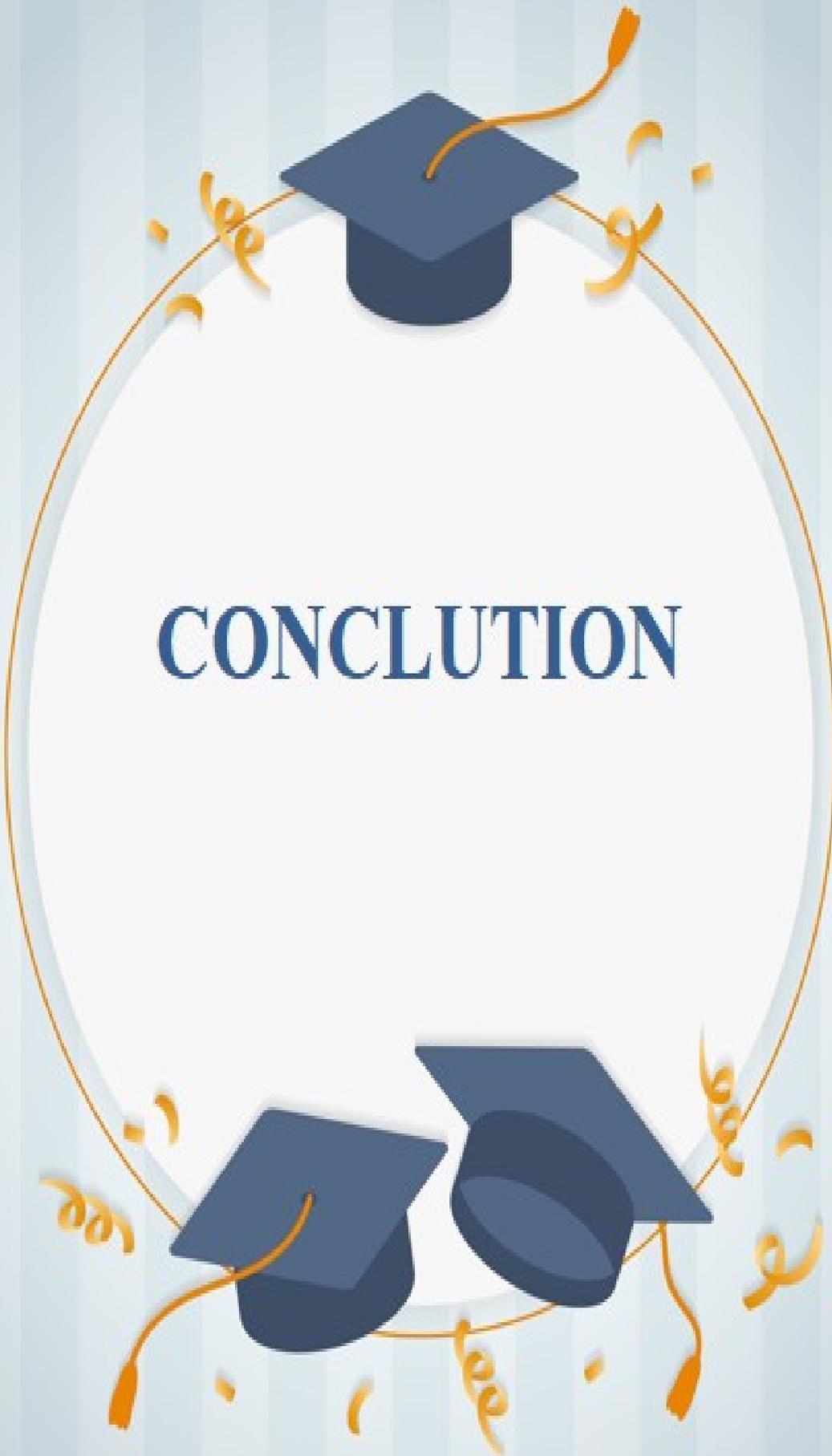
<i>Le composé</i>	M_{0tot} <i>interstitielle</i>	$m_0(Ce)$ <i>(μ/atome)</i>	$m_0(X)$ <i>(μ/atome)</i>	m_{0tot} <i>(μ_0/atome)</i>	m_{0th}
CeN	0,12273	0,73629	-0,02845	0,83057	-
CeP	0,07393	0,81550	-0,00541	0,88400	0.7 [92]
CeAs	0,06800	0,91044	-0,00525	0,97219	0.86 [81]
CeSb	0,04271	0,96416	-0,00720	0,99967	-
CeBi	0,02485	0,97980	-0,00461	1,00004	1.01 [9]

On note que le moment magnétique total est égal ou presque égal à $1 \mu\text{B}$ pour les alliages CeX ($X=\text{N, P, As, Sb et Bi}$). On constate toujours du tableau (III.7) que la contribution de l'atome Ce 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.

Le moment magnétique total de la structure B_1 croit lors du changement de l'atome $X=\text{N, P, As, Sb et Bi}$.

On remarque que pour CeP , CeAs et CeBi , nos résultats sont en bon accord avec les résultats théoriques.

A cause de l'absence des données expérimentales et théoriques pour les composés CeN et CeSb on n'a pas pu faire la comparaison.



CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales telles que, la constante de réseau, le module de compressibilité et sa dérivé, la stabilité structurale est magnétique, les propriétés électroniques (structure de bandes et densité d'état) et les propriétés magnétiques (Moment magnétique) des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi), du groupe lanthanide-A3 de tableau périodique.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K.

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

Nos résultats montrent que la phase la plus stable est la phase magnétique pour CeP, CeAs, CeSb et CeBi alors que pour le CeN il y a presque une superposition entre les deux états (magnétique et non magnétique).

Il est intéressant de noter que le paramètre de réseau augmente et le module de rigidité diminue quand le nombre atomique Z du X (N, P, As, Sb et Bi) croit pour les deux phases B₁ et B₂.

Nos résultats montrent que la phase la plus stable est la phase B₁ (de type NaCl) de composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi). Avec une transition de phase de B₁ vers la phase B₂.

Pour trouver la pression de transition on a calculé la variation de l'enthalpie (ΔH) en fonction de volume dans la phase B₁ et B₂ calculé par l'approximation GGA.

Conclusion

- Pour le composant CeN, nous avons trouvé qu'il n'existe aucune transition de phase. Mais d'après le résultat expérimental de G. Vignale et *al.* [81] qui prouve que si on augmente la pression à 70 GPa on aura une transition.
- Nous avons trouvé que le Cérium mononictides la transition de phase entre la structure NaCl vers la structure CsCl se produit à 19.59 GPa, 17.11 GPa, 9.524 GPa et 10.38 GPa pour les composés CeP, CeAs, CeSb et CeBi respectivement.

Nous avons utilisés les approximations GGA et mBJ-GGA pour le calcul des propriétés électroniques dans la phase la plus stable. L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que :

- Pour le spin up les composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi) ont un caractère métallique.
- Et pour le spin down on a trouvé que:
 - CeN est un métal par l'approximation GGA et mBJ-GGA.
 - CeP et CeAs sont des demi-métaux par l'approximation GGA et mBJ-GGA.
 - Par l'approximation GGA les composantes CeSb et CeBi sont des Semi-métaux et par l'approximation mBJ-GGA sont des demi-métaux.

Le calcul de la densité d'état a montre que la bande de conduction sont déminées par les états Ce et les bandes de valence sont déminées par les états X (X=N, P, As, Sb et Bi) et une légère contribution des états Ce.

En utilisant la GGA, le moment magnétique a été trouvé dans l'intervalle $[0.8\mu B - 1\mu B]$ pour les composants CeX (N, P, As, Sb et Bi) et il a été conclu que l'atome X n'a aucun effet sur le moment magnétique.

A la fin de ce manuscrit, on déduit que les CeX sont des matériaux qui représentent beaucoup d'anomalie suite à l'existence des états 4f. Il sera préférable dans le future d'utiliser autre méthode pour recalculer tous les propriétés des CeX et comparer avec se qu'on a trouvé.

Référence

1. BELAID, N., *Etude des propriétés physiques fondamentales de quelques composés de terres rares*, 2020, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
 2. SASSAOUI, D., *Contribution à l'étude des propriétés physique de BiCuSeO: calcul ab-initio*, 2020, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
 3. Myers, S. and A. Narath, *Anomaly in the NMR shifts of P and As in CeP and CeAs. Solid state communications*, 1973. 12(1): p. 83-86.
 4. Eremets, M., et al., *Metallic Csl at pressures of up to 220 gigapascals. Science*, 1998. 281(5381): p. 1333-1335.
 5. Svane, A., et al., *Theory of the electronic and magnetic structure of cerium pnictides under pressure. Solid state communications*, 1997. 102(6): p. 473-477.
 6. Svane, A., et al., *Electronic structure of cerium monopnictides under pressure. Journal of Physics: Condensed Matter*, 1998. 10(24): p. 5309.
 7. Gour, A., S. Singh, and R. Singh, *Study of high-pressure phase transition of CeTe and EuTe through three-body interaction potential approach. Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008. 69(7): p. 1669-1675.
 8. Lu, H. and L. Huang, *Unraveling the 4f electronic structures of cerium monopnictides. Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020. 32(48): p. 485601.
 9. GUESSABI, H., *Contribution a l'étude théorique des propriétés structurales, électroniques et thermiques des composés CeX (X= N, P, As, Sb et Bi)*, 2016, Université Mohamed Boudiaf, M'sila.
 10. Duan, C.-G., et al., *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth monopnictides. Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007. 19(31): p. 315220.
 11. Bohr, F., *Calcul théorique de spectres d'absorption X avec l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT)*, 1993, Université Henri Poincaré-Nancy 1.
 12. Dagens, L., *Application de la méthode de l'atome neutre auxiliaire au calcul de l'énergie des métaux simples. Journal de Physique*, 1973. 34(10): p. 879-889.
 13. Jecko, T., *Autour de l'approximation de Born-Oppenheimer de collisions moléculaires*, 2004, Université Rennes 1.
 14. BELBEL, A., *Étude par la DFT l'énergie de surface d'une Montmorillonite Homoionque: L'influence de l'Eau Adsorbée*, 2015, جامعة الجلفة.
 15. MERAD BOUDIA, I., *Analyse topologique de la densité électronique pour le calcul des propriétés locales*, 2016.
 16. AQUINA, Z., *Calcul des propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs*, 2017, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
 17. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas. Physical review*, 1964. 136(3B): p. B864.
 18. MUSTAPHA, H.S., *MASTER EN CHIMIE*.
 19. Allal, O., *Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO)*, 2010, Thèse de doctorat, universite Mohamed Boudiaf, Oran.
 20. Kettih, D., *Etude ab-initio de petits agrégats de OsnFe (avec n= 1, 2,..., 5)*, 2013, UMMTO.
 21. ATTOU, M., *Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des composés Gdx (x= Mg, Be, Ca) par la méthode fp-lmto*, 2020
- Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie-Mohamed Boudiaf
22. Brillouin, L., *Les problèmes de perturbations et les champs self-consistents. J. phys. radium*, 1932. 3(9): p. 373-389.

23. Des Cloizeaux, J., *Transition entre états métalliques et isolants pour un gaz d'électrons. Application aux bandes d'impuretés et aux antiferromagnétiques*. I. *J. phys. radium*, 1959. 20(6): p. 606-620.
24. BENZAGHOU, H., *Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques des semi-conducteurs chalcopyrites CuGaX₂ (X= S, Se)*. 2012.
25. ZENAGUI, M., *Etude des propriétés Electroniques et Structurales du composé intermétallique FexCo_{1-x}Al*.
26. BENALLAL, M., et al., *L'effet du couplage spin-orbit dans le demi-Heusler Tl₂Sb: étude ab-initio*.
27. Oudina, M., *Etude ab initio des propriétés fondamentales du Carbure de Lutécium*, 2019, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
28. Simoes, M., *Modélisation eulérienne de la phase dispersée dans les moteurs à propergol solide, avec prise en compte de la pression particulaire*, 2006.
29. Lasserri, R.I.-D., *Distribution spatiale de fermions fortement corrélés en interaction forte: formalisme, méthodes et phénoménologie en structure nucléaire*, 2018, Université Paris-Saclay.
30. Imene, B., MASTER ACADEMIQUE.
31. SOUMIA, M.B., *Etude de l'influence d'échange et corrélation sur les propriétés électroniques et magnétiques des nouveaux matériaux base de Ruthénium*, 2014, UNIVERSITE D'ORAN.
32. Javan, A., *Transitions à plusieurs quanta et amplification maser dans les systèmes à deux niveaux*. *J. phys. radium*, 1958. 19(11): p. 806-808.
33. Durand-Richard, M.-J., *De l'analyseur différentiel à l'ordinateur: le parcours de Douglas R. Hartree (1897-1958)*. *Revue de Synthèse*, 2018. 139(3-4): p. 289-326.
34. Lykos, P. and G. Pratt, *Discussion on the Hartree-Fock approximation*. *Reviews of Modern Physics*, 1963. 35(3): p. 496.
35. REGUIEG, S., *Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire*.
36. Rahal, N., *Etude structurale on méthode DFT des complexes des métaux de transition a Ligand Thiosemicarbazone*. 2020.
37. Vulliermet, N., *Investigation théorique du mécanisme de physisorption: application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité*, 2000, University of Geneva.
38. Einstein, A., *Chapitre II Théorie de la fonctionnelle de densité*. DE MAGISTER: p. 19.
39. Djefjel, A., N. Hamidatou, and S. Gagui, *Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des alliages ternaires BaSe_{1-x}Sx*. 2019.
40. Skipetrov, S., B. van Tiggelen, and J. Page, *La localisation forte d'Anderson des ondes classiques*. *Images de la physique 2009*, 2010: p. 75-80.
41. Zerd, Z., *Prédiction théorique de la transition de phase structurale et les propriétés thermodynamiques des matériaux Half-Heusler*, 2020, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
42. Zaari, H., *Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux: cas du ZnTe, CdFe₂O₄, MgB₂*. 2015.
43. Houari, A. and H. Kabache, *Etude de la structure électronique et du magnétisme des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS)*, 2018, université Abderrahmane Mira-Bejaia.
44. Faizan, M., et al., *Ab-initio prediction of structural, electronic and magnetic properties of Hexafluoromanganete (IV) complexes*. *International Journal of Modern Physics B*, 2018. 32(24): p. 1850270.
45. 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.
46. Lavoie, É., *Algorithme de calcul du manoïde dérivé d'une boucle finie* 2006: Université du Québec à Chicoutimi.

47. *Dorado, B., Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique: influence des fortes corrélations, 2010, Aix-Marseille 2.*
48. *MEKKI, H., Propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de l'état fondamentale des composés KCrZ, 2019, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.*
49. *BIDAI, K., Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques des anti-fluorites Na₂X (X= S, Se et Te) par la méthode ab-initio (FP-LAPW), 2015.*
50. *Touhami, Z., L'effet de contrainte sur l'anisotropie magnétique dans les alliages du Fer Cobalt (FeCo), 2016, Université Mohamed Boudiaf, M'sila.*
51. *TOUAM, S., Etude de 1^{er} principe des propriétés fondamentales des alliages quaternaires, 2015, BADJI MOKHTAR UNIVERSITY.*
52. *Bouallam, F., Etude des propriétés électroniques et magnétiques du Fe/Pt et Fe/Ir, 2020, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.*
53. *Bendiff, M.M. and M. Bada, Contribution à l'étude des propriétés physiques fondamentales des matériaux chalcopyrites pour des applications photovoltaïques, 2020, Univ M'sila.*
54. *Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. Physical review, 1937. 51(10): p. 846.*
55. *BENYELLOUL, K., Laboratoire d'Etude et Prédiction de Matériaux Unité de Recherche de Matériaux et Energies Renouvelables.*
56. *Walid, A., Diplôme de Doctorat en Sciences, 2016, Université d'Oran.*
57. *L'ELECTRONIQUE, M.P. and D.M. LE DIPLOME, La structure électronique des pérovskites défectives en atome d'oxygène de type MNbO_{3-x} (M= Ba, Sr): Calcul des premiers-principes.*
58. *Rabie, A., Etude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés fluoro-pérovskites à base de sodium NaXF₃ (X= Mg, Zn) par la méthode FP-LAPW, 2018.*
59. *MISSOUM, A., Contribution à l'étude des propriétés mécaniques, optoélectroniques et thermodynamiques des alliages demi Heusler à base de (Al, Ga) par la méthode (FP-LAPW), 2015.*
60. *Kalarasse, L., Étude des propriétés élastiques, électroniques et optiques des composés à base des éléments des groupes I, III et V, 2011.*
61. *Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid state communications, 2000. 114(1): p. 15-20.*
62. *Soler, J.M. and A.R. Williams, Simple formula for the atomic forces in the augmented-plane-wave method. Physical Review B, 1989. 40(3): p. 1560.*
63. *Blügel, S. and G. Bihlmayer, Full-potential linearized augmented planewave method. Computational nanoscience: do it yourself, 2006. 31: p. 85.*
64. *Nikolaev, A., D. Lamoen, and B. Partoens, Extension of the basis set of linearized augmented plane wave (LAPW) method by using supplemented tight binding basis functions. The Journal of chemical physics, 2016. 145(1): p. 014101.*
65. *DERKAOUI, Z., Etude théorique des propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs ZnO, ZnS, CdO, CdS, et CdTe; Application aux multicouches, 2018.*
66. *Abdeselem, L. and H. Mohammed, Etude des propriétés optoélectroniques du ternaire semi-conducteur ZnSnP₂ Application photovoltaïque, 2019, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.*
67. *ALLAL, M., Etude des propriétés physiques fondamentales du semi-conducteur ZnSnP₂, 2018, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.*
68. *Gui, X. and W. Xie, Crystal Structure, Magnetism, and Electronic Properties of a Rare-Earth-Free Ferromagnet: MnPt₅As. Chemistry of Materials, 2020. 32(9): p. 3922-3929.*
69. *Djama, M., Étude de l'effet de l'impureté magnétique sur les propriétés électroniques de ZnTe. 2019.*

70. Mili, I., *La structure électronique et les propriétés de transport des matériaux TiX_2 ($X= S, Se$ et Te)*, 2017, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
71. ADJAILIA, F., *Propriétés Structurales, Electroniques et Optiques des Composés Ternaires $NaAlH_4$ et $LiAlH_4$* , 2012.
72. BOUGUERRA, K., *L'effet de la structure sur les propriétés électroniques et magnétiques dans les alliages d'Heusler*, 2019, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
73. SEGHIRI, S.E., *Investigation théorique des propriétés fondamentales des composés semi-conducteurs binaires par la méthode FP-LAPW*, 2018.
74. Ali Arioua, S., *Étude de la structure et les propriétés thermodynamiques de l'oxyde spinel $Li_2Co_2O_4$* , 2018, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
75. HELLAL, T., *Etude premier principes du ferromagnétisme dans les alliages à base de terres rares et métaux de transition*, 2019.
76. Laslo, A.-I., *Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et métalloïdes*, 2013, Grenoble.
77. 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.
78. 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.
79. Vedel, I., et al., *Electronic and crystallographic transitions induced by pressure in CeP*. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1987. 20(23): p. 3439.
80. Hossain, M.T. and A. Hannan, *Pressure Induced Structural Phase Transition and Valence Change*. *American Journal of Condensed Matter Physics*, 2017. 7(1): p. 1-5.
81. Osakabe, T., et al., *Magnetic structure of CeAs under high pressure*. *Physica B: Condensed Matter*, 2000. 281: p. 434-436.
82. Mankad, V., et al. *Pressure-induced structural phase transition and elastic properties in rare earth CeBi and LaBi*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2012. IOP Publishing.
83. Chandiramouli, R., P. Gopinath, and S. Sriram, *Investigation on electronic transport property of cerium nitride nanoribbon-based molecular device: a first-principles study*. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2014. 4(2): p. 108.
84. Leger, J., D. Ravot, and J. Rossat-Mignod, *Volume behaviour of CeSb and LaSb up to 25 GPa*. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1984. 17(28): p. 4935.
85. Dobson, J.F., G. Vignale, and M.P. Das, *Electronic density functional theory: recent progress and new directions*. 2013.
86. Werner, A., et al., *Absence of pressure-induced valence change in CeAs*. *Physics Letters A*, 1983. 97(5): p. 207-209.
87. Singh, S., R. Chauhan, and A. Gour, *Pressure Induced Phase Transition in Monopnictides CeSb and LaSb*. *Turkish Journal of Physics*, 2008. 32(5): p. 287-290.
88. Jayaraman, A., et al., *Pressure-induced valence change in cerium phosphide*. *Physical Review Letters*, 1976. 36(7): p. 366.
89. Leger, J., et al., *Structural transition and volume compression of CeBi up to 20 GPa*. *Journal de Physique*, 1985. 46(6): p. 889-894.
90. HETACHE, N., *Propriétés électroniques et magnétiques du dioxyde de Crome: CrO_2* , 2016, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
91. Barkat, I., *Etude du premier principe des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés: $CoVTiX$ ($X= As, Si$)*, 2017, Université Mohamed Boudiaf, M'sila.
92. Osakabe, T., et al., *Novel magnetic structures of the low-carrier system CeP under high pressure*. *Physica B: Condensed Matter*, 1997. 230: p. 645-648.

المخلص

يتعلق هذا العمل بالدراسة النظرية باستخدام طرق *ab-initio* للخصائص الهيكلية والإلكترونية لمركبات السيريوم أحادي النيكتايد CeX ($X=N, P, As, Sb$ et Bi) تم استخدام طريقة (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). لحساب الخصائص الهيكلية والمغناطيسية استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لمصطلح إمكانية التبادل والارتباط (XC). القيم التي تم الحصول عليها تتفق مع النتائج التجريبية والنظرية. لذلك استخدمنا تقريب GGA و mBJ-GGA لحساب الخصائص الإلكترونية.

أشارت نتائج هذه الدراسة إلى أن المرحلة الأكثر ثباتاً هي المرحلة B_1 (نوع NaCl) لمركبات CeX ($X=N, P, As, Sb$ et Bi)، مع انتقال طور من B_1 إلى المرحلة B_2 . سمحت لنا دراسة هيكل النطاقات الإلكترونية باستنتاج أن مركبات $CeN, CeP, CeAs, CeSb$ و $CeBi$ هي معادن بتقريب GGA و mBJ-GGA للدوران لأعلى، وللتدوير لأسفل فإن CeN عبارة عن معدن بواسطة تقريب GGA، و CeP و $CeAs$ عبارة عن نصف معادن بالتقريب GGA و mBJ-GGA وبالتقريب GGA فإن المكونات $CeSb$ و $CeBi$ هي شبه معادن و بالتقريب mBJ-GGA عبارة عن نصف معادن. العزم المغناطيسي الموجود يساوي $1 \mu_B$.

Résumé

Le présent travail concerne l'étude théorique par des méthodes ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés de Cérium mononictides CeX (X=N, P, As, Sb et Bi). On a utilisé la méthode (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour calculer les propriétés structurales et magnétiques nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats expérimentale et théoriques. Aussi nous avons utilisé l'approximation GGA et mBJ-GGA pour calculer les propriétés électroniques.

Les résultats de cette étude ont indiqué que la phase la plus stable est la phase B₁ (de type NaCl) des composés CeX (X=N, P, As, Sb et Bi), avec une transition de phase de B₁ vers la phase phase B₂. L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que les composés CeX (X=N, P, As et Sb) sont des métaux par l'approximation GGA pour le spin up. Pour le spin down CeN a un caractère métallique par l'approximation GGA et mBJ-GGA. Le CeP et CeAs ont un caractère Presque demi-métallique par l'approximation GGA et demi-métallique par l'approximation mBJ-GGA, alors que pour les composantes CeSb et CeBi ont un caractère semi-métallique par l'approximation GGA et demi-métallique par l'approximation mBJ-GGA. Le calcul de la densité d'état a montre que la bande de conduction sont déminées par les états Ce et les bandes de valence sont déminées par les états X (X=N, P, As, Sb et Bi) et une légère contribution des états Ce. Le moment magnétique été trouvé $\sim 1 \mu B$.

Abstract

This work concerns the theoretical study by ab-initio methods of the structural and electronic properties of the Cerium mononictides CeX compounds (X=N, P, As, Sb and Bi). The method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) was used. To calculate the structural and magnetic properties we have chosen the generalized gradient approximation (GGA) for the term exchange and correlation potential (XC). The values obtained are compared and in good agreement with the experimental and theoretical results, and indicate that the most stable phase is B_1 (NaCl type) of the CeX compounds (X=N, P, As, Sb and Bi), with a phase transition from B_1 to phase B_2 .

Also we have used the GGA and mBJ-GGA approximation to calculate the electronic properties. The study of electronic band structures led us to conclude that CeX compounds (X=N, P, As and Sb) in spin-up are metals by using GGA and mBJ-GGA. For the spin down CeN has a metallic behavior by using both GGA and mBJ-GGA approximations. CeP and CeAs found to be half-metals by GGA and mBJ-GGA approximations. However, CeSb and CeBi show a semi-metallic behavior using GGA approximation and half-metallic behavior by using mBJ-GGA approximation. The density of state calculation shows that the conduction band is origin from the Ce states and the valence band is the contributing by X states (X=N, P, As, Sb and Bi) and a slight contribution of Ce states. The magnetic moment found to be $\sim 1 \mu_B$.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ