

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



Projet de Fin d'Etudes
Pour l'obtention du diplôme de Master en : Physique des matériaux
Domaine : Science de la matière
Filière : Physique
Spécialité : Physique des matériaux
Thème

**Etude du premier principe des propriétés structurales,
électroniques, magnétique et la pression de transition
des composés Erbium Monopnictides ErX ($X=N, P, As, Sb$
et Bi)**

Présenté Par :

Melle : Benichou Maroua

Devant le jury composé de :

Dr. Demmouche Kamel.	MCA	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Président
Pr. Bensaid Djillali.	Pr	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
Dr. Belkadi Amina.	MCB	UAT.B.B (Ain Temouchent)	Encadrante

Année Universitaire 2020/2021

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma chère mère,

A mon cher père,

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard,
de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre
mes objectifs.*

A mes chères sœurs : Lina et Meriem

*A ma chère sœur et son mari, et ses enfants : Abed el
Modjib et Amani*

*Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long
de mes études.*

A ma chère grand-mère et mes tantes et mes cousins,

Qui je souhaite une bonne santé.

A mon chère enseignant de mathématiques au lycée :

Mr. Hedjri

A mon cher collègue : Noun Mounir

*Pour son entente et sa sympathie et supports dans les moments
difficiles.*

A toute ma famille Benichou,

Remerciement

*Je suis très reconnaissant au Tout-Puissant le bon **Dieu** de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce humble travail. C'est par sa bénédiction que j'ai pue aboutir à mon but.*

*Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à madame Dr. **BELKADI AMINA** Docteur à l'université Belhadj Bouchaib qui a dirigée les travaux, m'a encadrée et proposée un sujet passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide ont toujours été mon soutien, Je lui suis très reconnaissante. Ses compétences et ses suggestions sont d'une grande aide confort.*

*Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance au Dr. **KAMAL DAMOUCHE** Docteur à l'université de Belhadj Bouchaib pour la présidence du jury. Je le remercie pour son suivi permanent, ses conseils judicieux, ses grandes qualités humaines et le soutien qu'il m'a constamment apporté en me faisant profiter de ses compétences et de son enthousiasme.*

*Mes vifs remerciements vont également à Pr. **BENSAID DJILALI** Professeur à l'université Belhadj Bouchaib pour avoir accepté d'être parties du jury.*

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

Table des matières

Liste des figures	6
Liste des Tableaux :	9
Introduction Générale :	11
I. Généralité sur les terres rares :	17
I.1 Les terres rares (lanthanides) :	17
I. 1. 1 Configuration électronique des terres rares:	19
I.1. 2 L'applications terre rares :	20
I .1. 3 Séparations progressives des différents éléments des terres rares et leur production :	23
I. 2. Propriétés de l'erbium :	24
I.2.1 Définition :	24
I.2.2. La découverte de l'erbium :	24
I.2.3. Les différents comportements magnétiques de la matière :	25
I.2.4. Structure cristalline de type ErX : (X=N, P, As, Sb, Bi) :	26
I.2.5 Structure cristalline de type ErX : (X=N, P, As, Sb, Bi) :	30
II. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):	32
II.1. Introduction :	32
II.2. Equation de Schrödinger:	33
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :	35
II.4. Approximation Hartree (des électrons libres) :	35
II.5. Approximation de Hartee-Fock :	36
II.6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	37
II.7. Théoriques Fondamentale de la DFT :	38

II.7.a. Hamiltonien et densité électronique :	38
II.7.b. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	39
II.8. L'approche de Kohn et Sham:	40
II.9. La fonctionnelle d'échange-corrélation :	43
II.10. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :	44
II.10.1. Approximation de la densité locale (LDA):	44
II.10.2. L'approximation du spin (LSDA) :	46
II.10.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	47
II.10.4. La méthode mBJ :	48
II.11. Solution de l'équation de Kohn et Sham :	49
III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FPLAPW) :	53
III.1. Introduction :	53
III.2. Les types de base des méthodes de premier principe :	54
III.2.1 La base localisée autour d'un site atomique :	54
III.2.2. La base délocalisée :	54
III.2.3. La base mixte :	55
III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) :	55
III.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :	56
III.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW) :	60
III.5.1. Principe de la méthode LAPW :	60
III.5. Les énergies de linéarisation (El) :	62
III.5. Détermination des fonctions de base :	63
III.6. Les fonctions radiales non relativistes :	63
III.7. Détermination des coefficients $Almet B_{lm}$:	65
III.8. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :	66
III.9. Développement en orbitales locales :	67
III.10. La méthode LAPW avec les orbitales locales LAPW+LO :	68
III.10. La méthode APW+lo :	69
III.11. Le code WIEN2k :	70
III.11.1. Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k :	71
IV. Résultats et discussion	75
IV. 1. Introduction:	75
IV.2. Détails de calcul:	76

IV.3. Propriétés structurales et état magnétique :	77
IV.3.1 Etude de La stabilité de phase magnétique et non magnétique :	78
IV.3.2 Etude de La stabilité de phase :	81
IV.4. transformation structurales à des pressions différentes:	88
IV.4.1. Rappel sur les propriétés thermodynamiques :	88
IV.4.2. Etude de la pression de transition des composés ErX:	89
IV.5. Les Propriétés magnétique des ErX (X=N, P, As, Sb et Bi) :	93
IV.6. Les Propriétés électronique des ErX (X=N, P, As, Sb et Bi) :	94
IV.6.1. Structure de bande des ErX :	97
IV. 6.2. Densités d'états des ErX :	103
Conclusion:	110
REFENRECE	114
ABSTRACT	119
RESUME	120
:الملخص	121

Liste des figures

Figure I. 1. Demande mondiale de terres rares pour diverses applications en 2011 [17]	21
Figure I. 2 Répartition des réserves mondiales de terres rares, 2012 (en pourcentage) : différentes estimations [21].....	23
Figure I. 3 L'erbium est un lanthanide gris, l'oxyde d'erbium(III) (à droite) se présente sous la forme d'une poudre rose [23].....	24
Figure I. 4. Représentation des structures cellulaires unitaires d'ErN (a) structure B2 et (b) structure B1).	30
Figure II. 1: Représentation schématique de la densité électronique.....	39
Figure II. 2. Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	43
Figure II. 3. Théorie de la densité fonctionnelle.....	48
Figure II. 4. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [38, 56]	51
Figure III. 1. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin $R\alpha$ et $R\beta$, respectivement.	57
Figure III. 2. Organigramme du code Wien2K [101].....	72
Figure IV. 1. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de ErN dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).	79
Figure IV. 2. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de ErP dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).	79
Figure IV. 3. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de ErAs dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).	80
Figure IV. 4. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de ErSb dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).	80
Figure IV. 5. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de ErBi dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).	81

Figure IV. 6. La variation de l'énergie en fonction de volume du ErN dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).....	82
Figure IV. 7. La variation de l'énergie en fonction de volume du ErP dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).....	82
Figure IV. 8. La variation de l'énergie en fonction de volume du ErAs dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).....	83
Figure IV. 9. La variation de l'énergie en fonction de volume du ErSb dans la structures B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).	83
Figure IV. 10. La variation de l'énergie en fonction de volume du ErBi dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).....	84
Figure IV. 11. Le paramètre de maille en fonction du nombre atomique Z des composés magnétiques ErX (X= N, P, As, Sb et Bi) dans les deux phases B1 et B2.	87
Figure IV. 12. La variation de l'enthalpie en fonction de pression du ErN dans les deux phases « B1 et B2 » calculé par la approximation de (GGA).	89
Figure IV. 13. La variation de l'enthalpie en fonction de pression du ErP dans les deux phases « B1 et B2 » calculé par la approximation de (GGA).....	90
Figure IV. 14. La variation de l'enthalpie en fonction de pression du ErAs dans les deux phases « B1 et B2 » calculé par la approximation de (GGA).	90
Figure IV. 15. La variation de l'enthalpie en fonction de pression du ErSb dans les deux phases « B1 et B2 » calculé par la approximation de (GGA).	91
Figure IV. 16. La variation de l'enthalpie en fonction de pression du ErBi dans les deux phases « B1 et B2 » calculé par la approximation de (GGA).	91
Figure IV. 17. Structure de bandes pour un demi-métal (a) semi métal (b).	95
Figure IV. 18. Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs [100]....	96
Figure IV. 19. Un semi conducteur à gap directe (a) et indirect (b).	96
Figure IV. 20. Les Structure de bande de ErN dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).....	98
Figure IV. 21. Les Structure de bande de ErP dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).	99
Figure IV. 22. Les Structure de bande de ErAs dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).....	100
Figure IV. 23. Les Structure de bande de ErSb dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).....	101
Figure IV. 24. Les Structure de bande de ErBi dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).....	102
Figure IV. 25. La densité d'états de ErN dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA.	105
Figure IV. 26. La densité d'états de ErP dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA.	106

Figure IV. 27. La densité d'états de ErAs dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA.	107
Figure IV. 28. La densité d'états de ErSb dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA.	108
Figure IV. 29. La densité d'états de ErBi dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA.	109

Liste des Tableaux :

Tableau I. 1: Historique de la découverte des noms des éléments des terres rares voir [19].	18
Tableau I. 2: Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.	19
Tableau I. 3 : Degrés d'oxydation des lanthanides et des actinides [20].	20
Tableau I. 4: Principales utilisations des différents ETR [24].	22
Tableau I. 5: Abondances relatives et type de statistiques de mécanique quantique pour tout l'erbium stable isotopes. Les isotopes couramment utilisés dans les travaux de cette thèse sont mis en évidence [25].	25
Tableau I. 6: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'ErN.	27
Tableau I. 7: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'ErP.	27
Tableau I. 8: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'ErAs.	28
Tableau I. 9: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'ErSb.	29
Tableau I. 10: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'ErBi.	29
Tableau IV. 1: Les valeurs de, $R_{MT} * K_{max}$, $R_{MT} Er$, $R_{MT} X$, I_{max}, G_{max} pour ErX (X= N, P, As, Sb et Bi). Dans les phases B1 et B2.	77
Tableau IV. 2: Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ErN dans les deux différentes structures B1et B2.	85
Tableau IV. 3: Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ErP dans les deux différentes structures B1et B2.	85
Tableau IV. 4. Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ErAs dans les deux différentes structures B1et B2.	86

Tableau IV. 5. Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ErSb dans les deux différentes structures B1 et B2.....	86
Tableau IV 6. Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ErBi dans les deux différentes structures B1 et B2.....	87
Tableau IV. 7: Les valeurs de la pression de transition (pt) calculé par la méthode de l'enthalpie en utilisant GGA.	92
Tableau IV .8: Moment interstitiel calculé (m_i), moment atomique (m_0) et moments magnétiques totaux (M_{tot}) des composés ErX (X = N, P, As, Sb, et Bi) calculé par l'approximation GGA.....	93
Tableau IV 9: Le caractère des matériaux ErX dans la structure NaCl et en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M .métal, SM. semi-métal et DM. demi-métal).....	97
Tableau IV 10: La valeur de gap en (eV) pour le composant ErN dans la phase B1 en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA.	103

Introduction Générale :

Un des buts primaires de la recherche en physique des matériaux est le développement et l'amélioration des matériaux aux propriétés nouvelles. Cette spécificité provient des électrons des états f qui leur confèrent des propriétés optiques et magnétiques particulières.

Les Mononictides de terres rares (RE-V) présentent des propriétés électroniques, magnétiques, thermoélectrique, jonctions tunnel, commutateurs photoconducteurs et détecteurs terahertz, les (RE-V) ont la structure de sel de roche, qui est compatible avec la structure zinc-blende des semi-conducteurs (III-V). Il a été démontré que les composés RE-V peuvent être développés par épitaxie sur des semi-conducteurs (III-V), aux quels (RE-V) ont été explorés comme les contacts ohmiques ultimes avec une qualité structurale élevée en raison de la petite discordance de réseau [1]. Par exemple, les ErAs et TbAs ont des paramètres de réseau très proches de ceux des alliages GaAs et InGaAs, respectivement. Certains des composés RE-V ont été étudiés en raison de leurs structures de bandes topologiques non triviales et ont montré des effets de magnétorésistance et de supraconductivité extrêmes à basses températures.

De part leurs propriétés physiques et chimiques les métaux de terres rares (ou lanthanides) et leurs halogénures correspondants intéressent à la fois les chercheurs et les industriels. Sous forme métallique, à des concentrations inférieures à 1 %, les mélanges de lanthanides entrent en jeu dans la préparation d'alliages afin d'en améliorer leurs propriétés mécaniques. Les lanthanides interviennent également dans

l'industrie des piles à combustibles : les composés intermétalliques à base de lanthane permettent de stocker l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques stables.

Leurs propriétés magnétiques peuvent être très différentes. A cause de leurs structure électronique qui est incomplète au niveau $4f$, il y a un remplissage progressif de cette couche interne avec des électrons, ce qui fait que les moments cinétiques de spin et orbital varient beaucoup le long de la série [2] , Les moments magnétiques théoriques des lanthanides peuvent être significativement différents de ceux expérimentaux, ceci à cause de l'influence du réseau métallique (effet de champ cristallin par exemple) [3] . Les études de la structure cristalline a fait apparaitre une corrélation entre les propriétés structurales et les propriétés magnétiques qui donne une meilleure compréhension de changements magnétiques et structural de matériaux à base terres rares type ErX ($X = N, P, As, Sb, Bi$) [4]. Plusieurs études ont été réalisées sur l'influence de concentration des atomes X sur les différents propriétés (structurales, électroniques, magnétiques) , Ces travaux effectués en utilisant des techniques de modélisations informatiques ont ainsi permis d'obtenir des informations cruciales sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques (Le changement des phase : ferromagnétique et antiferromagnétique) et optiques des matériaux à base terres rares telle que [5]. Les composés pnictures d'erbium cristallisent dans la structure de type (NaCl) dans des conditions ambiantes avec le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (225), et avec le CsCl groupe spatial $Pm\bar{3}m$ (221) sous pression [6].

Grâce à la disponibilité de monocristaux et de films minces de meilleure qualité, ainsi qu'aux efforts théoriques considérables déployés pour combiner la théorie des corps multiples et la théorie de la fonction de densité.

Au cours des 20 dernières années, une meilleure image de la structure électronique et des propriétés magnétiques des éléments de terres rares et de leurs composés a pris forme. L'objectif principal de cette revue est de fournir un compte rendu détaillé des progrès réalisés dans le domaine des monopnictides de terres rares, RX ($X = N, P, As, Sb, Bi$). Cette famille particulière est choisie parce qu'il y a plus de 50 membres qui se cristallisent dans la structure simple de type NaCl, ce qui fait des

monopnictides de terres rares d'excellents candidats pour l'analyse expérimentale et théorique. En fournissant une vue d'ensemble des propriétés électroniques, magnétique et de transport des monopnictides de terre rares.

Les composés à base de terres rares sont aujourd'hui largement utilisés dans plusieurs domaines de recherche, en électronique et en spintronique [7]. L'industrie des composants électroniques et la technologie spintronique reposent essentiellement sur ces composés; cela est dû à leurs comportements électroniques et surtout magnétiques [8]. 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. La prédiction théorique faisait partie de ces contributions par la proposition de plusieurs composés innovants basés sur des éléments de terres rares [9].

Les composés à base de l'erbium lanthanides, en particulier ceux de type ErX ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ et Bi) ont attiré l'attention des chercheurs, car leurs capacité à absorber les neutrons le rend utile dans l'industrie nucléaire [10]. Aussi ils sont largement utilisés dans plusieurs industries et domaines technologiques grâce à leurs propriétés électroniques et magnétiques [11], propriétés intermétalliques, supraconductrices [12]-[13], phénomènes de Kondo [14] et de nombreuses autres propriétés de même importance [4].

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont montrées qu' ErX ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ et Bi) possèdent une structure $\text{B1}(\text{Na Cl})$ du groupe d'espace $n^\circ 225$ [11]-[4]. Les propriétés structurales consistent à déterminer le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B'), et pour cela on a effectué un calcul de l'énergie totale pour des valeurs du paramètre du réseau au voisinage du paramètre expérimental.

Dans le but d'étudier les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des cinq composés de type ErX ($\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ et Bi) dans leurs phases non magnétiques (paramagnétiques) et magnétiques (ferromagnétiques), Duan et *al.* [15] ont utilisés plusieurs méthodes ab-initio.

Malgré le nombre d'études réalisées sur les ErX ($X= N, P, As, Sb$ et Bi), beaucoup d'informations sur leurs propriétés restent inconnues, en particulier celles de l'état fondamental. Cela nous a fortement motivé à prendre la réalisation d'un travail basé sur la méthode FP- (L APW + lo) afin de prédire l'état fondamental magnétique et électronique.

Ce manuscrit va s'articuler de la manière suivante (04 chapitres, suivis de la conclusion générale et de la bibliographie utilisée):

Dans le chapitre I, nous introduirons quelques définitions des matériaux à base terres rares avec un bref historique, Nous parlerons très brièvement sur certaines généralités et quelques propriétés et applications des terres rares au stade industriel. Nous rappellerons ensuite les caractéristiques structurales de différentes compositions type RX .

Dans le chapitre II, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le chapitre III, nous nous consacrerons à la description de grande technique utilisé et implanté dans notre code de calcul dite Wien2k : qui est la méthode des ondes planes augmentées linéarisée FP-LAPW (full-Potential Linearized Augmented plane Wave).

Dans le chapitre IV, nous détaillerons l'ensemble des résultats obtenus pour le calcul des paramètres : propriétés structurales, électroniques, magnétiques et pression de transition des composé mononictides à base terres- rares type RX ($R= Er$) ; ($X = N, P, As, Sb$ et Bi), dans la structure cristalline NaCl (B1) et CsCl (B2).

Enfin nous terminerons notre manuscrit en détaillant les principales conclusions de nos travaux, et nous soulignerons les principales perspectives ouvertes par cette thèse.



CHAPITRE I :

**GENERALITE SUR LES
TERRES RARES.**

I. Généralité sur les terres rares :

I.1 Les terres rares (lanthanides) :

À l'heure actuelle, de nombreux matériaux ont été largement étudiés. Et parmi eux les terres rares qui sont utilisables dans plusieurs domaines de technologie et du développement des industries électronique et électrochimique. Ces matériaux sont devenus indispensables car ils sont utilisés dans des fabrications de hautes technologies. On trouve les terres rares dans les constructions des voitures, les *LED*, les puces de Smartphone, les panneaux photovoltaïques, capteur de radars et sonars ou de systèmes d'armes et de ciblage [16].

Les Terres Rares ont été découvertes à partir de la fin du 18^{ème} siècle, mais les différents éléments de ce groupe n'ont été découverts et séparés que progressivement au cours du 19^{ème} siècle, le dernier élément étant découvert est le lutétium, en 1907. Leurs usages ont été très limités jusqu'à les années 1960 (ferrocérium des pierres à briquet), puis divers usages technologiques ont commencé à apparaître dans les années 1970 (europium pour les écrans cathodiques couleur, lasers, etc.) puis se sont diversifiés et étendus. Ils sont un groupe de 17 éléments lourds fermement liés, il existe Sc, Y et lanthanides. Ils sont représentés par le système périodique des éléments

et encadrés en rouge. Le lanthanide (lanthanide un nom collectif donné pour les terre rare) et qui est situé entre le baryum (Ba) et ha (Hf) [17].

Tableau I. 1: Historique de la découverte des noms des éléments des terres rares voir [19].

Élément	Symbole	Année de découverte	Découvreur(s)
Scandium	Sc	1876	L.F.Nilson
Yttrium	Y	1794	J.Gadolin
Lanthane	La	1839	C.G.Mosander
Cérium	Ce	1803	J.J.Berzelius & W.Hisinger
Praséodyme	Pr	1885	C.A.von Welsbach
Néodyme	Nd	1885	C.A.von Welsbach
Prométhium	Pm	1945	C.D.Coryell, J.A.Marinsky, L.E.Glendenin
Samarium	Sm	1879	F.Lecoq Boisbaudrandu
Europium	Eu	1901	E.A.Demarçay
Gadolinium	Gd	1880	J.C.G. de Marignac
Terbium	Tb	1843	C.G.Mosander
Dysprosium	Dy	1886	F.Lecoq Boisbaudrandu
Holmium	Ho	1879	P.T.Cleve
Erbium	Er	1843	C.G.Mosander
Thulium	Tm	1897	P.T.Cleve
Ytterbium	Yb	1878	J.C.G. de Marignac
Lutétiium	Lu	1907	G.Urbain, C.A .von Welsbach, C.James

I. 1. 1 Configuration électronique des terres rares:

La configuration électronique des terres rares correspond au remplissage des orbitales f , en désignant par [Xe] celle de xénon: [Xe] $6s^2 5d^1 f^n$ où "n" varie de "0" pour le Lanthane à 14 Pour Lutécium (Tableau I.2) [18].

Tableau I. 2: Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents

Numéro atomique	Nom	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
57	Lanthane	[Xe] $5d^1 6s^2$	[Xe]
58	Cérium	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^1$
59	Praséodyme	[Xe] $4f^3 6s^2$	[Xe] $4f^2$
60	Néodyme	[Xe] $4f^4 6s^2$	[Xe] $4f^3$
61	Prométhium	[Xe] $4f^5 6s^2$	[Xe] $4f^4$
62	Samarium	[Xe] $4f^6 6s^2$	[Xe] $4f^5$
63	Europium	[Xe] $4f^7 6s^2$	[Xe] $4f^6$
64	Gadolinium	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^7$
65	Terbium	[Xe] $4f^9 6s^2$	[Xe] $4f^8$
66	Dysprosium	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	[Xe] $4f^9$
67	Holmium	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	[Xe] $4f^{10}$
68	Erbium	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	[Xe] $4f^{11}$
69	Thulium	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	[Xe] $4f^{12}$
70	Ytterbium	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	[Xe] $4f^{13}$
71	Lutécium	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{14}$

I. 1. 2 .a Degré d'oxydation :

Les électrons $4f$ des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable +III est homogène pour toute la série et résulte de la perte des électrons $6s$ et $5d$ [18] Certains lanthanides présentent des états d'oxydation autres que +III à savoir +II . Ce comportement s'explique par la contribution des orbitales f inoccupées,

demi remplies ou totalement remplies sur la stabilité de l'élément considéré (Tableaux I .3)

Tableau I. 3 : Degrés d'oxydation des lanthanides et des actinides [20].

Lanthanides														
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		II	II		II	II			II	II		II	II	
III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III	III

I. 1. 2 .b Le rayon ionique :

Des lanthanides sont liés au remplissage de l'orbital $4f$. il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons sur l'orbital $4f$ augmente cette réduction est appelée contraction lanthanidique [19].

I. 1. 2 .c Propriétés magnétiques des lanthanides (III) ::

Tous les ions lanthanides possédant des électrons $4f$ non appariés sont paramagnétiques. Parmi eux, l'ion Er (III), est particulièrement intéressant. En effet, ses 12 électrons non appariés ($S= 12/2$) lui confèrent un moment magnétique élevé et la symétrie de son état orbital S lui permet de présenter un temps de relaxation électronique long De ce fait, les Er (III) sont largement utilisées comme agents de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique.

I.1. 2 L'applications terre rares :

De manière générale, les terres rares sont utilisées dans la fabrication des aimants, dans les télévisions en couleur, les pots catalytiques, les batteries des téléphones portables, les alliages magnétiques, les ampoules basse consommation. Elles ont de nombreuses applications médicales. En général, les usages sont très spécifiques.

En raison de leurs propriétés uniques, l'avenir des *lanthanides* (ETR) est prometteur, particulièrement dans le domaine de la haute technologie.

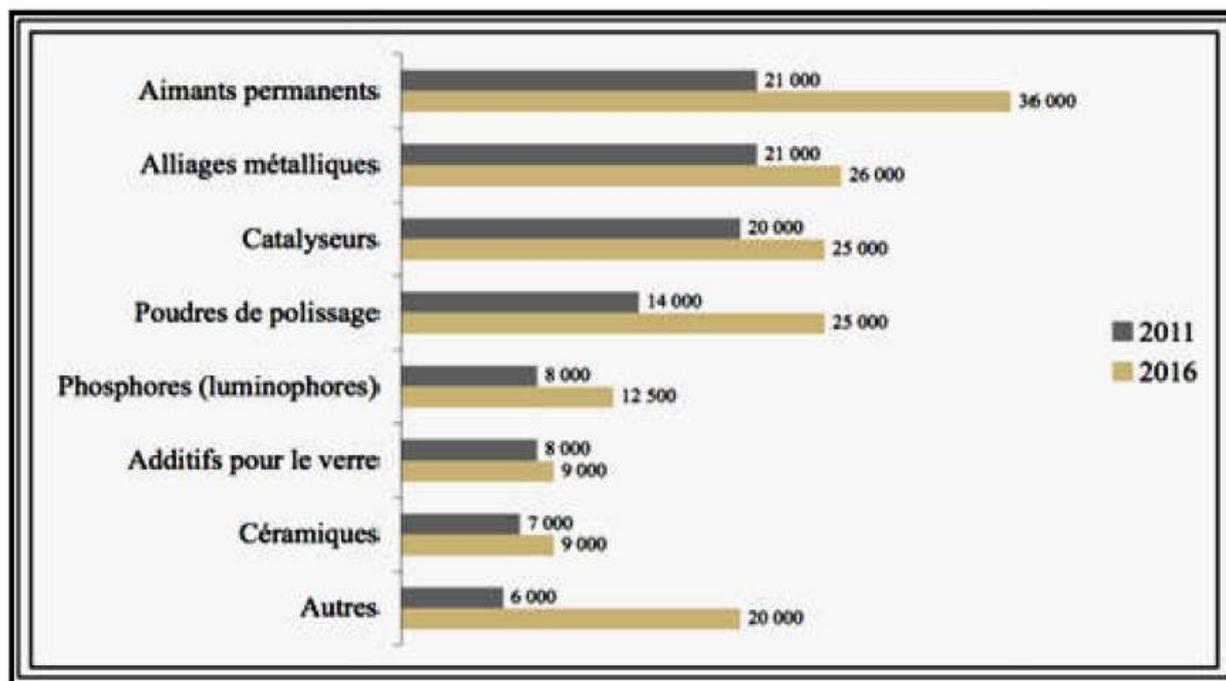


Figure I. 1. Demande mondiale de terres rares pour diverses applications en 2011 [17]

Tableau I. 4: Principales utilisations des différents ETR [24].

Elements	Principales utilisations
<i>Lanthane (La)</i>	Catalyseurs pour automobiles et moteurs hybrides, alliages métalliques, Verres optiques, luminophores.
<i>Cérium (Ce)</i>	Catalyseurs pour automobiles, raffinage du pétrole, alliages métalliques, plissage de verre.
<i>Praséodyme (Pr)</i>	Aimants, alliages métalliques, pour les moteurs <i>d'avions</i> .
<i>Néodyme (Nd)</i>	lasers, Catalyseurs pour automobiles, raffinage du pétrole, disques durs les ordinateurs portables, écouteurs, moteurs hybrides.
<i>Prométhéum (Pr)</i>	Batteries nucléaires, source de rayons (X) portables lasers.
<i>Samarium (Sm)</i>	Aimants.
<i>Europium (Eu)</i>	Luminophores, Aimants permanents, alliages métalliques utilisé dans la protection des billets de banque.
<i>Gadolinium (Gd)</i>	Imagerie par résonance magnétique (IRM), alliages métalliques.
<i>Terbium (Tb)</i>	Luminophores, aimants permanents, alliages métalliques.
<i>Dysprosium (Dy)</i>	aimants permanents, lasers, moteurs hybrides.
<i>Holmium (Ho)</i>	Coloration du verre, lasers.
<i>Erbium (Er)</i>	Luminophores, fibres optiques, lasers.
<i>Thulium (Tm)</i>	Appareils médicaux émettant des rayons (X).
<i>Ytterbium (Yb)</i>	Lasers, alliages à base d'acier.
<i>Lutétiium (Lu)</i>	Catalyseurs pour l'industrie pétrolière.
<i>Scandium (Sc)</i>	alliages métalliques, éclairages, des alliages d'aluminium.
<i>Yttrium (Y)</i>	efficacité du carburant, lasers appareils de communications à micro-ondes alliages métalliques.

I.1.3 Séparations progressives des différents éléments des terres rares et leur production :

On distingue les terres rares, légères (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, europium et gadolinium). Dans la classification périodique de Mendeleïev, les terres rares légers sont les lanthanides avant l'europium des terres yttriques, plus lourd (les autres terres rares), l'europium, erbium et le gadolinium étant parfois classés comme terres rares lourd [20]. Malgré leur nom, les éléments constituant les terres rares ne sont pas rares. Le plus abondant est le cérium qui est plus répandu dans l'écorce terrestre que le cuivre, le plus rare est le thulium qui est 4 fois plus abondant que l'argent. Les teneurs sont, en général, exprimées sous forme d'oxydes.

Les statistiques de production de terres rares sont inexactes et les détails ne sont pas satisfaisants. En 2014, la production mondiale de terres rares atteindra 137 kT à 143kt [21].

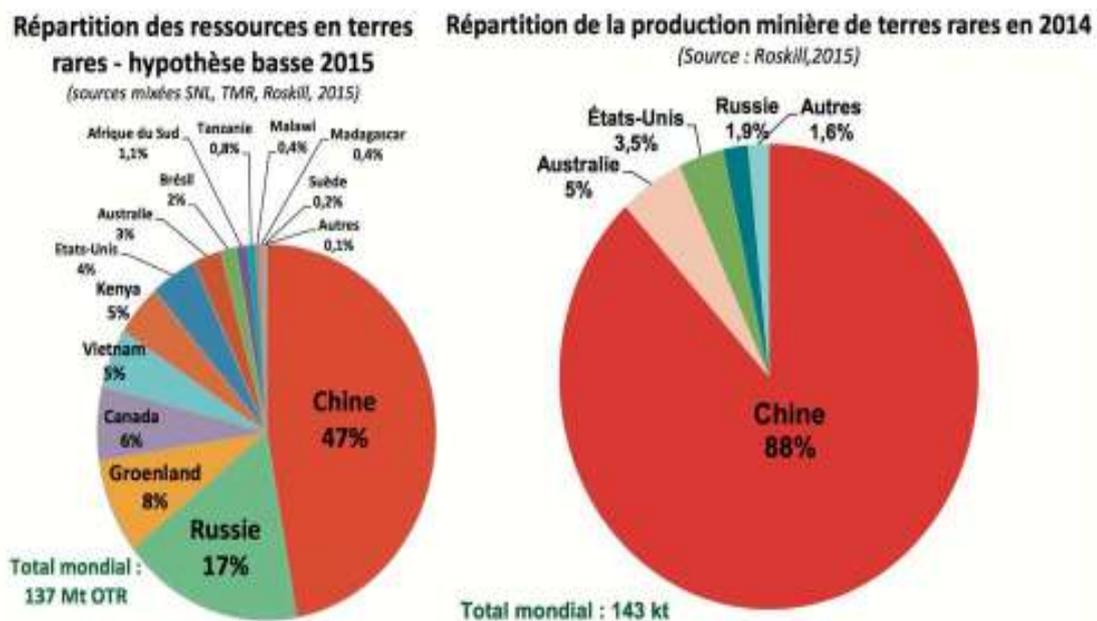


Figure I. 2 Répartition des réserves mondiales de terres rares, 2012 (en pourcentage) : différentes estimations [21].

I. 2. Propriétés de l'erbium :

I.2.1 Définition :

L'erbium (Er) est un métal des terres rares appartenant à la série des lanthanides du tableau périodique. Il a un numéro atomique de $Z = 68$ et une masse atomique de **167,26** amu, avec $1 \text{ amu} = 1,6605402 \times 10^{-27} \text{ kg}$, L'atome d'erbium a un rayon de 176 pm et un rayon de Van der Waals de 235 pm.

L'erbium solide pur est un métal blanc argenté et doit être isolé artificiellement [22] car il n'est présent à l'état naturel que dans des composés chimiques sur Terre, principalement dans des oxydes à liaisons trivalentes. À l'état solide, c'est un métal malléable et mou.



Figure I. 3 L'erbium est un lanthanide gris, l'oxyde d'erbium(III) (à droite) se présente sous la forme d'une poudre rose [23]

I.2.2. La découverte de l'erbium :

L'erbium a été découvert par Carl Mosander en 1843 Il porte le nom de la ville suédoise d'Ytterby où il a été découvert pour la première fois. Les sources d'erbium comprennent la monazite minérale et les minerais de sable.

En 1934, Aston a rapporté la première observation de ^{166}Er , ^{167}Er et ^{168}Er dans La constitution isotopique et les poids atomiques des éléments des terres rares. Les éléments de terres rares ont été analysés avec le spectrographe de masse Cavendish.. Les premiers échantillons de Er utilisés étaient manifestement contaminés. Un échantillon pur a donné trois lignes fortes, 166, 167, 168 et une quatrième faible 170 [23].

L'erbium a six isotopes stables, dont cinq (^{162}Er , ^{164}Er , ^{166}Er , ^{168}Er et ^{170}Er) sont des bosons et un (^{167}Er) est un fermion, voir le tableau (I-4) pour une liste de tous les isotopes stables de l'erbium et leurs abondances.

Tableau I. 5: Abondances relatives et type de statistiques de mécanique quantique pour tout l'erbium stable isotopes. Les isotopes couramment utilisés dans les travaux de cette thèse sont mis en évidence [25].

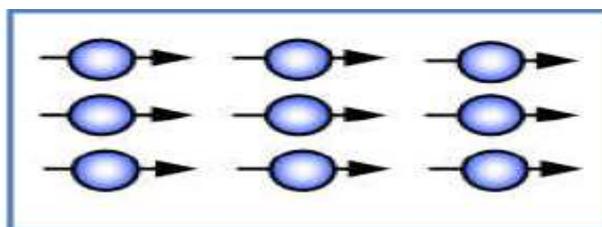
<i>isotope</i>	^{162}Er	^{164}Er	^{166}Er	^{167}Er	^{168}Er	^{170}Er
<i>abondance</i>	0.14 %	1.61 %	33.6 %	23.0 %	26.8 %	15.0 %
<i>statistiques</i>	<i>boson</i>	<i>boson</i>	<i>boson</i>	<i>fermions</i>	<i>boson</i>	<i>boson</i>

I.2.3. Les différents comportements magnétiques de la matière :

Les propriétés magnétiques des matériaux sont d'origine presque purement électronique et résultent de la contribution de deux phénomènes [24] : le ferromagnétisme et le paramagnétisme.

I.2.3.a Le matériau Ferromagnétisme:

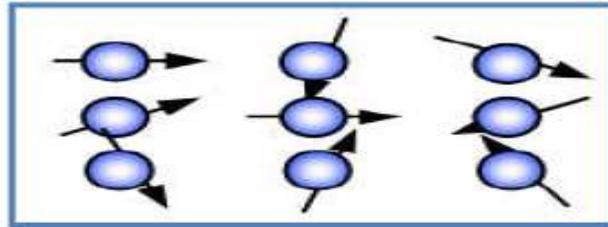
Dans une substance ferromagnétique, les moments magnétiques d'atomes voisins sont parallèles entre eux :



Il existe neuf éléments ferromagnétiques à l'état pur dans la nature : trois éléments de transition fer, cobalt et nickel, ainsi que six terre rares (Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm).

1.2.3.b Le matériau Paramagnétisme:

Le paramagnétisme ($\chi > 0$ et inférieur à 10^{-3}) se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent mais non couplé. L'agitation thermique disperse l'orientation des moments et sans l'action d'un champ extérieur, les moments sont dirigés au hasard et leur résultante est nulle.



La plupart des gaz, les métaux alcalins et les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques, lorsqu'ils sont chauffés au dessus de leur température de Curie, sont paramagnétiques

1.2.4. Structure cristalline de type ErX :(X=N, P, As, Sb, Bi) :

1.2.4.a ERBIUM-NITRURE (ErN):

Le nitrure d'erbium est généralement disponible immédiatement dans la plupart des volumes [25]. Des formes

de haute pureté, submicroniques et nano-poudres peuvent être envisagées.

L'azote est un élément du bloc P, groupe 15, période 2. Sa configuration électronique est $[\text{He}] 2s^2 2p^3$. L'azote est un

gaz inodore, insipide, incolore et surtout inerte. C'est le septième élément le plus abondant de l'univers et il constitue 78,09 % (en volume) de l'atmosphère terrestre. L'azote a été découvert par Daniel Rutherford en 1772 [26] .

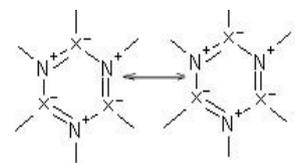
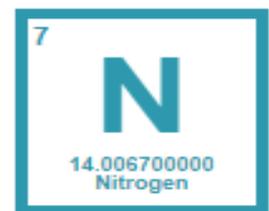


Tableau I. 6: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'ErN.

<i>phase</i>	<i>structure</i>	<i>type</i>	<i>Group d'espace</i>	<i>a[Å]</i>	<i>Ref</i>
ErN	cubique	NaCl	225(Fm $\bar{3}$ m)	4.842	[27]
		CsCl	221(Pm $\bar{3}$ m)	2.55	[11]

I.2.4. b ERBIUM-PHOSPHURE (ErP):

Le phosphore d'erbium est généralement disponible immédiatement dans la plupart des volumes. Des formes de haute pureté, submicroniques et nano-poudres peuvent être envisagées.

Le phosphore (symbole atomique : P, numéro atomique : 15) est un élément du bloc P, groupe 15, période 3. Le nombre d'électrons dans chacune des couches de phosphore est de 2, 8, 5 et sa configuration électronique est [Ne] 3s² 3p³. L'atome de phosphore a un rayon de 110,5.pm et son rayon de Van der Waals est de 180.pm. Le phosphore est un élément non métallique hautement réactif (parfois considéré comme un métalloïde) avec deux allotropies primaires, le phosphore blanc et le phosphore rouge, on aspect noir floconneux est similaire à un carbone graphitique. Les formes composées du phosphore comprennent les phosphates et les phosphures. Le phosphore a été reconnu pour la première fois comme un élément par Hennig Brand en 1669. Son nom (phosphorus mirabilis, Ou « porteur de lumière » était inspiré de la lueur brillante émise par sa distillation [28].

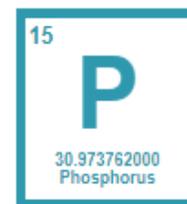


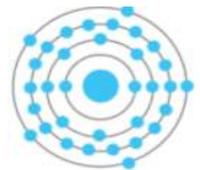
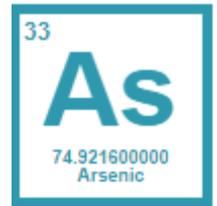
Tableau I. 7: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'ErP.

<i>phase</i>	<i>structure</i>	<i>type</i>	<i>Group d'espace</i>	<i>a[Å]</i>	<i>Ref</i>
ErP	cubique	NaCl	225(Fm $\bar{3}$ m)	5.606	[24]
		CsCl	221(Pm $\bar{3}$ m)	2.99	[11]

I.2.4. c ERBIUM-L'ARSENIURE (ErAs):

L'arséniure d'erbium est un solide cristallin utilisé comme semi-conducteur et dans les applications photo-optiques.

L'arsenic (symbole atomique : As, numéro atomique : 33) est un élément du bloc P, groupe 15, période 4 et sa configuration électronique est $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$. L'arsenic a été découvert au début de l'âge du bronze, vers 2500 avant JC Il a été isolé pour la première fois par Albertus Magnus en 1250 après JC. Sous sa forme élémentaire, l'arsenic est un solide gris métallique et il a de nombreuses applications en tant que semi-conducteur. L'arsenic trouve de plus en plus d'utilisations en tant qu'agent dopant dans les dispositifs à semi-conducteurs tels que les transistors.



Arsenic (As)
Bohr Model

Tableau I. 8: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'ErAs.

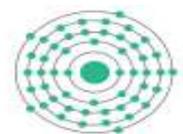
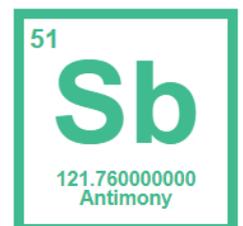
phase	structure	type	Group d'espace	a[Å]	Ref
ErAs	cubique	NaCl	225(Fm $\bar{3}$ m)	5.7427	[24]
		CsCl	221(Pm $\bar{3}$ m)	3.09	[11].

I.2.4. d ERBIUM-L'INTIMOINE (ErSb):

L'antimoine (symbole atomique : Sb, numéro atomique : 51) est un élément du bloc P, groupe 15, période 5 et sa configuration

électronique est $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^3$. L'antimoine a été découvert vers 3000 avant JC et isolé pour la première fois par Vannoccio Biringuccio en 1540 après JC. Sous sa forme élémentaire, l'antimoine a un aspect gris argenté brillant [29]. Cela se produit

parfois aussi en natif. L'antimoine a de nombreuses applications, le plus souvent dans les matériaux ignifuges augmente également la dureté et la résistance du plomb lorsqu'il est combiné dans un alliage et est fréquemment utilisé comme dopant dans les matériaux semi-conducteurs [30].



Antimony (Sb)
Bohr Model

Tableau I. 9: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'ErSb.

<i>phase</i>	<i>structure</i>	<i>type</i>	<i>Group d'espace</i>	<i>a[Å]</i>	<i>Ref</i>
ErSb	cubique	NaCl	225(Fm $\bar{3}$ m)	6.106	[24]
		CsCl	221(Pm $\bar{3}$ m)	3.951	[31]

I.2.4. e ERBIUM-BISMUTH (ErBi):

Le bismuth (symbole atomique : Bi, numéro atomique : 83) est un élément du bloc P, groupe 15, période 6 et sa configuration électronique est [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p³, le bismuth est un métal cassant blanc argenté. Le bismuth est le plus diamagnétique de tous les métaux et, à l'exception du mercure, sa conductivité thermique est inférieure à celle de tout autre métal. Bismuth élémentaire Le bismuth a une résistance électrique élevée et a l'effet Hall le plus élevé de tous les métaux (c'est-à-dire la plus grande augmentation de la résistance électrique lorsqu'il est placé dans un champ magnétique) [30].

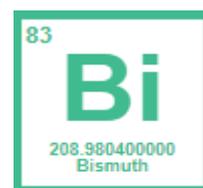


Tableau I. 10: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'ErBi.

<i>phase</i>	<i>structure</i>	<i>type</i>	<i>Group d'espace</i>	<i>a[Å]</i>	<i>Ref</i>
ErBi	cubique	NaCl	225(Fm $\bar{3}$ m)	6.202	[24]
		CsCl	221(Pm $\bar{3}$ m)	-----	-----

I.2.5 Structure cristalline de type ErX : ($X=N, P, As, Sb, Bi$) :

Dans notre travail nous avons étudié deux phases cubiques Structure NaCl (*B1*) et Structure CsCl (*B2*), pour les composés ErX : (N, Sb, Bi, P, As), qui reste une hypothèse.

- La première phase : (Figure I.1.a)

Structure *B2* CsCl, groupe d'espace $n^\circ 221 Pm\bar{3}m$

Vecteurs de base : Cs (0.0, 0.0, 0.0) et Cl : (0.5, 0.5, 0.5) ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

- La deuxième phase : (Figure I.1.b)

Structure *B1* NaCl, groupe d'espace $n^\circ 225 Fm\bar{3}m$

Vecteurs de base : Na : (0.0, 0.0, 0.0) et Cl : (0.5, 0.5, 0.5) ; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

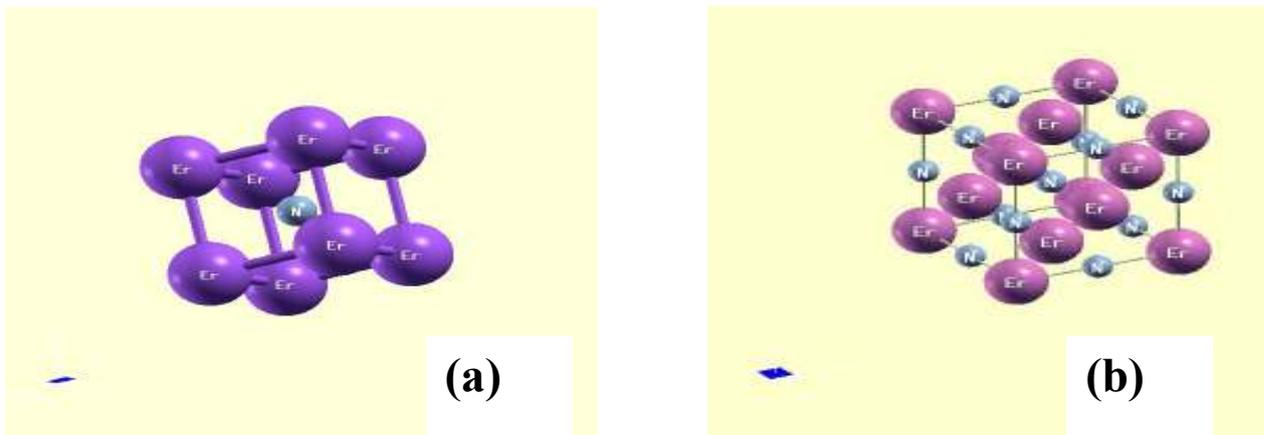


Figure I. 4. Représentation des structures cellulaires unitaires d'ErN (a) structure B2 et (b) structure B1).



CHAPITRE II :

**LA THEORIE DE LA
FONCTIONNELLE DE
LA DENSITE.**

II. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

II.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème de mécanique quantique. En fait la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et noyaux qui composent les matériaux constituent un système à N corps en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [32].

Le problème posé est comment résoudre un système à N corps ? Autrement dit, comment obtenir, à partir de l'équation de Schrödinger, l'état fondamental du système, sachant qu'à partir de trois interactions, il est impossible de répondre à cette question exactement sans faire une série d'approximations. C'est, en substance, ce pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée.

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité ce fait en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg [33], Kohn et Sham [34]. Elle présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une base théorique pour le calcul de la structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système fermé (c'est-à-dire qu'il ne sera pas question de réactions chimiques...) formé de noyaux positionnés sur des sites fixes et d'électrons qui les entourent, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique.

Le méthode DFT est en général capables de générer une variété de propriétés moléculaires isolées, les propriétés chimiques et physiques telles que les propriétés structurales, élastiques, thermiques, magnétiques et électroniques.

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes.

II.2. Equation de Schrödinger:

Au début du 20^{ème}, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules.

Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes à partir des lois de la mécanique quantique. Les propriétés d'un ensemble d'atomes sont définies par sa fonction d'onde, Ψ , qui doit satisfaire l'équation de Schrödinger [35] à N particules :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

Avec :

E : L'énergie totale du système.

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre).

H : Hamiltonien.

Hamiltonien (H) exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,... etc.) [36].

Lorsque la partie potentielle de hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

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

Avec :

$$V_{e-n} = -\sum_{I,i} \frac{z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (\text{II-3})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{z_I z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II-4})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-5})$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{II-6})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \nabla_i^2 \quad (\text{II-7})$$

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

$$\left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{z_I z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II-8})$$

Tel que :

V_{e-n} : L'énergie potentielle d'attraction noyaux électron.

V_{n-n} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

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

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

T_n : L'énergie cinétique des noyaux.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [37] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Ainsi, les termes liés à l'énergie cinétique des noyaux et interactions noyaux-noyaux peuvent être négligés quel que soit la position des noyaux atomiques.

Le problème passe donc d'un système de $Ne + Nn$ particules en interaction à un système de Ne électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit donc [37]. En considérant les noyaux comme immobiles ($T_N = 0$ et $V_{NN} = \text{constante}$) il suffit donc de résoudre.

$$\widehat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-9})$$

Avec :

$$\widehat{H}_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{a=1}^n \vec{\nabla}_a^2 - \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{R}_A|} + \sum_{a=1}^n \sum_{b>a}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \quad (\text{II-10})$$

C'est -à-dire:

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{Ne} \quad (\text{II-11})$$

II.4. Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de Hartree [38] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(\mathbf{r}_1) + \Psi_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \Psi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{II-12})$$

Cette approximation repose sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [39] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode vibrationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II-13})$$

II.5. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c.-à-d. que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1; x_2) = -\Psi(x_2; x_1) \quad (\text{II-14})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [40]. La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par Fock [41], Slater est connue par la méthode de Hartree Fock [42]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [43]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [43]. c.-à-d : le déterminant

comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [44] :

$$\langle \Psi^S(x_1, x_2, \dots, x_n) | \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_n) \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) \dots & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) \dots & \phi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_i(x_n) & \phi_j(x_n) \dots & \phi_k(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-15})$$

$\phi_i(x_i)$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation.

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

$$\Psi^S(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{P_q} P_q \{ \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_n) \} \quad (\text{II-16})$$

Où P_q est un opérateur de permutation, p_q est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

II.6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Thomas et Fermi ont donné une forme approchée de l'énergie cinétique et de l'interaction Coulombienne électron-électron sous la forme de fonctionnelles de la densité D 'un gaz d'électron homogène de la densité $\rho(r)$.

Dans le cas général, la densité associée à la fonction d'onde de N électrons s'écrit:

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = N_e \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (\text{II-17})$$

L' énergie cinétique est écrite dans [45] come une fonctionnelle de la densité $n(r)$:

$$T_e[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{(2/3)} \int \mathbf{n}(\mathbf{r})^{(5/3)} d\mathbf{r} \quad (\text{II-18})$$

L'interaction coulombienne est calculée à l'aide de l'approximation du champ moyen :

$$V_{e-e}[\mathbf{n}] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{II-19})$$

Les erreurs principales de la théorie de Thomas et Fermi sont due à l'expression inadéquate de l'énergie cinétique. Ce problème est résolu par les équations de Kohn-Sham que nous allons présenter par suite.

II.7. Théoriques Fondamentale de la DFT :

II.7.a. Hamiltonien et densité électronique :

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ de l'état fondamental. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par [46] :

$$H = T + V_{e-e} + V_{ext} = \sum_i^N -\nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II-20})$$

Au sein d'un système, les électrons sont indissociables et indiscernables, ils doivent donc être traités de manière collective, en tant que *nuage électronique*. Et bien qu'on ne puisse pas localiser individuellement électron, il est possible d'estimer sa probabilité de présence à l'intérieur d'un élément de volume dr , correspondant à la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [47] :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{\mathbf{x}}_1 \dots \vec{\mathbf{x}}_n)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (\text{II-21})$$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N 'nombre total d'électrons lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [48]

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II-22})$$

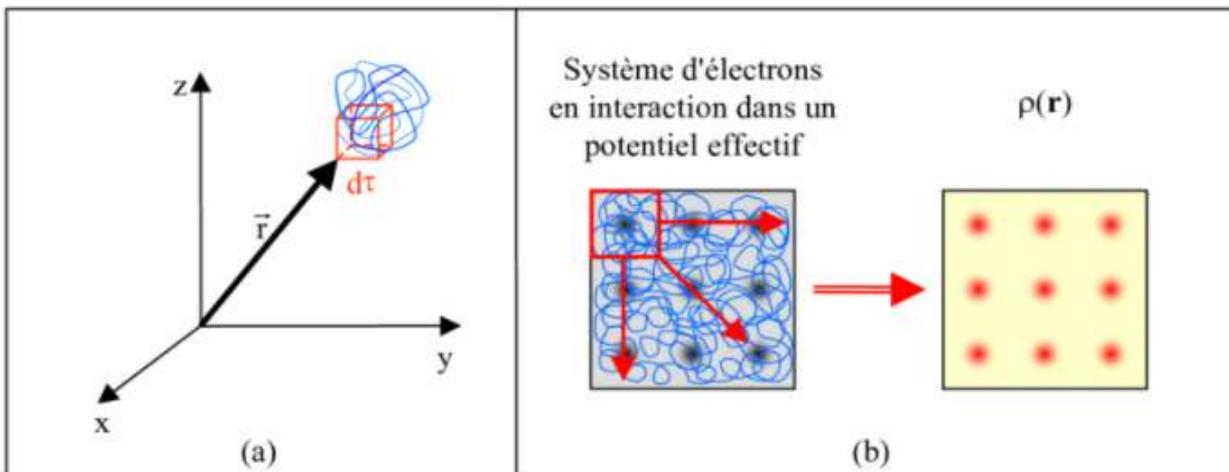


Figure II. 1: Représentation schématique de la densité électronique

II.7.b. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn(1964). Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes [49]:

1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn :

Enoncé « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$ » [50] , Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque.

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-N}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II-23})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II-24})$$

Où : $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron [49].

2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn :

Enoncé « L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de la densité électronique exacte. Cela établit un principe vibrationnel pour l'énergie » [50], Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[\mathbf{r}]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(\mathbf{r})$.

$$E_{min}[\rho] = E[\rho_0] \quad (\text{II-25})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche vibrationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée [48].

II.8. L'approche de Kohn et Sham:

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [51] en 1965 est de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème

avec une fonction d'onde $\psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes nanoélectroniques $\Phi(r)$ appelées états de Kohn-Sham.

On note $T_{ind}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{ind}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree:

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II-26})$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-N}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II-27})$$

$$F_{HK} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-28})$$

Avec : $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II-29})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant $E[\rho]$ on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} + V_{e-n} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II-30})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II-31})$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II-31) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-32})$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (\text{II-33})$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-36})$$

Avec (II-31) et (II-33) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des N_e équations de Schrödinger mono-électroniques qui permet de trouver les N_e états Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{r})$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{\mathbf{r}}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), i=1, \dots, N \quad (\text{II-35})$$

Avec : ε_i les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn-Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-36})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (**figure II.1**). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour

calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn-Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ϕ_i de N_e électrons du système.

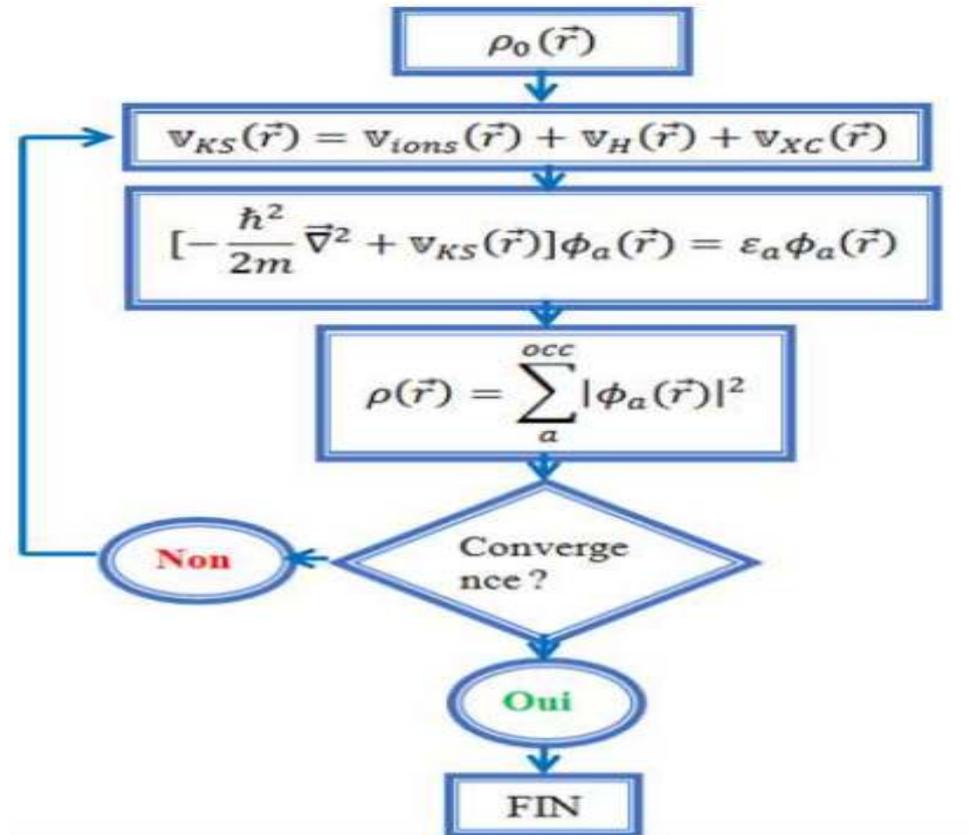


Figure II. 2. Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

II.9. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de *Kohn* et *Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation de E_{xc} . Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux

électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de *Hartree-Fock* à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$ il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.10. Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} ont été développées [52], parmi lesquelles on cite les suivantes :

II.10.1. Approximation de la densité locale (LDA):

L'approximation de la densité local ou LDA considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point (r) Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à

celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ s'exprime alors de la manière suivante [53] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (\text{II-37})$$

Où ε_{xc} désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ et le potentiel d'échange-corrélation correspondant (II-35) devient :

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{II-38})$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

La fonction $\varepsilon_{xc}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-39})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [54] :

$$(\rho) = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho) \quad (\text{II-40})$$

Des valeurs précises de $\varepsilon_c(\rho)$ sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [55]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [56].

En utilisant la LDA (II-38) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les

résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(\mathbf{r}) = \varepsilon_{xc}(\rho)$ donner une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène. il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années (1977) avec les travaux de Zunger et Freeman [57, 58], ainsi que ceux de Moruzzi *et al.* (1978) [59].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [60] où il proposa la méthode $X\alpha$ comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{X\alpha}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \right) \Phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-41})$$

Avec le potentiel local $V_X(r)$:

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II-42})$$

Dans l'équation (II-44), α : désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [61]. il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation $X\alpha$ était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$.

La méthode $X\alpha$ peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_X^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{1/3} d\mathbf{r} \quad (\text{II-43})$$

Laquelle par différentiation donne le potentiel de l'équation (II-42)

II.10.2. L'approximation du spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice densité. Le système et ε_{xc} sont alors décrits

par ces deux fonctions. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [62, 63] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] = \int \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)) \rho(r) dr \quad (\text{II-44})$$

Où $\varepsilon_{XC} \rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

II.10.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La LDA a simplifiée les calculs, et elle a donnée des résultats fiables dans plusieurs cas, contrairement avec d'autre cas, elle était moins exacte avec les résultats expérimental. Pour cette raison, les chercheurs ont introduit une autre approximation qu'ont l'appelle l'approximation du gradient généralisé GGA. Cette approximation a améliorée la LDA, elle a remplacée l'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique par une fonction locale de la densité et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3 r \quad (\text{II-45})$$

$f[\rho, \nabla\rho]$ Étant la fonction de la densité locale et son gradient. La GGA est donné par plusieurs paramétisations, parmi elle celle de Perdew et *al.* [64, 65] Perdew et Wang [66] et Perdew [67], a fait ses preuves dans de très nombreux cas, et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA.

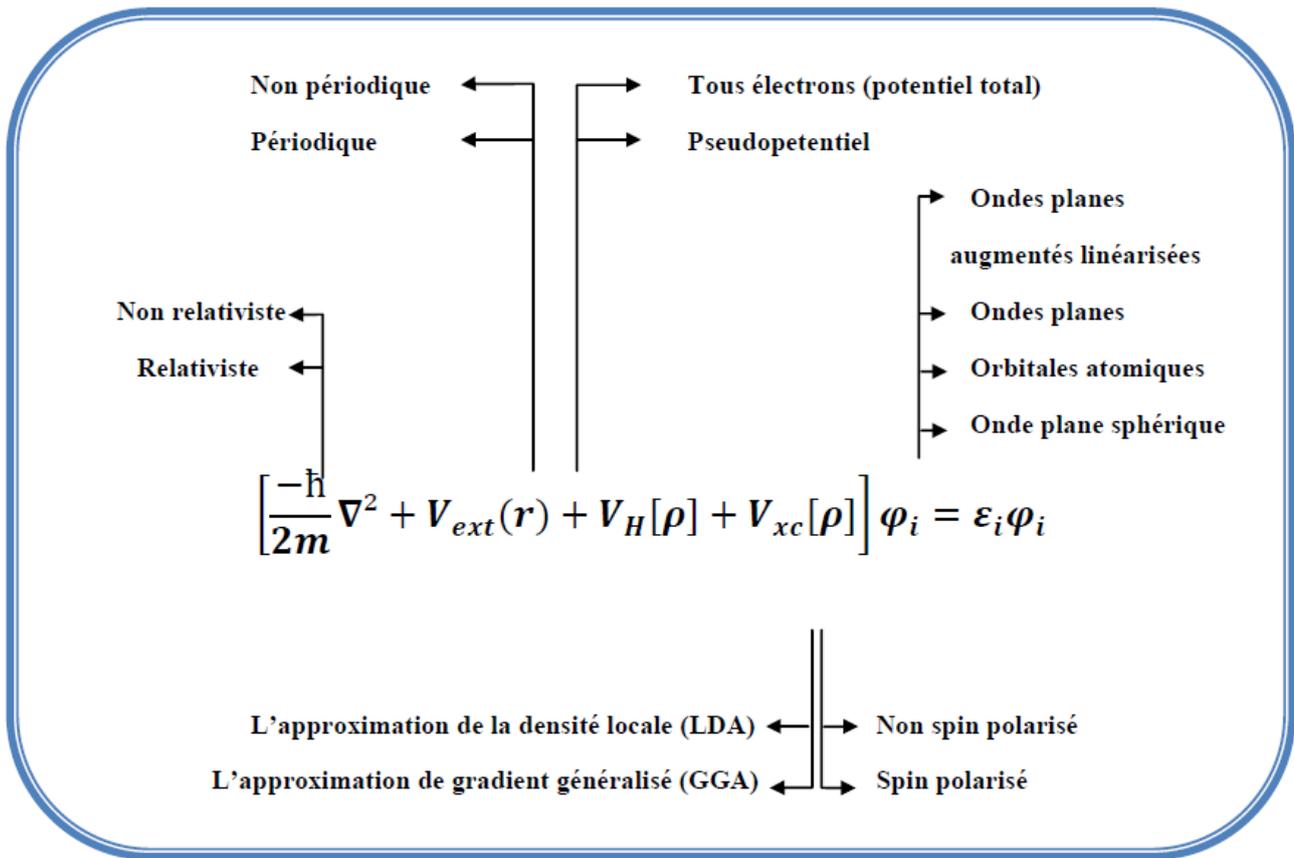


Figure II. 3. Théorie de la densité fonctionnelle.

II.10.4. La méthode mBJ :

A fin d'avoir des valeurs de l'énergie de gap plus proches de celle trouvés expérimentalement, puisque les autre approximations sont mésestiment dans quelque solides, Blaha et Tan [68] en 2009 ont modifié la fonctionnelle de Becke et Johnson [69, 70]. Cette modification nous permet de calculer les gaps d'énergie des matériaux avec une précision meilleure et plus efficace, le calcul de base est fait par l'un des calculs de la méthode de la fonctionnelle de densité puis une amélioration est apportée par modification de la fonctionnelle de Becke et Johnson

$$v_{x,\sigma}^{BJ} = v_{x,\sigma}^{BR} + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \tag{II-46}$$

Où ρ : est la densité électronique écrite comme suit :

$$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II-47})$$

\mathbf{t}_{σ} : Est la densité de l'énergie cinétique donner par :

$$\mathbf{t}_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla^* \Psi_{i,\sigma} \nabla^* \Psi_{i,\sigma} \quad (\text{II-48})$$

\mathbf{x}_{σ} : est trouvé d'après une équation non linéaire, est donné par la relation suivante

$$\mathbf{b}_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{8\pi\rho_{\sigma}} \right]^{1/3} \quad (\text{II-49})$$

Tran et Blaha ont mis un paramètre c afin de changer les coefficients relatifs aux deux termes du potentiel BJ (Becke Johnson). Le potentiel modifié TB-mBJ (Tran-Blaha-mBJ) devient :

$$\mathbf{v}_{\mathbf{x},\sigma}^{\text{TB-mBJ}} = c\mathbf{v}_{\mathbf{x},\sigma}^{\text{BR}} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{\mathbf{t}_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II-50})$$

Le paramètre c est donné par :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{|\nabla_{\rho}(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} \mathbf{d}^3 \mathbf{r}' \right)^{1/2} \quad (\text{II-51})$$

Ici V_{cell} : est le volume élémentaire, α et β sont des paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023$ [60]. Ces deux paramètres sont obtenus selon une adaptation aux résultats expérimentaux.

II.11. Solution de l'équation de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (II-36) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{II-52})$$

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

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la *Figure (II-2)*. On commence par injecter la densité de charge initiale pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (\text{II-53})$$

Où \mathbf{H} : représente-la matrice hamiltonien et \mathbf{S} : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II-37) Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-54})$$

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

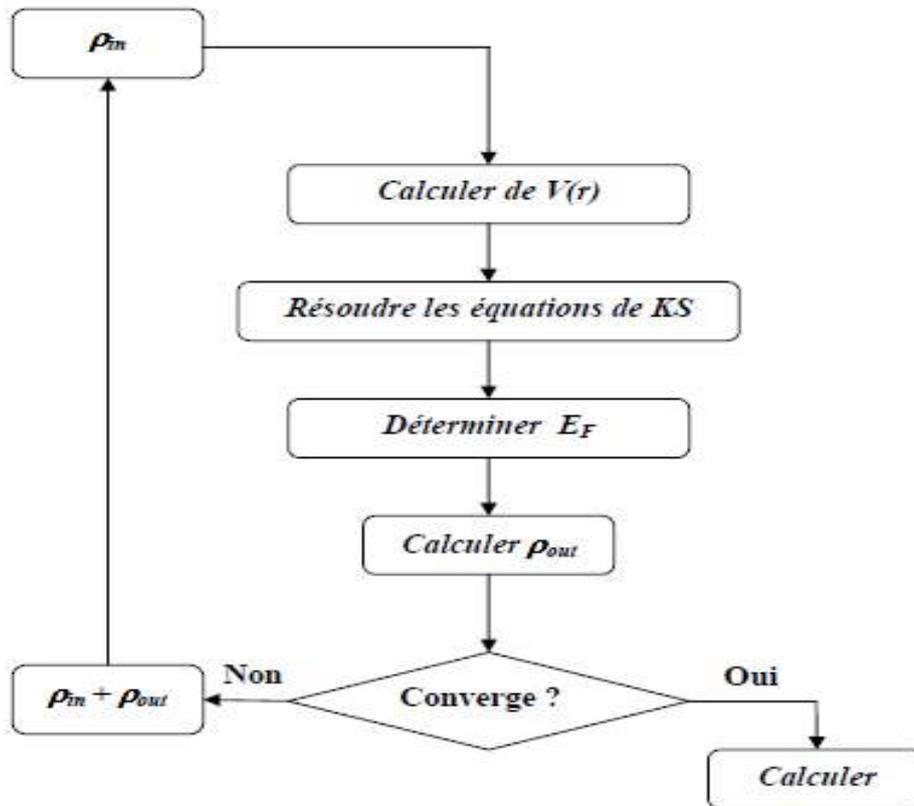


Figure II. 4. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). [38, 56]

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent,

Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la figure II . 1)

1. Commencer par une densité d'essai pour la première itération.
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.



CHAPITRE III :
LA METHODE
FP-LAPW.

III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FPLAPW) :

III.1. Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour déterminer les propriétés de solides classées en trois catégories selon les données utilisées (des résultats expérimentaux ou des données fondamentales) :

- Les méthodes empiriques.
- Les méthodes semi-empiriques.
- Les méthodes ab-initio.

Ces dernières années, plusieurs chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts purement théoriques connus sous le nom « les méthodes de premier principes ». Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente.

Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).

Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW)

est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

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

III.2. Les types de base des méthodes de premier principe :

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories : les bases empreintes de la chimie, de la physique et mixtes [71].

III.2.1 La base localisée autour d'un site atomique :

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère orbitélaire associée à un atome donne est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (Gaussienne, orbitales de Slater, etc.) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est pénible. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction, s, p, d et f.

III.2.2. La base délocalisée :

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles n'entrevoient en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation

et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham définies à partir du théorème de Bloch :

$$\varphi_j^k(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_j^k(\mathbf{r}) \text{Exp}(\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III-1})$$

Soit une fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane.

III.2.3. La base mixte :

Ce type de base est à la fois composée de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment souples pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes. La raison de cette distinction dans les bases utilisées peut être trouvée à travers la manière de représenter le potentiel ionique. Selon qu'il est décrit dans sa totalité ou non, la description des quantités qui lui sont associées seront différentes. Dans le cas d'un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

- i. sa forte variation en $(1/r)$ proximité des noyaux.
- ii. sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Dans ce cas précis, il se conçoit clairement qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique proximité des noyaux. L'une des méthodes couplant base mixte et potentiel complet est la méthode dite FP-LAPW.

III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [72] est fondamentalement une amélioration

de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater[73, 74] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [75]).

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région Sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT« muffin-tin » et une région interstitielle (voir la figure III.5)

Dans la méthode LAPW, on doit avoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel atomique s'écrit sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieure de la sphère} \\ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieure de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potentiel LAPW». Ainsi avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

III.4. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater expose la méthode les ondes planes augmentées APW (en anglais :Augmented Plane Wave) dans son article [76, 77] dans laquelle , il a supposé qu'au voisinage du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaire à ceux que dans un atome isolé.

La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin qui s'appelle le potentiel « Muffin-Tin ». [78] Certainement, ils varient fortement, mais ils sont presque sphériques, Alors que les électrons qui sont loin du noyau considérés comme libres, d'où leur comportement est représenté par des ondes planes. Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions, illustrées sur la figure (III-3).

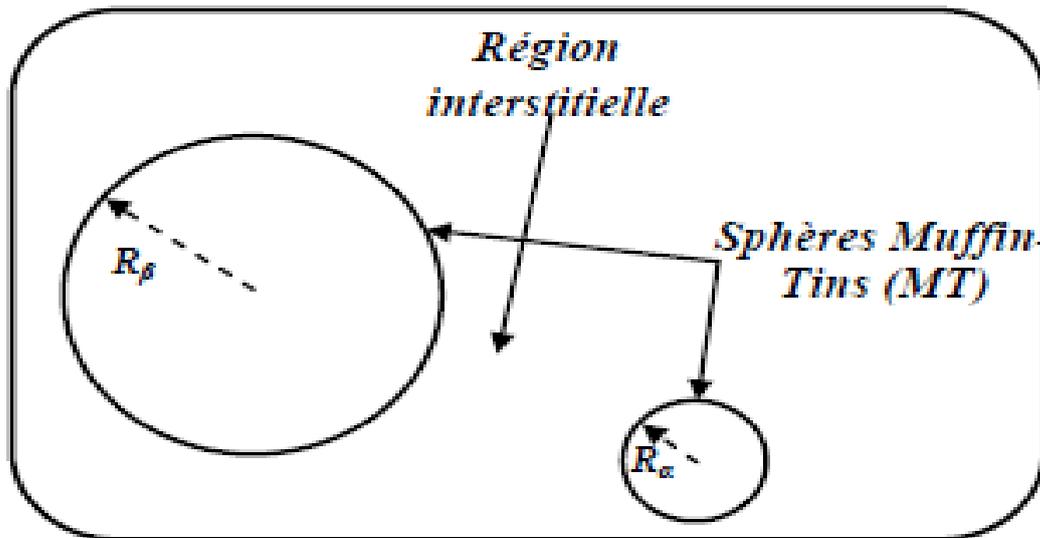


Figure III. 1. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

- La première région décrit les sphères appelées les sphères « Muffin-tin » [79] Qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α
- La seconde décrit la région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (voir la figure (III.3) où le potentiel est lisse ou varie très lentement.

Dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-tin » (région I).
- Des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes φ_I et φ_S qui sont écrites sous la forme suivante :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}}, & r > R_{\alpha} \\ \varphi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^{\alpha}(r, E_1) Y_{lm}(\mathbf{r}), & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III-3})$$

Dans les régions proches du noyau ($r < R_{\alpha}$), le potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales, les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger tandis qu'entre les sphères ($r > R_{\alpha}$), le potentiel est considéré constant et les fonctions d'onde utilisées sont des ondes planes. Les fonctions d'onde qui possèdent à la fois l'enveloppe de l'onde plane dans la région interstitielle et l'enveloppe radiale dans la partie sphérique sont alors appelées les ondes planes augmentées (APW) :

$\varphi(\vec{r})$: La fonction d'onde.

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^{\alpha}(r, E_1)$: La fonction radiale.

$Y_{lm}(\mathbf{r})$: L'harmonique sphérique.

A_{lm} et $C_{\mathbf{G}}$: Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

\vec{K} : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB).

\vec{G} : Le vecteur de réseau réciproque.

r : Les positions à l'intérieur des sphères α et β .

R_{α} et R_{β} : Les sphères Muffin tin α et β .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III-4})$$

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-Tin et E_1 l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-60) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [80] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_1 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{III-5})$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-60) et en l'intégrant par parties.

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 $\Psi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} , doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III-6})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} , sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients vibrationnels de la méthode APW.

Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant éclairé comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction (R) qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-63) En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U(R)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [81] et par Andersen [80]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une

combinaison linéaire des fonctions radiales $U(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW) :

III.5.1. Principe de la méthode 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 [80, 82], Koelling et Arbman [81] basé sur l'idée de Marcus. la méthode LAPW les fonctions de base dans MT 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, Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (III-63) et la fonction $(U_l(r)Y_{lm})$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = 0 \quad \text{(III-7)}$$

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 [83] . A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux

adaptées que les fonctions APW. Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [82] $U_l(r)$ Peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie U_l .

$$U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = U_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r}) + (\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) + \mathbf{O}((\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2) \quad (\text{III-8})$$

Ou :

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

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l & sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées par Takeda et Kubler [84]. Pour Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{l1} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l2} , proche de E_{l2} , tandis que pour $N>2$ les erreurs peuvent être diminuées.

III.5. Les énergies de linéarisation (E_l) :

Le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie. Pour prendre les résultats meilleurs. Selon les informations précédentes, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de $((E - E_l)^2)$ et $((E - E_l)^4)$ respectivement. Si le paramètre E_l nous nous trouvons dans la méthode des ondes planes augmentées (APW).

Dans l'énergie totale d'un système il y'a plusieurs des valeurs du paramètre d'énergie (E_l) faire calcul. En choisissant la valeur de l'énergie la plus basse, d'après le classement de ces valeurs en ordre décroissant permettent d'optimiser le choix de notre paramètre (E_l).

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

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

III.5. Détermination des fonctions de base :

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

- La détermination des fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et $U(r)_{lm}(r)$.
- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} .

III.6. Les fonctions radiales non relativistes :

D'après de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire E_l .

Pour $l=0$. En appliquant la condition aux limites $rU_l(r) = 0$. $V(r)$ est la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

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

À l'intérieur des sphères muffin-tin :

$$\int_0^{R_\alpha} [\mathbf{r} \mathbf{U}_1(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} = \mathbf{1} \quad (\text{III-10})$$

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ nous donne :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 \mathbf{U}_1(\mathbf{r}) \dot{\mathbf{U}}_1 d\mathbf{r} = \mathbf{0} \quad (\text{III-11})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée :

$$\mathbf{N}_1 = \int_0^{R_\alpha} [\mathbf{r} \dot{\mathbf{U}}_1(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} = \mathbf{1} \quad (\text{III-12})$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$\mathbf{R}_\alpha^2 [\mathbf{U}'_1(\mathbf{R}_\alpha) \dot{\mathbf{U}}_1(\mathbf{R}_\alpha) - \mathbf{U}_1(\mathbf{R}_\alpha) \dot{\mathbf{U}}'_1(\mathbf{R}_\alpha)] = \mathbf{1} \quad (\text{III-13})$$

Ou :

$$\mathbf{U}'_1(\mathbf{E}, \mathbf{r}) \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{U}_1(\mathbf{E}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right) \quad (\text{III-14})$$

$$\dot{\mathbf{U}}'_1(\mathbf{E}, \mathbf{r}) \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{U}_1(\mathbf{E}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{E}} \right) \quad (\text{III-15})$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ numériquement et la fonction U_l peut être développée sous la forme :

$$(\mathbf{E} + \delta) = \mathbf{U}_{(\mathbf{E})} + \delta \mathbf{U}_{(\mathbf{E})} + \dots \quad (\text{III-16})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l , soit, $\|\dot{U}_l\|_l$ indique l'ordre de grandeur de l'énergie

El. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen quand :

$$\|\dot{\mathbf{U}}_1\|_l |\mathbf{E}_l - \mathbf{E}| \leq \mathbf{1} \quad (\text{III-17})$$

On adopte d'autres options à savoir :

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

III.7. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque onde plane et atome. Pour atteindre ce but, on utilise :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.

- La valeur et la dérivée radiale des fonctions U_l et \dot{U}_l à la limite de la sphère ($r=R$).

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme, Dans la région interstitielle :

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III-18})$$

- Dans la région sphérique :

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{III-19})$$

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

$$\phi(\mathbf{k}_n, \mathbf{R}_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} j_l(\mathbf{K}_n, \mathbf{R}_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K}_n) Y_{lm}(\mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{III-20})$$

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

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-21})$$

Ou :

$$\mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{III-22})$$

Et

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{b}_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-23})$$

Ou :

$$\mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U_l(d/dr) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{III-24})$$

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-25})$$

$$\mathbf{B}_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \mathbf{R}_\alpha^2 \mathbf{j}_l^* Y_{lm}(\mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{b}_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-26})$$

$$\mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) = [\dot{U}_l j_l'(\mathbf{n}) - \dot{U}_l' j_l(\mathbf{n})] \quad (\text{III-27})$$

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

III.8. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

On peut les résumer en quelques points

- ✓ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c-à-d suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non décuplement des ondes planes et les orbitales locales ;
- ✓ Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté vibrationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être vibrationnel.

-
- ✓ Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

III.9. Développement en orbitales locales :

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de la base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie, en particulier les états de semi cœur.

Plusieurs propositions ont été faites par Takeda et J.Kubler [84] , Smrcka [85], Petru [86] et Schanghnessy [87] , Récemment, Singh [88] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales, correspondant à deux énergies différentes, et de la dérivée par rapport a l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\varphi_{lm} = [A_{lm}U_1(\mathbf{r}, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(\mathbf{r}, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(\mathbf{r}, E_{2,l})]Y_{lm} \quad (\text{III -28})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.10. La méthode LAPW avec les orbitales locales LAPW+LO :

Dans beaucoup de cas, il est souhaitable de distinguer trois types d'états électroniques : les états de cœur, les états de semi-cœur et les états de valence. Par exemple, le titane a les états de cœur 1s 2s 2p, les états de semi-cœur 3s 3p et les états de valence 3d 4s 4p. Les états de cœur sont ceux dont la charge est entièrement confinée à l'intérieur de la sphère atomique correspondante. Ils sont profonds en l'énergie, entre 7 à 10 Ry au-dessous de l'énergie de Fermi et ne participent pas aux liaisons chimiques avec les autres atomes.

Les états de semi-cœur sont ceux dont la charge n'est pas complètement confinée à l'intérieur de la sphère atomique. En énergie ils sont entre 1 et 7 Ry au-dessous du niveau de Fermi

Les états de valence sont énergétiquement les états (occupés) les plus élevés et ont une partie significative de leur charge en dehors de la sphère.

Afin d'améliorer la linéarisation (c.-à-d. pour augmenter la flexibilité de la base) et rendre le traitement le plus cohérent possible, on ajoute une base composée par des orbitales locales (LO)[88] et qui sont des combinaisons linéaires de deux fonctions Radiales à deux énergies différentes (par exemple au 3s et 4s) :

$$\Phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & r \notin S_{\alpha} \\ \left[\begin{array}{l} A_{lm}^{\alpha',LO} U_l^{\alpha'}(r') \\ + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{U}_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) \\ + C_{lm}^{\alpha',LO} U_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'}) \end{array} \right] Y_m^l(r') & , r \in S_{\alpha} \end{cases} \quad \text{(III -29)}$$

$E_{1,l}^{\alpha'}$: Est l'énergie linéarisée pour le plus haut des deux états (4p dans notre exemple)

Les trois coefficients : $A_{lm}^{\alpha',LO}$, $B_{lm}^{\alpha',LO}$, $C_{lm}^{\alpha',LO}$ sont déterminés comme suit : les fonctions doivent être normalisées et la valeur de la pente à la frontière de la sphère est nulle.

L'addition des orbitales locales augmente la dimension de la base LAPW.

Le temps de calcul est légèrement augmenté ce qui permet d'obtenir une meilleure précision.

III.10. La méthode APW+lo :

Sjöstedt *et al.* [89] ont prouvé que la méthode standard LAPW avec l'addition d'orbitales locales sur les ondes planes n'est pas la manière la plus efficace pour linéariser la méthode APW de Slater. En ajoutant une base lo (orbitales locales), l'ensemble sera indépendant d'énergie E_l et de la même dimension que la méthode APW, dans ce sens APW+lo combine les deux bases APW et LAPW+LO :

1- Des fonctions ondes plane APW avec un ensemble d'énergie fixées :

$$\boldsymbol{\varphi}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} \mathbf{e}^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}}, & r \in I \\ \sum_{lm} \mathbf{A}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \in \mathbf{S}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III -30})$$

2- Des orbitales locales :

$$\boldsymbol{\varphi}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} \mathbf{e}^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}}, & r \in I \\ [\mathbf{A}_{lm}^{\alpha,lo} \mathbf{u}_l(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{lm}^{\alpha,lo} \dot{\mathbf{u}}_l(\mathbf{r})] \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \in \mathbf{S}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III -31})$$

Les deux coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ et $B_{lm}^{\alpha,lo}$ sont déterminés par normalisation en respectant certaines conditions particulières (condition pour laquelle l'orbitale locale vaut zéro à la limite de la sphère S_{α}).

Dans le calcul, on peut utiliser un mélange de bases LAPW de APW+lo pour différents atomes [90].

III.11. Le code WIEN2k :

Ce programme a été conçu par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche) [91], Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Par la suite, des versions, a été développé plusieurs fois, et ajouté plusieurs améliorations jusqu'à ce que la dernière version s'appelle WIEN2k, qui a été utilisée dans cette thèse. Nous avons utilisé la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisée, l'une des méthodes les plus précises de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).

Le code WIEN2k , Wien [91] est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de(DFT) et employant la méthode FP-LAPW. Il est utilisé dans de nombreuses applications telles que le gradient du champ électrique[81, 92], les systèmes supraconducteurs à haute température[90], les surfaces des métaux [93], les oxydes non ferromagnétiques [94] et les molécules Il y'a plusieurs propriétés des matériaux ,parmi les quelle son trouve:

- Les calculs des Structures de bandes d'énergie.
- La densité des états et le surface de Fermi.
- La densité de spins.
- Polarisation des spins (structures ferromagnétique, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- L'énergie totale.
- Les gradients de champ électrique.

III.11.1. Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-(L) APW+lo, dans le code Wien2k [95]. nous avons passé généralement par trois étapes:

1) La première étape c'est l'initialisation :

Ces étapes faite pour la préparation du cycle SCF, on cite les sous-programmes :

NN: est donne les distance s'entre plus proches voisins et détermine le rayon atomique de la sphère muffin tin. Le fichier est appelé case.Output.

SGROUP : il détermine le groupe d'espace (Espace group) de la structure qui est définie dans le fichier case.struct.

SYMMETRY: est énumère les opérations de symétrie du groupe d'espace de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier case. Strict (type de réseau, positions atomiques, etc.).

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.

KGEN : On spécifie le nombre des points K dans toute la première zone de Brillouin.

DSTART : Ce produit une première densité de charge cristalline (case.clmsum).

En d'autres termes une densité initiale pour le cycle SCF (Self-Consistent Field) par une superposition des densités atomiques (case.rsp) produites avec le sous-programme LSTAR.

2) La deuxième étape : les calculs SCF

Ce cycle est constitué de cinq sous-programmes :

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.

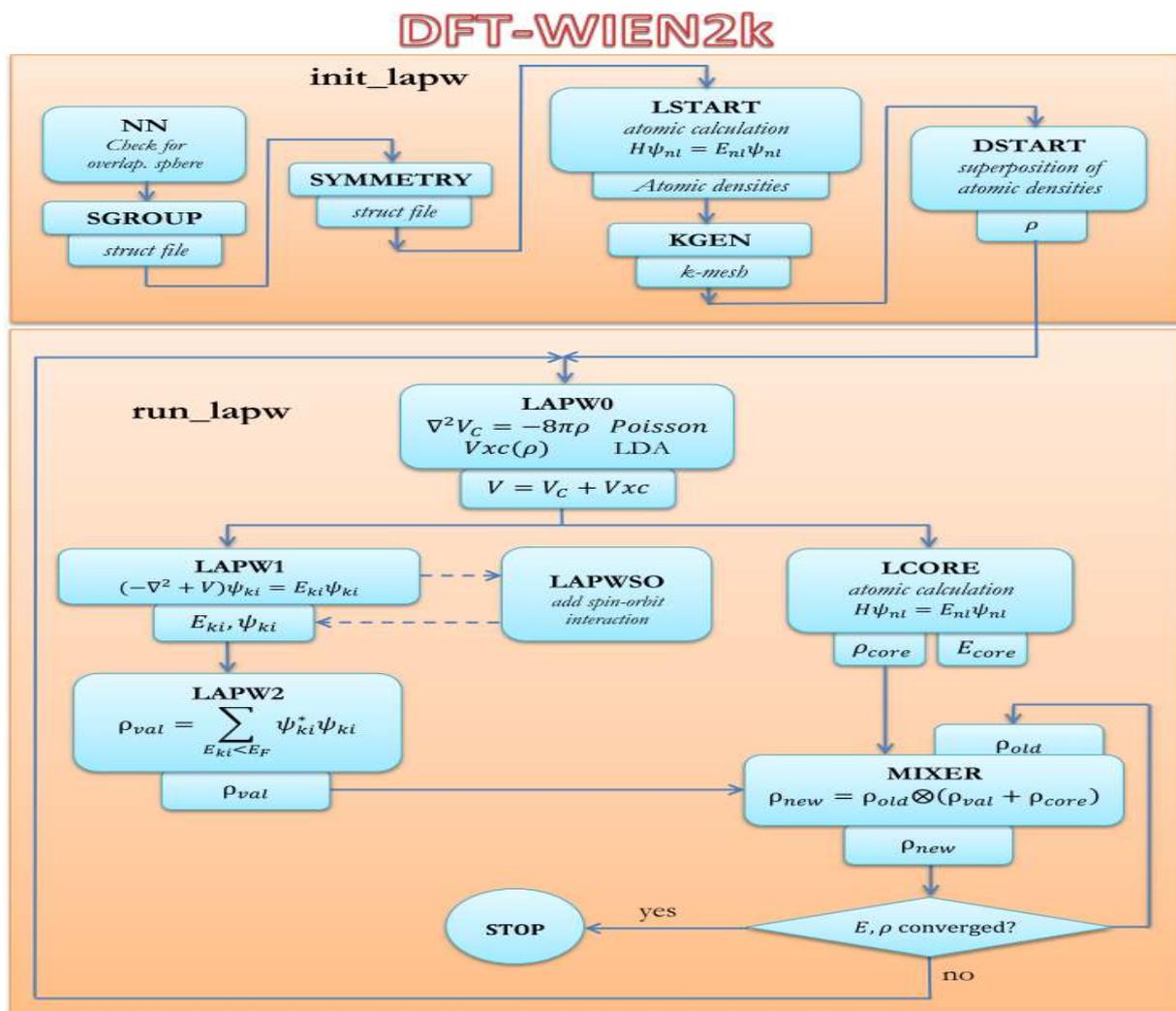


Figure III. 2. Organigramme du code Wien2K [101].

3) La troisième étape : exploration des propriétés des matériaux

Après le calcul SCF, on peut utiliser :

Le programme SPAGHETTI : pour calculer la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

Le programme TETRA : pour le calcul de la densité d'état DOS et LDOS (densité d'états locale).

Le programme OPTIMISE : pour déterminer l'énergie totale en fonction du volume.



CHAPITRE IV :

**Résultats et
discussion.**

IV. Résultats et discussion

IV. 1. Introduction:

La compréhension profonde des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des cinq composés ErX est nécessaire puisqu'ils sont des matériaux peu étudiés soit expérimentalement soit théoriquement. Donc une étude approfondie est nécessaire dans le but de connaître et de comprendre le comportement de ces matériaux.

Dans ce travail, nous avons effectué un calcul basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée FPLAPW. Et pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation l'approximation GGA-PBEsol et l'approximation mBJ-GGA-PBEsol ont été utilisées.

Ce chapitre est organisé comme suit :

Après une introduction nous avons reporté les détails théoriques et les valeurs des paramètres d'entrée utilisés dans cette étude ainsi que les résultats obtenus avec leurs interprétations détaillées des matériaux ErX (X= N, P, As, Sb et Bi). Commençant par la première partie qui consiste à étudier les propriétés structurales et la pression de transition des ErX en utilisant l'approximation GGA dans les deux formes NaCl et CsCl ; suivi par la deuxième partie qui consiste à calculer les propriétés magnétiques des ErX dans la forme NaCl et en utilisant la GGA. Et

terminant par la troisième partie qui consiste à calculer les propriétés électroniques des ErX en utilisant la GGA et mBJ-GGA dans la forme NaCl.

IV.2. Détails de calcul:

Dans cette mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code *WIEN2K*. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la *DFT* de la méthode des ondes planes augmentées linéarisée avec un potentiel total (FP-LAPW). L'objectif principal de nos travaux est l'étude de l'état magnétique et des propriétés électroniques des composée ErX ($X= N, P, As, Sb$ et Bi). En utilisant la méthode *FP- (L APW + lo)* telle que mise en œuvre dans le code *WIEN2k* et en utilisant *GGA-PBE* comme fonction de corrélation d'échange [31], et le mBJ-GGA qui est une combinaison de la partie du potentiel d'échange de TB-mBJ et la partie du potentiel de corrélation de GGA.

Le meilleur choix des paramètres d'entrée est essentiel pour tout calcul basé sur la première méthode en principe. Dans nos travaux, plusieurs paramètres ont été sélectionnés pour assurer une très bonne précision et convergence des résultats de l'énergie totale.

La convergence est achevée en utilisant les valeurs représentées dans le tableau (IV.1) qui contient les rayons muffin-tin R_{MT} , les Cut-offs des fonction d'ondes sphérique, $R_{MT}X$, G_{max} pour la région interstitielle .

Tableau IV. 1: Les valeurs de, $R_{MT} * K_{max}$, $R_{MT} Er$, $R_{MT} X$, I_{max} , G_{max} pour ErX ($X= N, P, As, Sb$ et Bi). Dans les phases $B1$ et $B2$.

	L'approximation	$R_{MT} * K_{max}$	I_{max}	$R_{MT} Er$	$R_{MT} X$	G_{max}
ErN	GGA	10	10	2.5	1.8	30
ErP	GGA	10	10	2.5	1.8	28
ErAs	GGA	10	10	2.5	1.8	24
ErSb	GGA	9	10	2.5	2.2	24
ErBi	GGA	9	10	2.5	3.0	24

IV.3. Propriétés structurales et état magnétique :

La description la plus significative des propriétés de l'états fondamentale de ce type de méthodes est consacrée à la détermination du pas du réseau, du module de rigidité et de sa dérivée. Le calcul des états de l'énergie fondamentale est rapporté pour différentes valeurs de la constante du réseau. A partir de ces résultats, nous traçons les différentes courbes de l'énergie totale en fonction du volume, les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant celle-ci à l'aide de l'équation d'état Murnaghan donnée par l'expression :

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

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

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

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

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

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

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

Le but de cette partie du travail est de décrire les propriétés magnétiques de ErX (X= N, P,As,Sb et Bi). Et obtenez des informations sur le comportement magnétique de l'état fondamental de ces composés, ce qui peut être obtenu par (DFT). Afin d'atteindre cet objectif, pour chaque matériau étudié, le volume unitaire des différentes phases magnétiques (NM, FM) est évalué à proximité de la position d'équilibre afin de déterminer laquelle des phases a les plus faible énergie (*le phase magnétique la plus stable*) avec l'approximation *GGA* et ceci en ajustant les courbes $E = f(V)$ avec l'équation de *Murnaghan* [96]. Et les résultats sont dessinés dans les figures (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4, et IV.5).

D'après les figures (IV.1), (IV.2), (IV.3), (IV.4) et (IV.5) on remarque que pour les cinq composants ErX (X= N, P, As, Sb et Bi) l'état magnétique est le plus stable comparant à l'état non magnétique ce qui On bon accord avec le travail fait par N. Muhammad et *al* [31].

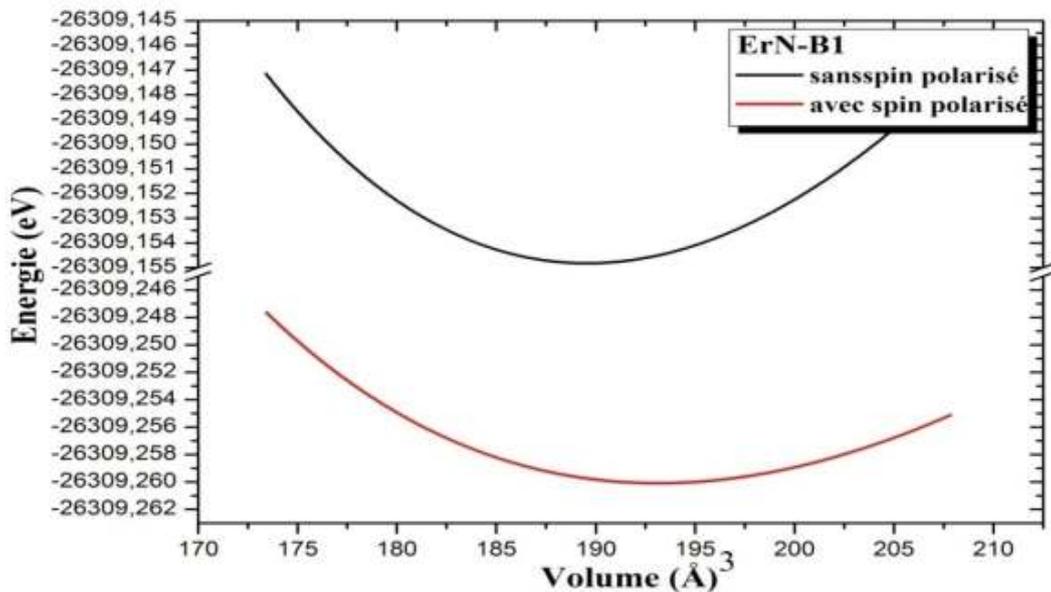


Figure IV. 1. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de ErN dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

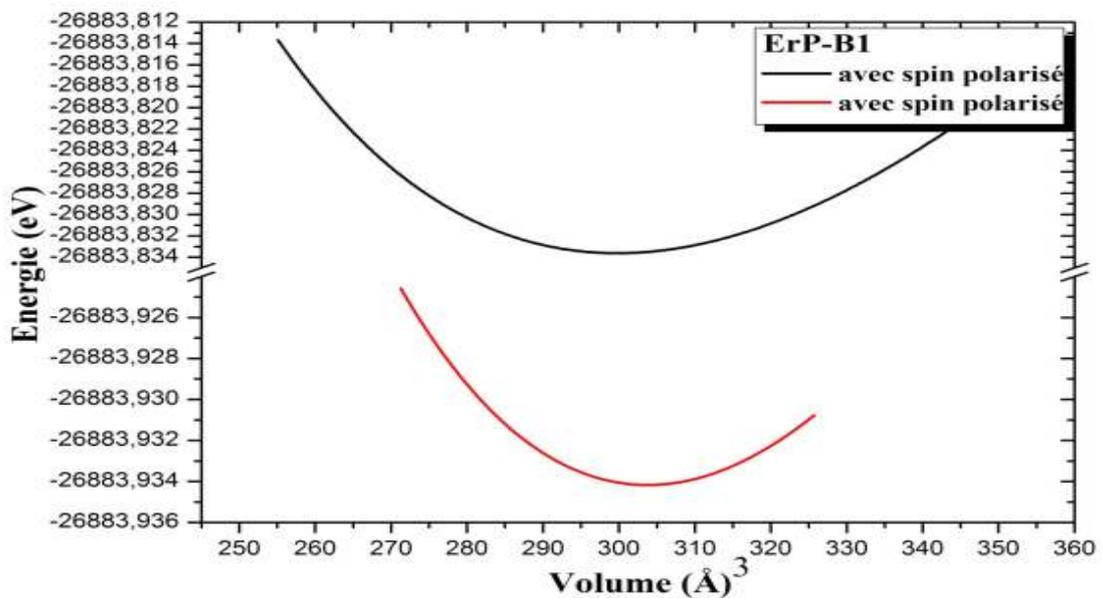


Figure IV. 2. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de ErP dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

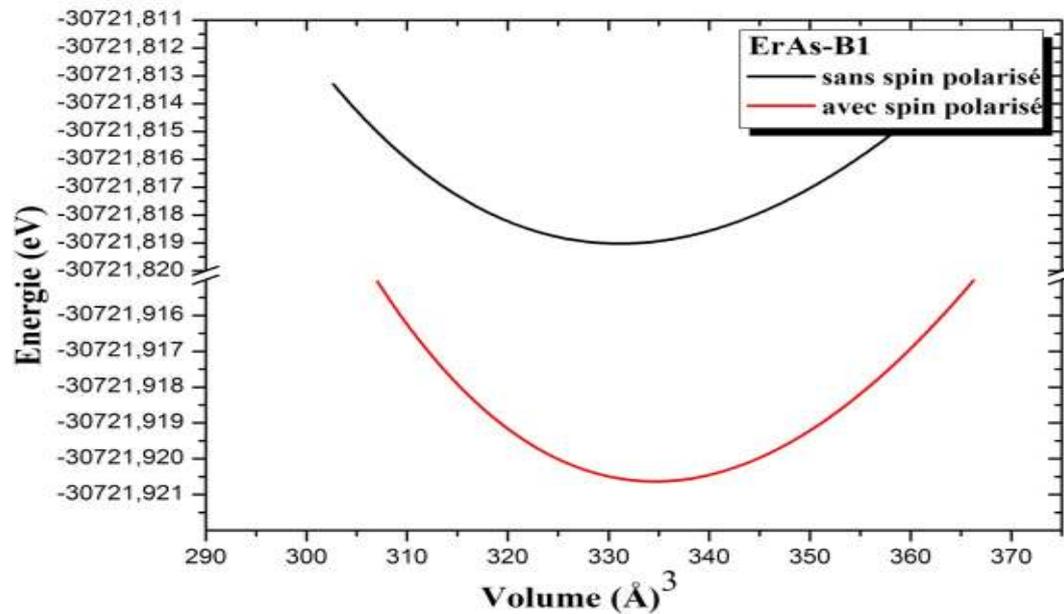


Figure IV. 3. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de ErAs dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

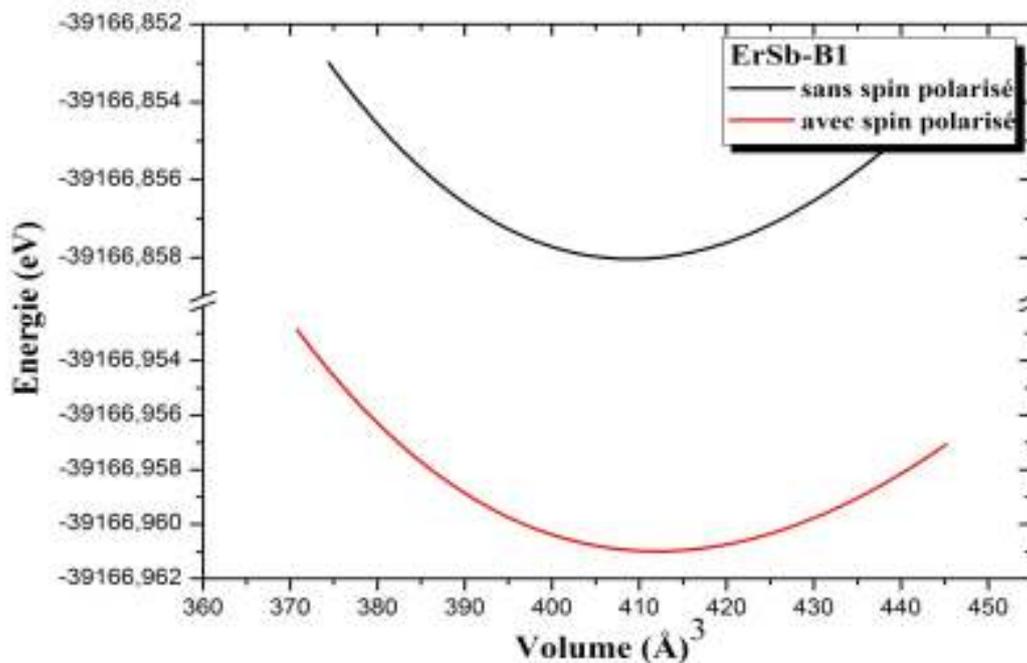


Figure IV. 4. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de ErSb dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

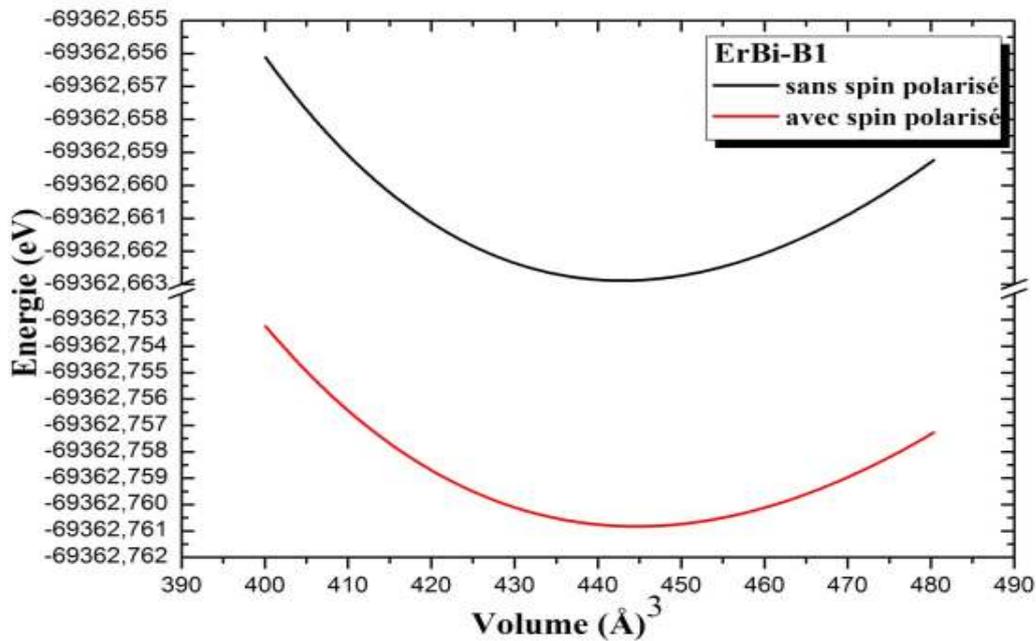


Figure IV. 5. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de ErBi dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

IV.3.2 Etude de La stabilité de phase :

Nous avons calculé la variation total en fonction du volume pour le composé ErN, ErP, ErAs, ErSb et ErBi dans les deux phases B1 et B2, en utilisant l'approximation GGA, et les résultats sont présentées dans les figures (IV.6), (IV.7), (IV.8), (IV.9), et (IV.10) respectivement.

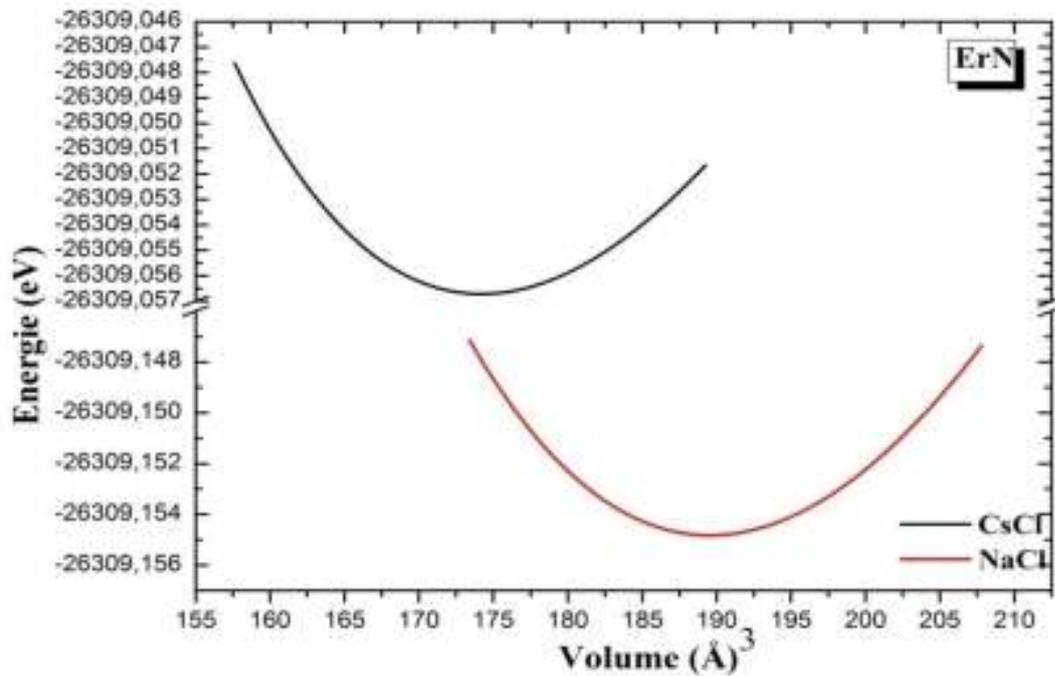


Figure IV. 6. La variation de l'énergie en fonction de volume du ErN dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).

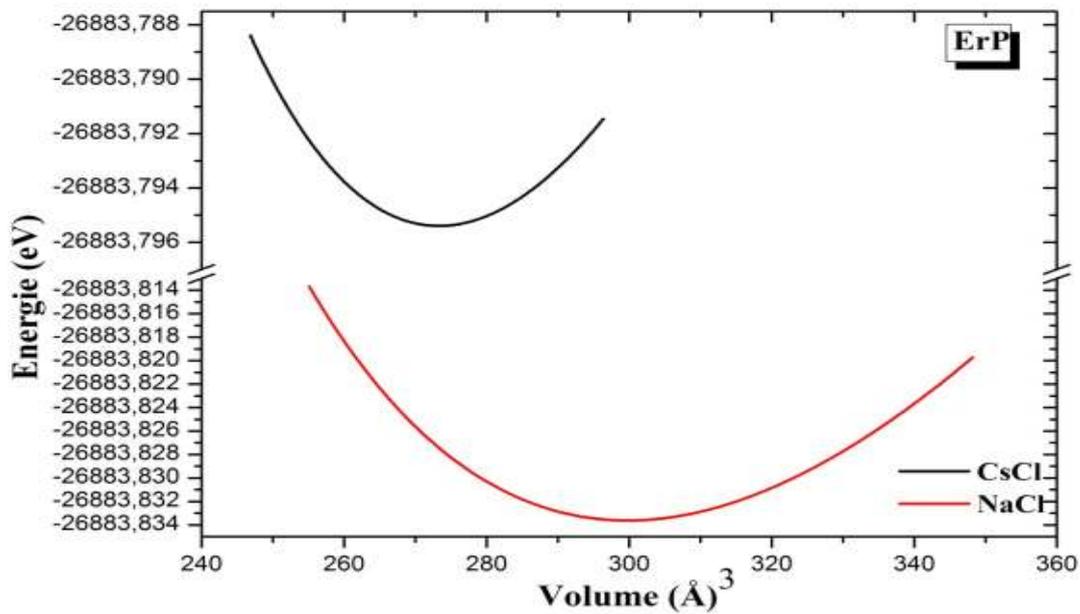


Figure IV. 7. La variation de l'énergie en fonction de volume du ErP dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).

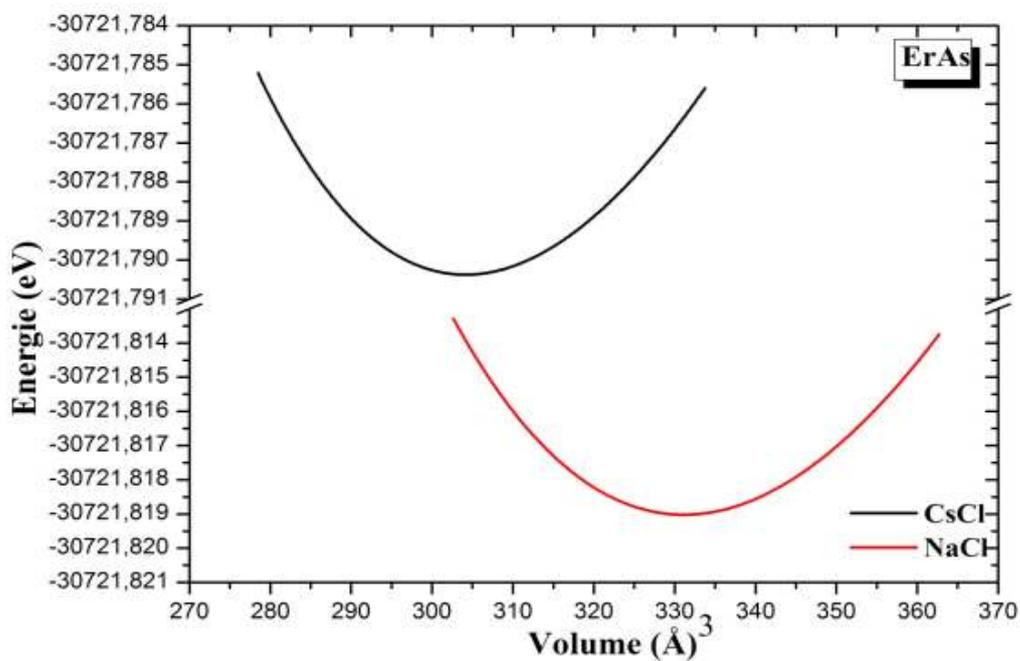


Figure IV. 8. La variation de l'énergie en fonction de volume du ErAs dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).

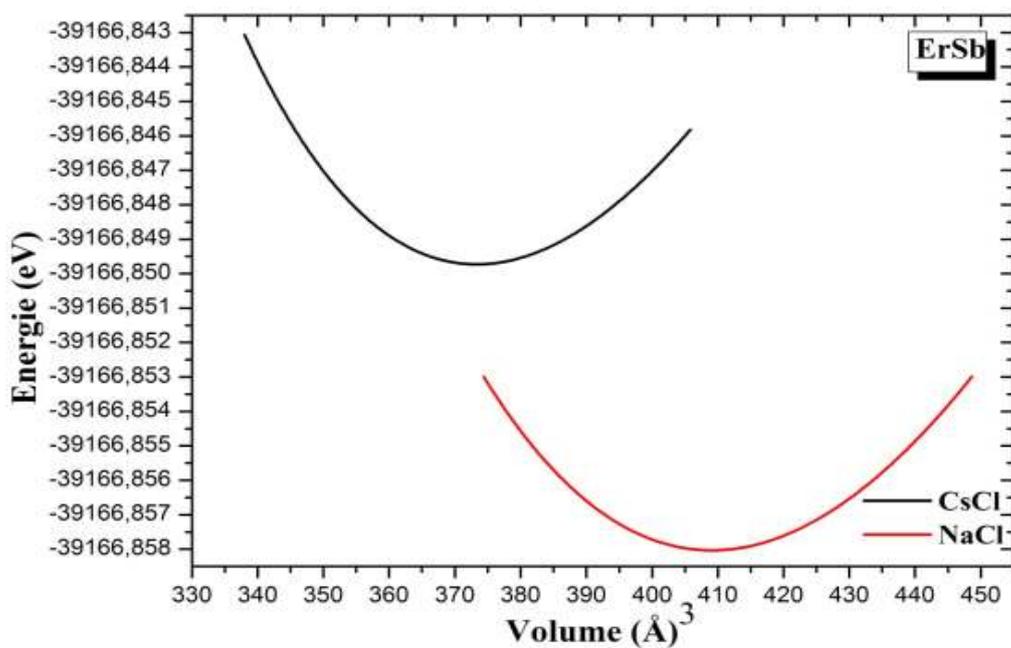


Figure IV. 9. La variation de l'énergie en fonction de volume du ErSb dans la structures B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).

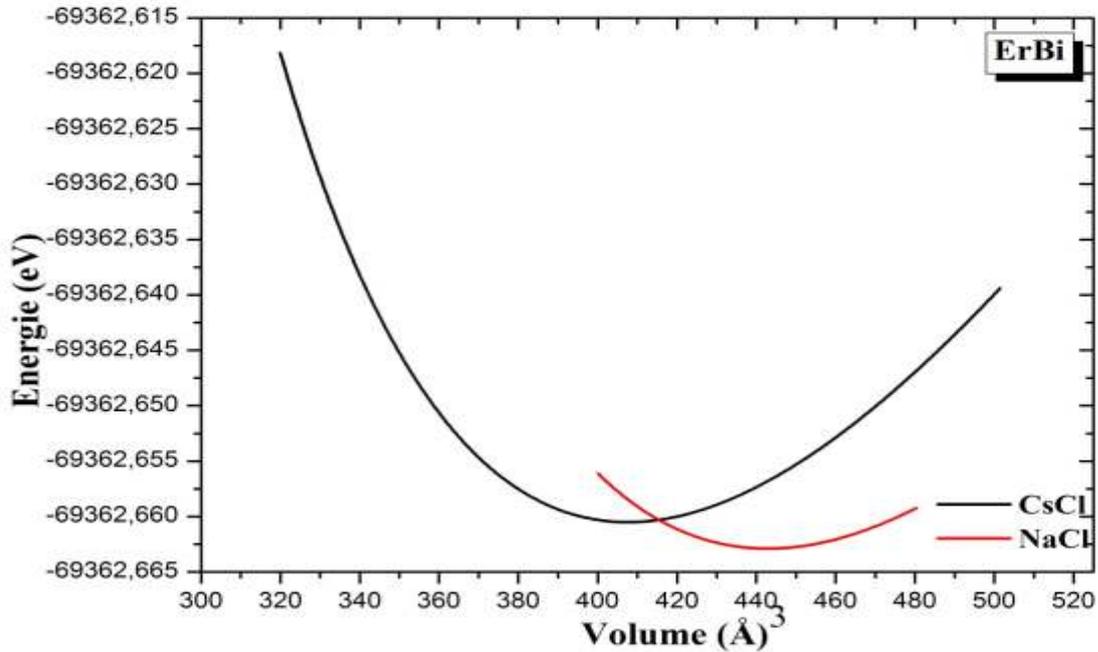


Figure IV. 10. La variation de l'énergie en fonction de volume du ErBi dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).

La réalisation des calculs de l'énergie totale en fonction de différent valeur de volume dans les deux phases B1 et B2 montre clairement que la structure B1 NaCl présente un niveau d'énergie minimal par rapport à la structure B2. Donc les cinq composés ErX se stabilisent dans la phase B1 se qui est on bon accord avec la théorie.

Nous avons reportés les valeurs des paramètre de réseau d'équilibre $a(\text{Å})$, le module de compressibilité (B) et sa dérivée des ErX dans les deux structures B1 et B2 dans le tableaux (IV.2, IV.3, IV.4, IV.5 et IV.6). Et pour la comparaisons , nous avons aussi reporté les donnés théoriques et expérimentales disponibles

Tableau IV. 2: Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ErN dans les deux différentes structures B1 et B2.

		<i>Ref</i>	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	
ErN	B1	Nos calculs	4.8254	143.2175	3.5422	
		Autres calculs	[31]	4.856	157.085	2.759
			[97]	4.83	---	---
			[98]	4.79	220	
			[11]	4.64	216	---
	B2	Nos calculs		2.9555	136.044	5.307
		Autres calculs	[31]	2.991	133.851	4.102
			[11]	2.55	767	---

Tableau IV. 3: Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ErP dans les deux différentes structures B1 et B2.

		<i>Ref</i>	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	
ErP	B1	Nos calculs	5.622	66.677	4.028	
		Autres calculs	[31]	5.649	73.319	2.217
			[97]	5.59	---	---
			[98]	5.55	103	---
			[11]	5.44	94	---
	B2	Nos calculs		3.434	67.939	3.810
		Autres calculs	[31]	3.464	74.115	3.810
			[11]	2.99	322	3.614

Tableau IV. 4. Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ErAs dans les deux différentes structures B1 et B2.

		<i>Ref</i>	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	
ErAs	B1	Nos calculs	5.8116	59.4560	3.7762	
		Autres calculs	[31]	5.807	64.844	1.723
			[97]	5.73	---	---
			[98]	5.73	94	---
	[11]		5.61	83	---	
	B2	Nos calculs		3.5587	58.4155	5.0347
		Autres calculs	[31]	3.579	70.555	1.418
			[11]	3.09	299	---

Tableau IV. 5. Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ErSb dans les deux différentes structures B1 et B2.

		<i>Ref</i>	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	
ErSb	B1	Nos calculs	6.2358	44.8521	3.3730	
		Autres calculs	[31]	6.468	54.144	0.054
			[97]	6.08	68.18	---
			[98]	6.10	69.68	---
	[11]		6.113	---	---	
	B2	Nos calculs		3.8104	47.8521	4.9620
		Autres calculs	[31]	3.951	58.202	4.439

Tableau IV 6. Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de ErBi dans les deux différentes structures B1 et B2.

			Ref	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'
ErBi	NaCl (B1)	Nos calculs		6.4030	39.4958	4.705
		Autres calculs	[31]	6.210	---	---
	CsCl (B2)	Nos calculs		3.9235	41.3687	4.5261
		Autres calculs	[11]	---	---	---

On remarque d'après les cinq tableaux que le paramètre de maille (a_0) de ErN est plus petit que celui des ErP, ErAs, ErSb et ErBi ; cela est dû à la variation dans le nombre atomique Z sachant que $Z_N = 7 < Z_P = 15 < Z_{As} = 33 < Z_{Sb} = 51 < Z_{Bi} = 83$. Le paramètre de a augmente avec l'augmentation de Z (Voir la figure (IV.11))

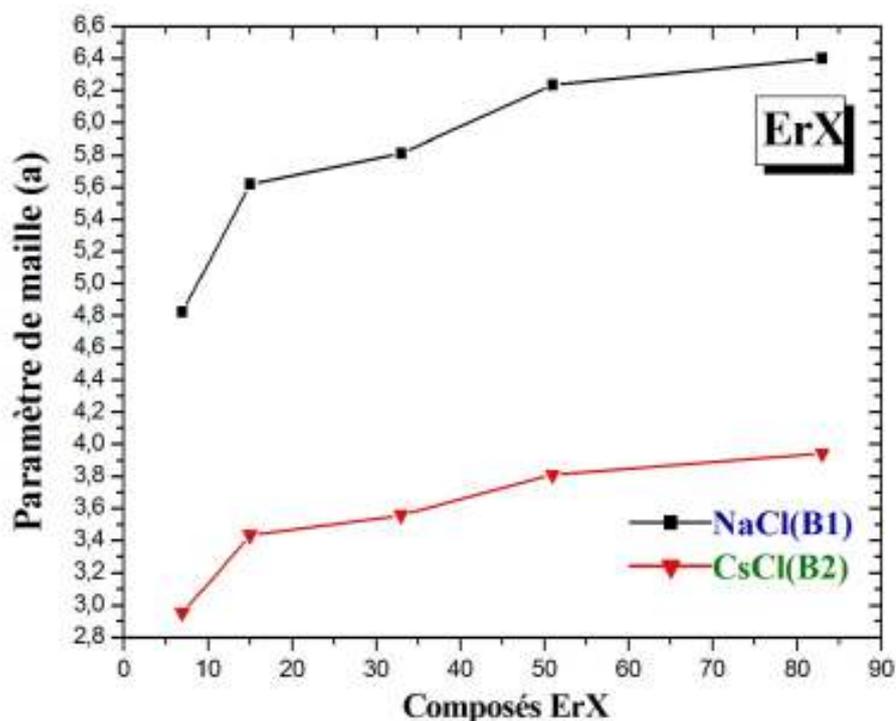


Figure IV. 11. Le paramètre de maille en fonction du nombre atomique Z des composés magnétiques ErX ($X = N, P, As, Sb$ et Bi) dans les deux phases B1 et B2.

Le module de compression décroît B selon l'ordre suivant ErN, ErP, ErAs, ErSb, et ErBi *c.-à-d.* contrairement au paramètre de réseau (a_0) le B diminue si Z augmente ceci est normal due à la relation entre (V_0) et (B). Tel-que (B) est proportionnel au volume de la maille élémentaire (V_0) [99].

Aussi des tableaux (IV.2), (IV.3), (IV.4), (IV.5) et (IV.6), on remarque que les paramètres de réseaux et le module de compressibilité sont en bon accord avec les calculs théorique disponibles et plus précisément celui fait par Muhammad Nasir et *al* [31].

IV.4. transformation structurales à des pressions différentes:

IV.4.1. Rappel sur les propriétés thermodynamiques :

Dans ce travail, nous avons calculé la variation d'enthalpie en fonction de la pression dans le but de calculer la pression exacte de transition entre la structure NaCl et CsCl des composants ErX (N, P, As, Sb et Bi), comme indiqué sur les figure (IV.11), (IV.12), (IV.13), (IV.14) et (IV.15) respectivement.

L'enthalpie H est définie par la relation :

$$\mathbf{H = E + PV} \quad \text{(IV-4)}$$

Avec :

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

P : La pression

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

Et la variation de l'enthalpie est donné par :

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

IV.4.2. Etude de la pression de transition des composés ErX:

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

Nous avons utilisé GGA pour approximer le changement d'enthalpie des composés ErX dans les phases B1 et B2 en fonction de la pression. Le changement de phase de B1 à B2 est montré dans les figures suivantes (IV.12, IV.13, IV.14, IV.15, et IV.16) :

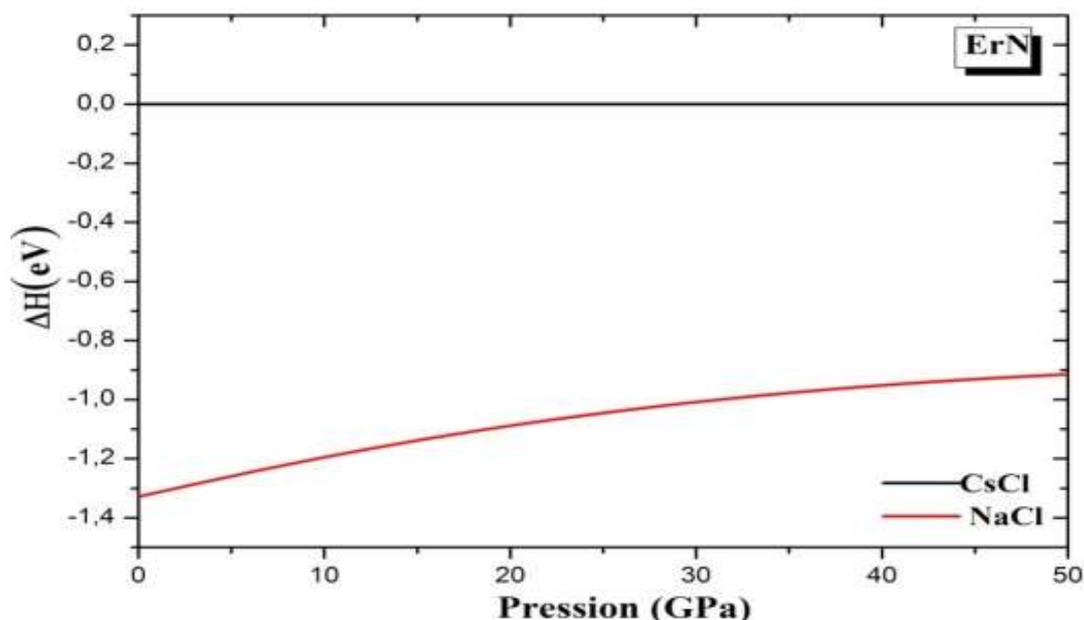


Figure IV. 12. La variation de l'enthalpie en fonction de pression du ErN dans les deux phases « B1 et B2 » calculé par la approximation de (GGA).

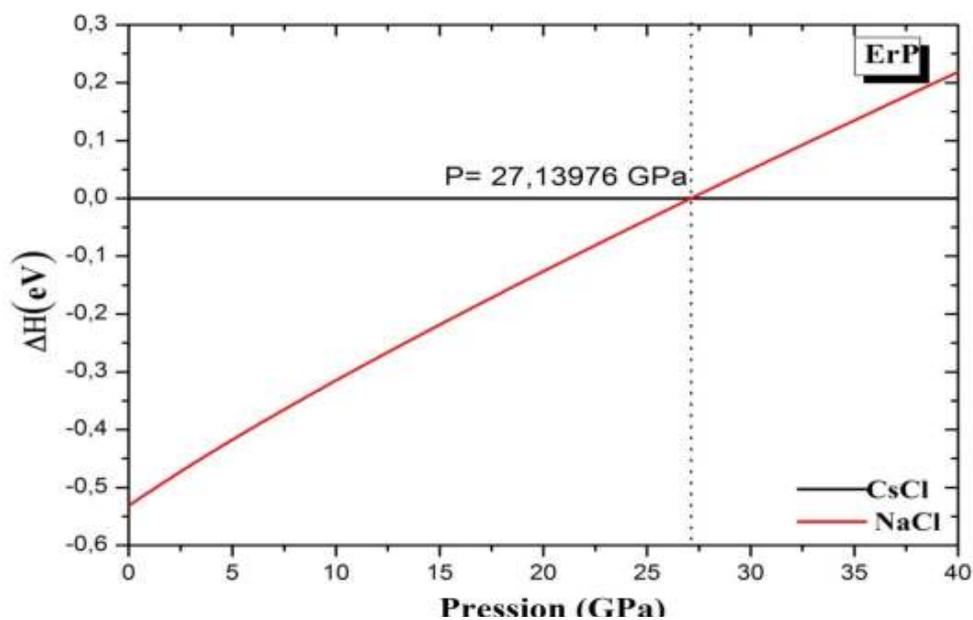


Figure IV. 13. La variation de l'enthalpie en fonction de pression du ErP dans les deux phases « B1 et B2 » calculé par la approximation de (GGA).

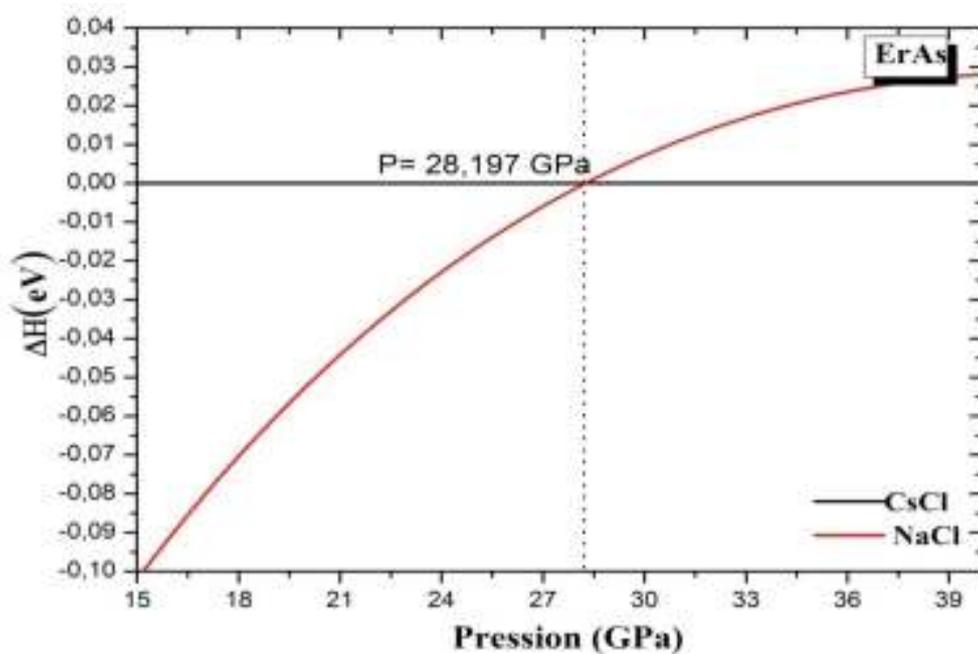


Figure IV. 14. La variation de l'enthalpie en fonction de pression du ErAs dans les deux phases « B1 et B2 » calculé par la approximation de (GGA).

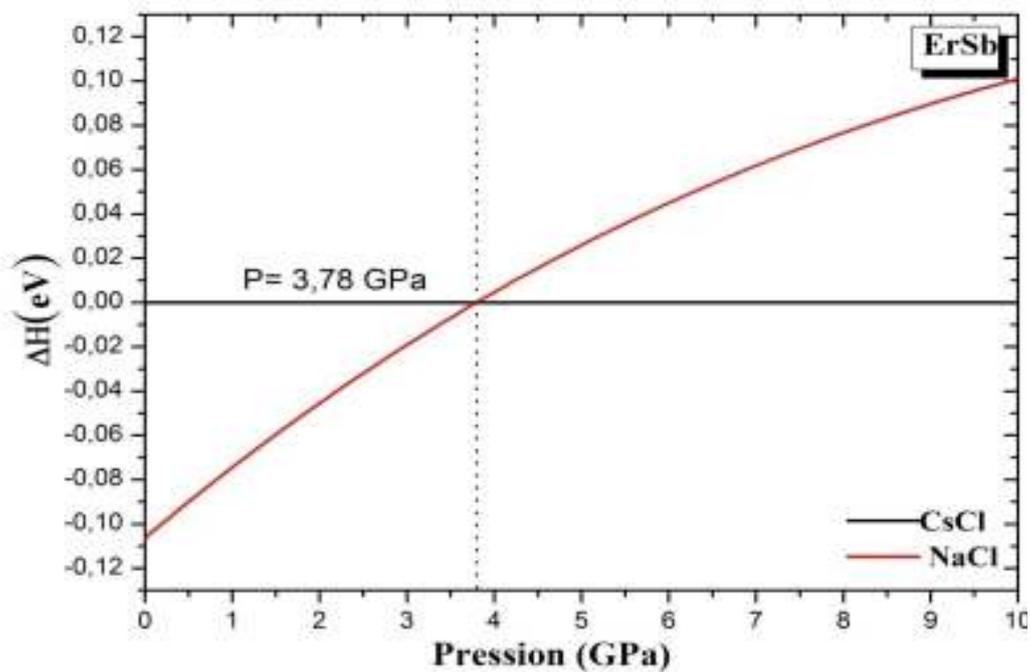


Figure IV. 15. La variation de l'enthalpie en fonction de pression du ErSb dans les deux phases « B1 et B2 » calculé par la approximation de (GGA).

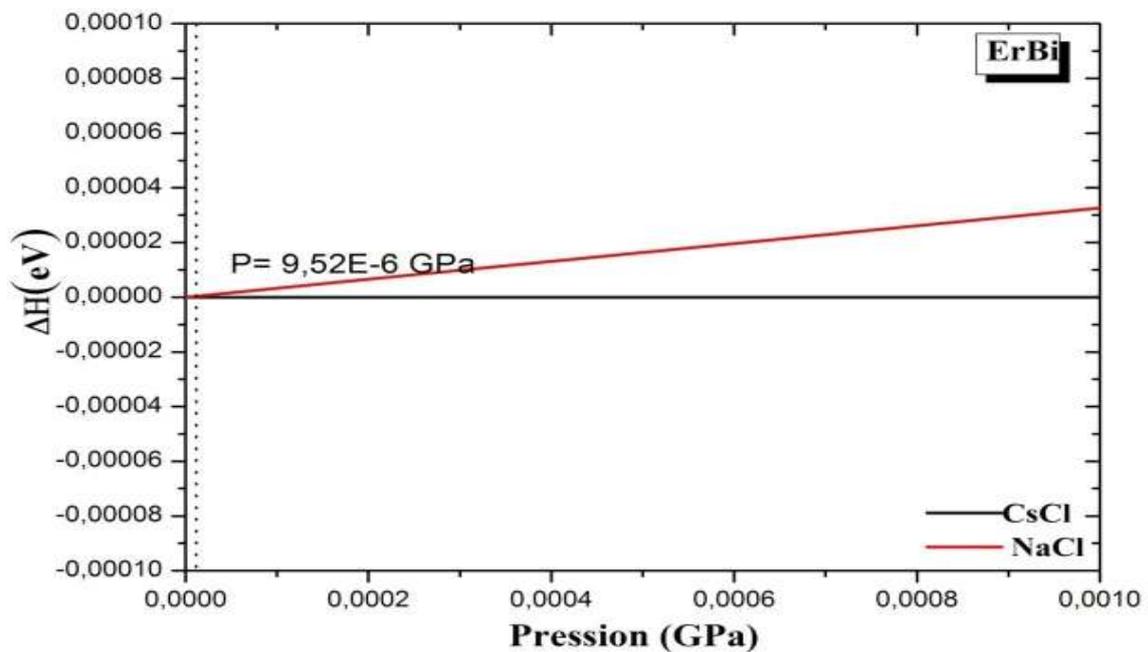


Figure IV. 16. La variation de l'enthalpie en fonction de pression du ErBi dans les deux phases « B1 et B2 » calculé par la approximation de (GGA).

A partir des quatre figures (IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16) qui correspondent à les composés ErP, ErAs, ErSb et ErBi respectivement, on remarque que les quatre matériaux subissent une transition de phase (B1-B2) à des pressions égales à 27.139 GPa, 28.197 GPa, 3.78 GPa et $9.52 \cdot 10^{-6}$ respectivement (voir le tableau IV.7).

Par contre pour le ErN, on observe d'après la figure (IV.12) qu'il n'y a pas une transition entre les deux phases et cela est tout à fait normal puisque dans nos calculs on a arrêté à la pression de 50 GPa, alors l'expérience montre que ErN transite de B1 vers B2 à une pression de 146 GPa.

Tableau IV. 7: Les valeurs de la pression de transition (pt) calculé par la méthode de l'enthalpie en utilisant GGA.

	<i>GGA</i>	<i>Exp (SIC_LSDA)</i>	<i>Théories</i>
ErN	---	146.1 [11]	142.8 [6]
ErP	27.139	60.2 [11]	58.4 [6]
ErAs	28.197	53.2 [11]	51.2 [6]
ErSb	3.78	---	---
ErBi	$9.52 \cdot 10^{-6}$	---	---

D'après le tableau on remarque que de nouveaux résultats sont obtenus pour les deux composants ErSb et ErBi. Et que le ErBi a besoin d'une faible pression (presque nulle) pour changer de phase et donc c'est pour cette raison certains chercheurs le considère qu'il se cristallise dans les deux structures (B1 et B2).

IV.5. Les Propriétés magnétique des ErX (X=N, P, As, Sb et Bi) :

Dans le tableau IV.8 nous présentons les valeurs du moment magnétique total et locale calculé par l'approximation GGA-PBE des composés ErN, ErP, ErAs, ErSb et ErBi pour la phase cristalline NaCl.

Tableau IV .8: Moment interstitiel calculé (m_i), moment atomique (m_0) et moments magnétiques totaux (M_{tot}) des composés ErX (X = N, P, As Sb, et Bi) calculé par l'approximation GGA.

	m_i Interstitielle	$m_0(\text{Er})$ (μ_B/atome)		$m_0(\text{X})$ (μ_B/atome)		M_{tot} (μ_B/atome)		
ErN	-0.016	2.890	2.71 [11]	0.110	0.2 [11]	3.000	2.982[31]	2.93 [11]
ErP	0.106	2.786	2.53 [11]	0.047	0.08 [11]	2.940	2.809 [31]	2.63 [11]
ErAs	0.120	2.774	2.49 [11]	0.034	0.06 [11]	2.901	2.797 [31]	2.59 [11]
ErSb	0.109	2.649	---	0.032	---	2.791	2.679[31]	---
ErBi	0.074	2.597	---	0.058	---	2.731	---	---

D'après le tableau (IV. 8), on remarque le moment magnétique M_{tot} le plus élevé (3 μ_B/atome) correspond au composé ErN et le reste vient avec l'ordre suivant $M_{tot} \text{ ErN} > M_{tot} \text{ ErP} > M_{tot} \text{ ErAs} > M_{tot} \text{ ErSb} > M_{tot} \text{ ErBi}$. Les valeurs du M_{tot} des composés ErX on été trouvé soit entier soit presque entier, ce qui est une indication qu'ils sont des matériaux ferromagnétique semi-métallique [100].

Il est évident d'après les valeurs des moments magnétiques atomiques calculés que l'Er et les pnictogènes sont couplés ferrimagnétiquement l'un à l'autre [101] dans lequel l'atome Er a une contribution dominante à M_{tot} par rapport aux atomes X (X=N, P, As, Sb et Bi). La Contribution des moments magnétiques interstitiels est négligeable.

En comparant avec les valeurs théorique disponible, on remarque que nos résultat sont on bon accord avec les résultats rapportée dans la réf [31] pour les composés ErN, ErP, ErAs et ErSb. Il n'existe aucun travail fait pour comprendre le comportement magnétique du ErBi, donc nos calculs indique que ErBi a le même comportement que les autres ErX.

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

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

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



Les métaux :

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



Les Demi-métaux (half-metal) :

Il ne faut pas confondre les matériaux demi-métaux avec les matériaux semi-métaux. Les Demi-métaux sont des matériaux qui se comportent comme un

conducteur électrique (un métal) suivant une direction de spin et comme un isolant électrique ou un semiconducteur dans la direction opposée de spin (voir figure IV.17. a). Les demi-métaux sont reconnus qu'ils ont des ferromagnétiques.



Les semi-métaux (semi-metal) :

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

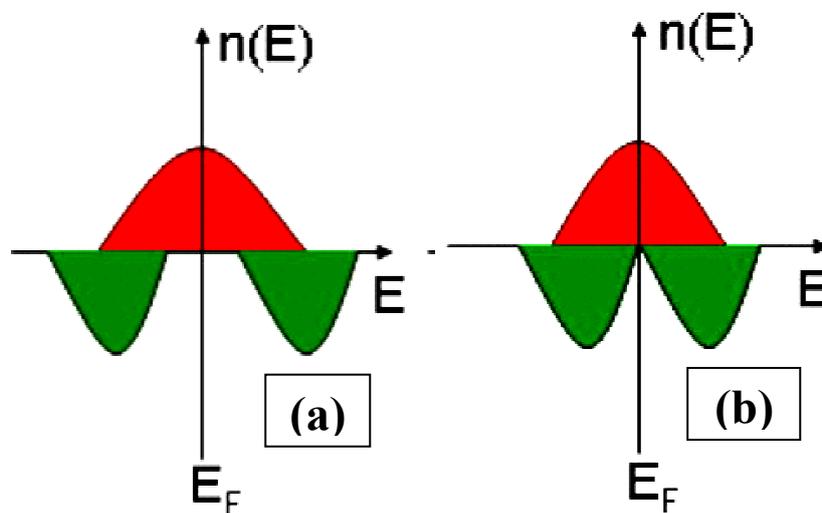


Figure IV. 17. Structure de bandes pour un demi-métal (a) semi métal (b).



Les semi-conducteurs et les isolants :

Dans les semiconducteurs et les isolants, les bandes de valence et conduction sont séparées par une bande interdite, dont la largeur est appelée gap (bande interdite). Celle-ci est plus large pour les isolants que pour les semiconducteurs, la limite entre les deux se situant empiriquement environs 4 eV. (figure IV. 18)

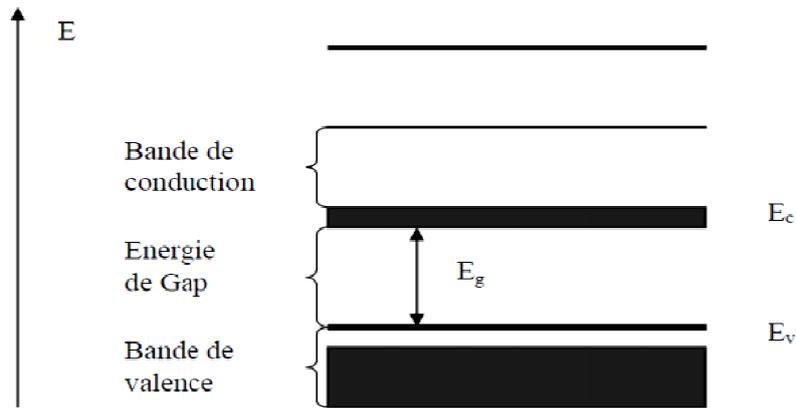


Figure IV. 18. Diagramme des bandes d'énergie des semi-conducteurs [100].

On a deux types de semi-conducteurs :

 **Gap direct:**

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k voir la figure (IV.19.a).

 **Gap indirect:**

Un semi-conducteur est à gap indirect si le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne correspondent pas au même vecteur d'onde k voir la figure (IV.19.b).

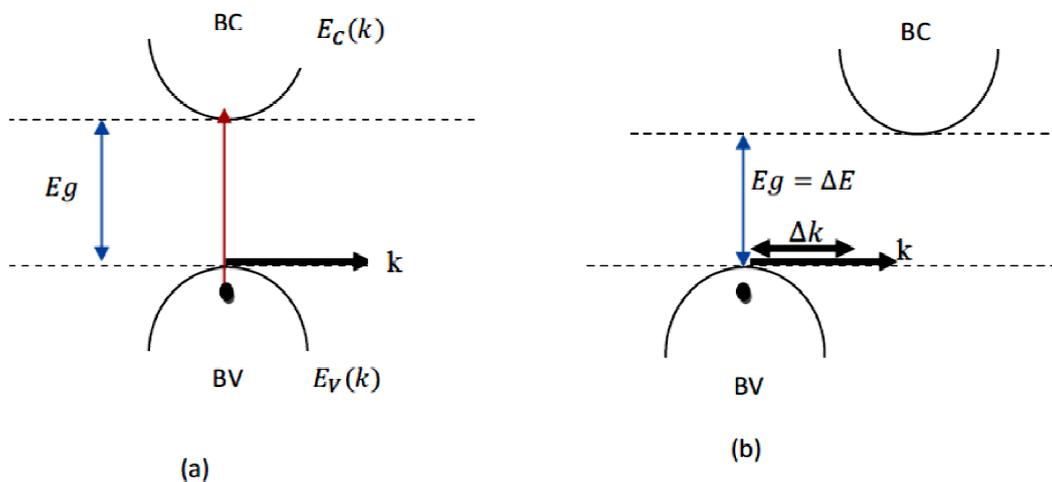


Figure IV. 19. Un semi-conducteur à gap directe (a) et indirect (b).

IV.6.1. Structure de bande des ErX :

Dans cette partie, nous avons calculé les structures de bandes des lanthanides ErX (X=N, Sb, Bi, P, As et Bi) dans leurs phase la plus stable NaCl et en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA.

A partir de la figure (IV.20), un gap indirect dans la direction Γ -X est observé dans le spin-up en utilisant la GGA et la mBJ-GGA, tel que la valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction sont situées au point Γ et X respectivement. Les valeurs trouvées des gaps d'énergie pour ErN sont $E_g^{\Gamma-X}=0.068$ eV et $E_g^{\Gamma-X}=1.376$ eV calculés respectivement par approximation GGA et mBJ-GGA. Donc ErN était trouvé de nature presque demi-métallique par l'approximation GGA, et demi-métallique par la méthode de mBJ-GGA, cela veut dire que la méthode mBJ à modifie le caractère du matériau et donc la valeur du gap. Malheureusement il n' ya pas des calcules expérimentales pour faire la comparaison. Pour le spin-dn le ErN était trouvé de nature métallique.

A partir de les figures (IV.21 IV.22, IV.23 et IV.24) qui représenté les structures des bandes du ErX(X=P, As, Sb et Bi) respectivement, on observe que ErX ont un caractère semi-métallique dans les deux approximations GGA et mBJ-GGA. Nos résultats sont comparatifs et on bon accord avec les résultats obtenus par Muhammed et *al.* [4].

Tableau IV 9: Le caractère des matériaux ErX 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		Muhammad Nasir Rasul [4]	Duan [102]	Premlata Pandit [11]
	GGA	mBJ-GGA	GGA	LSDA+U	TB-LMTO
ErN	Presque DM	DM	Presque DM	Presque DM	M
ErP	SM	SM	SM	SM	M
ErAs	SM	SM	SM	---	M
ErSb	SM	SM	SM	---	---
ErBi	SM	SM	---	---	---

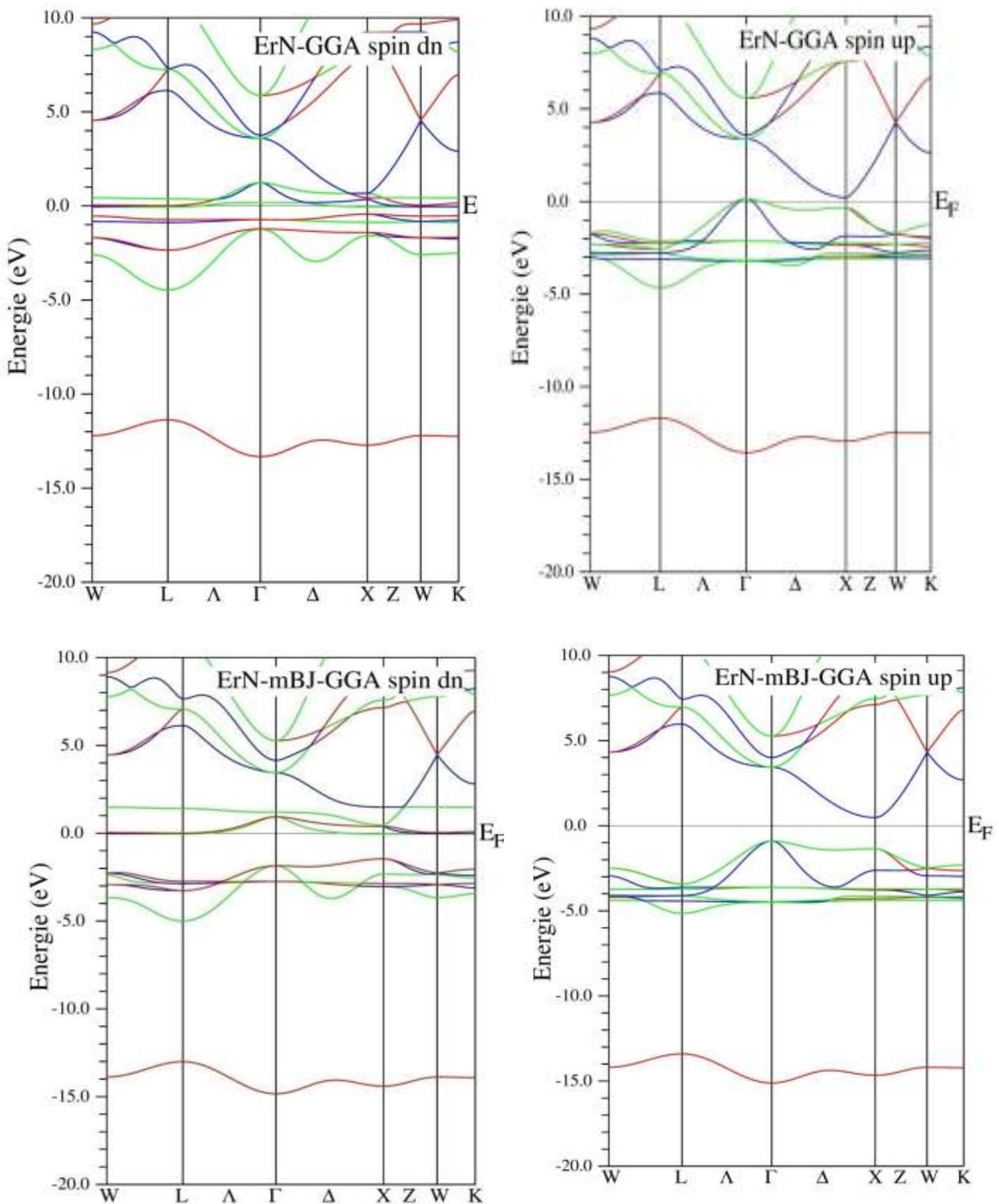


Figure IV. 20. Les Structure de bande de ErN dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

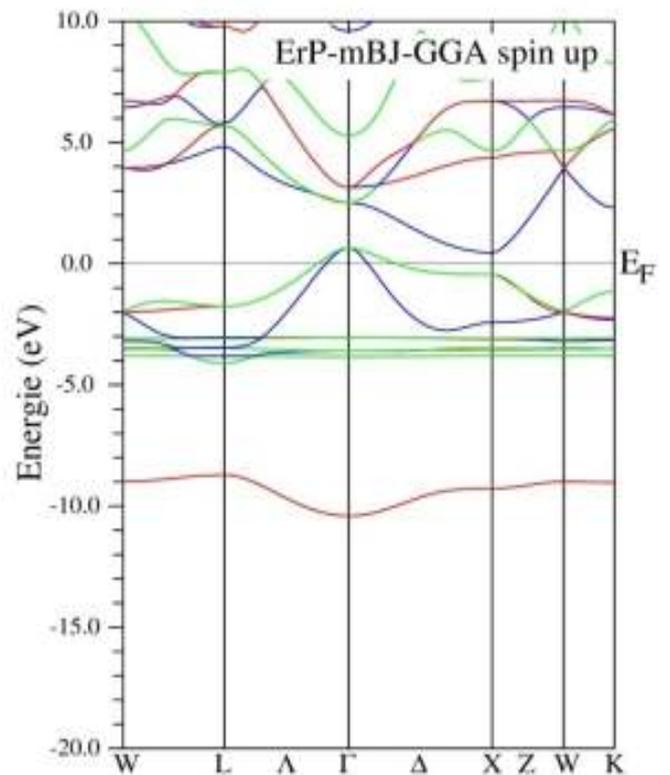
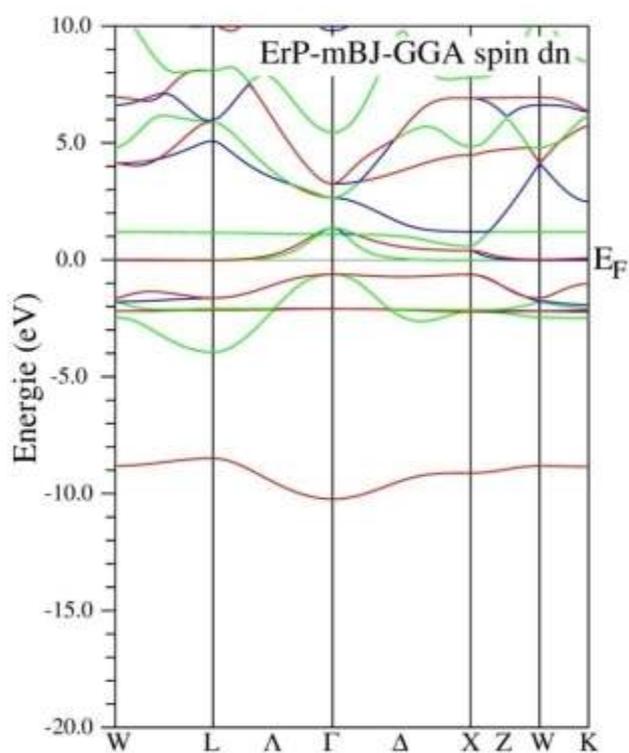
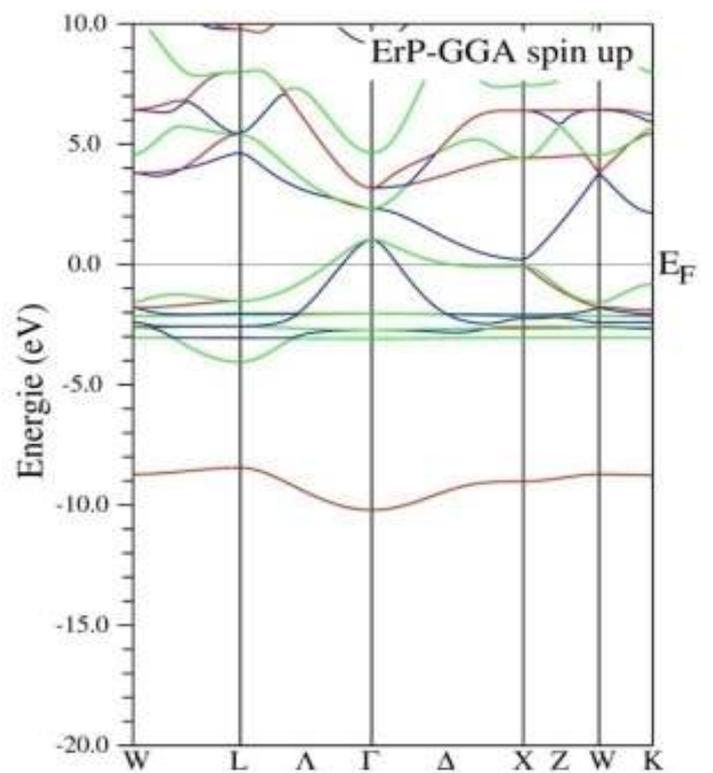
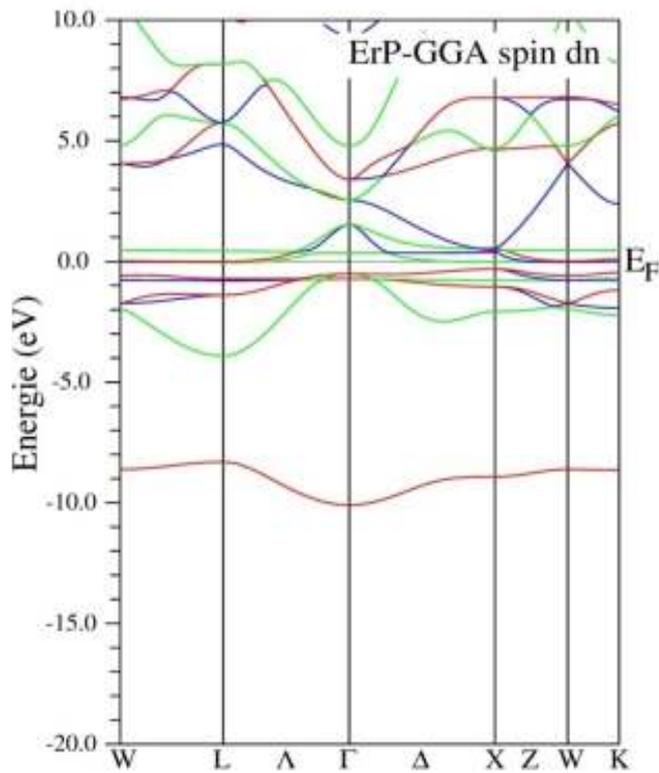


Figure IV. 21. Les Structure de bande de ErP dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

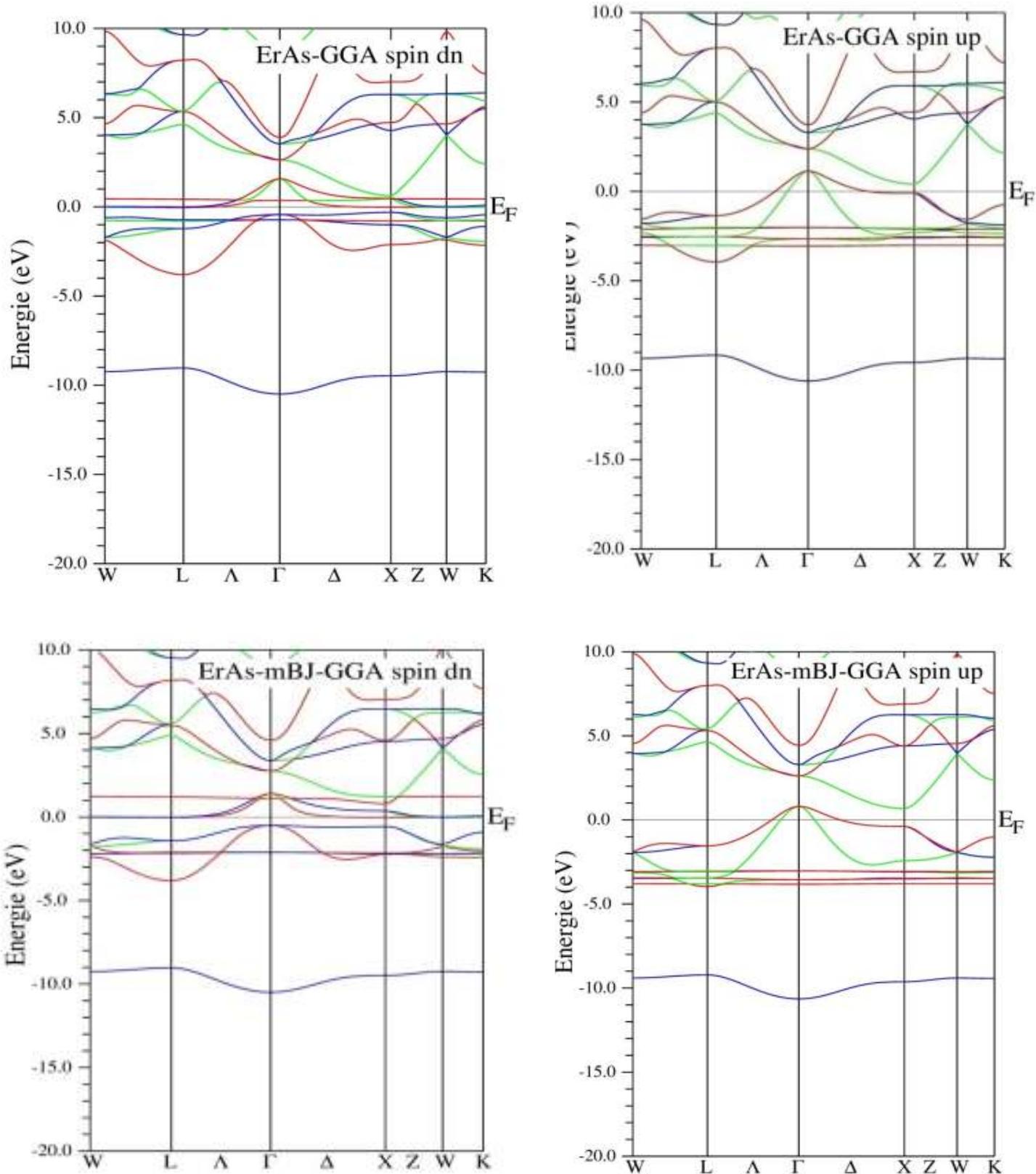


Figure IV. 22. Les Structure de bande de ErAs dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

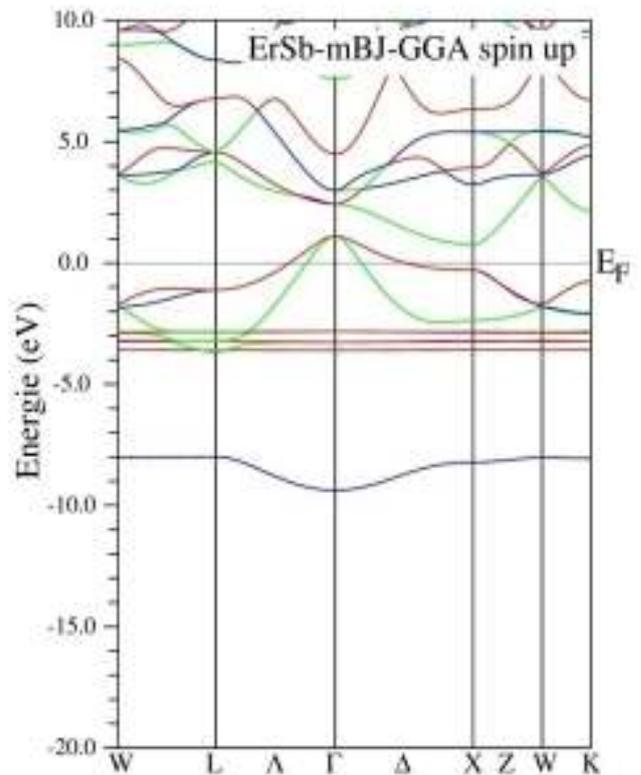
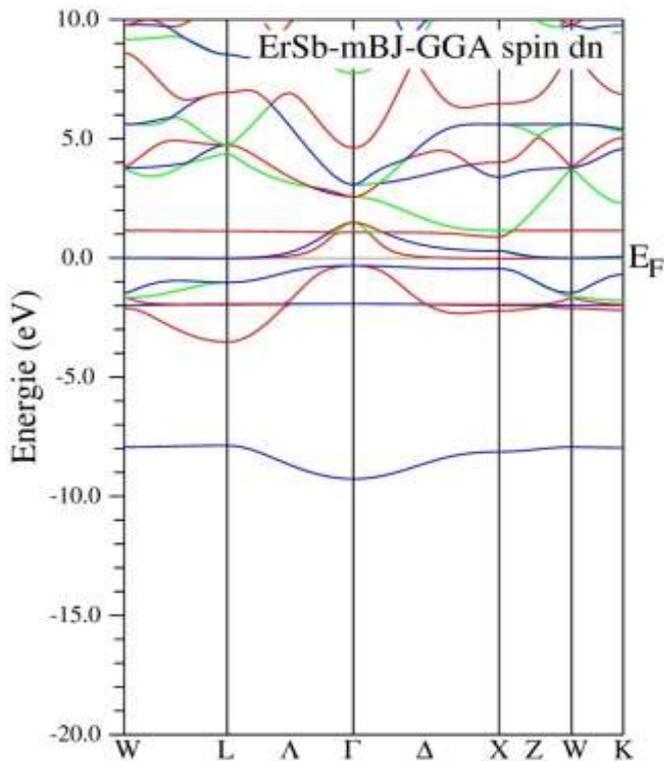
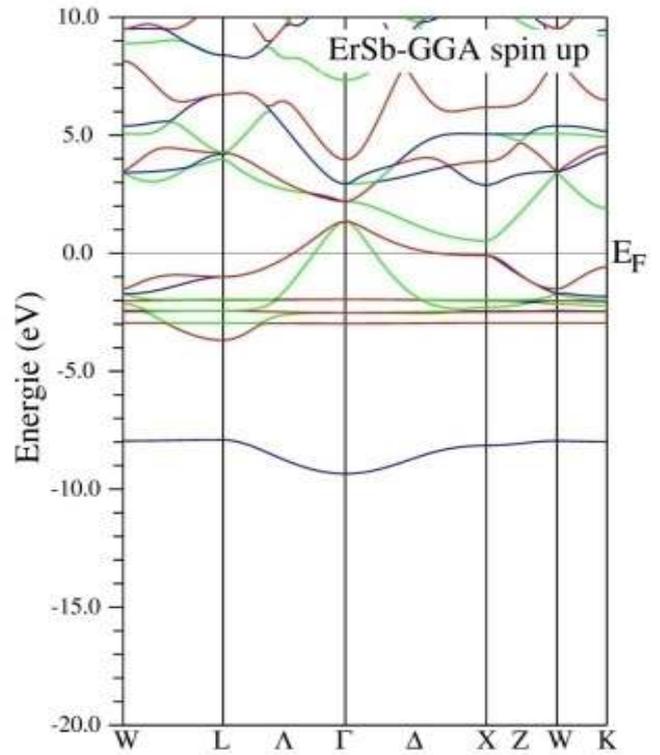
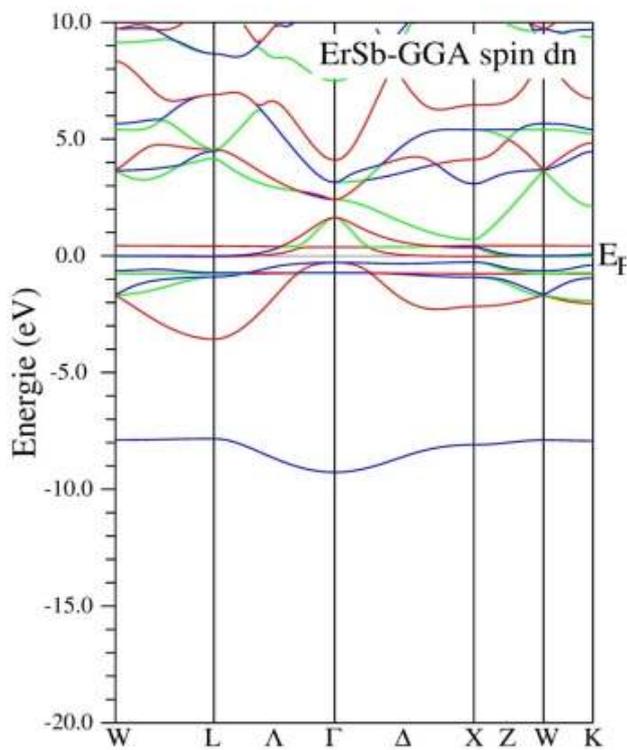


Figure IV. 23. Les Structure de bande de ErSb dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

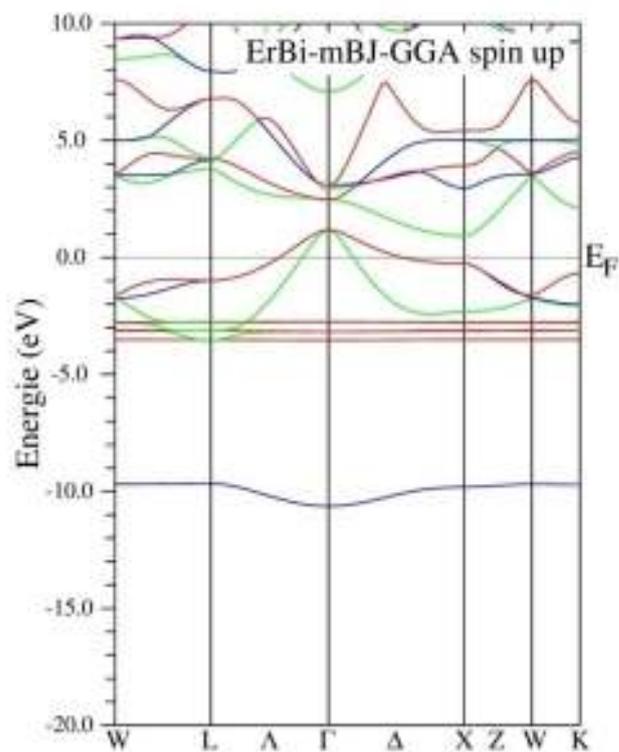
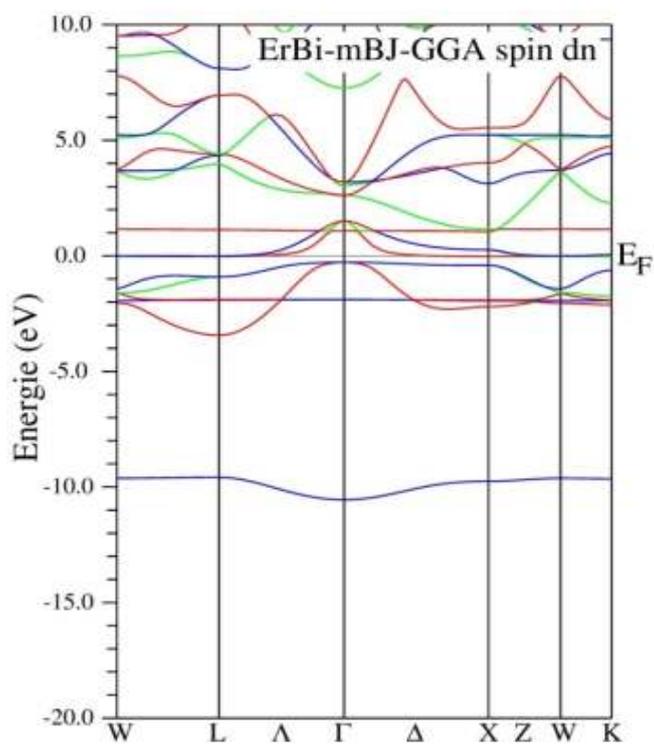
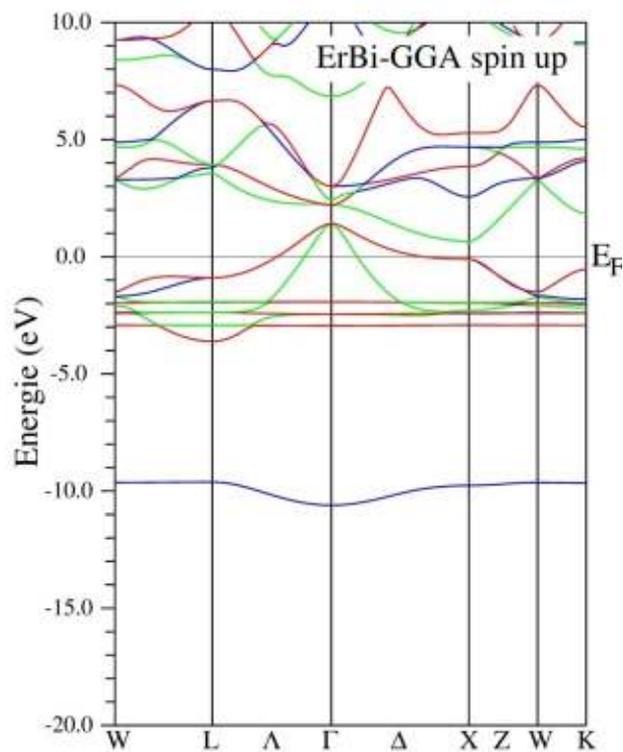
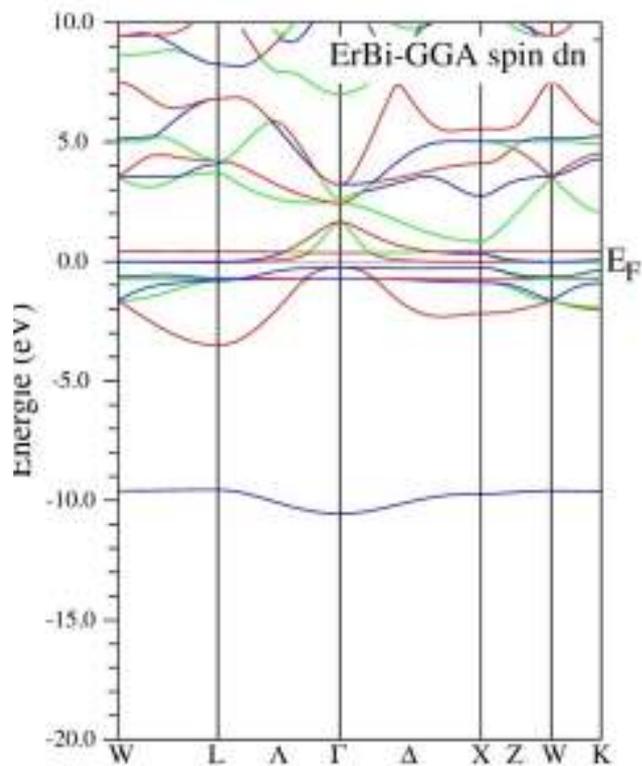


Figure IV. 24. Les Structure de bande de ErBi dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

Dans le tableau (IV.10) nous avons reportés les énergies de gap E_g (eV) puis les comparés aux données théoriques disponibles dans la littérature. A cause de l'absence des données expérimentales, il était impossible de faire la comparaison.

On remarque du tableau que E_g calculé par la mBJ-GGA est plus grand que celui calculé par la GGA, cela est normal puisque l'approximation mBJ-GGA corrige le gap.

Tableau IV 10: La valeur de gap en (eV) pour le composant ErN dans la phase B1 en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA.

Composant	Eg (eV)		
	Nos calculs		Autre calculs
	GGA	mBJ-GGA	LSDA+U
ErN	0.07	1.37	0.2

IV. 6.2. Densités d'états des ErX :

Dans le but de calculer la distribution d'énergie d'électron dans les bandes de valence et de conduction, et de se renseigner sur le comportement électronique du système nous avons calculé la densité d'états électronique totale (TDOS) et partiel (PDOS) des ErX dans la phase B1 en utilisant les deux approximations GGA et le mBJ-GGA.

Le DOS est utilisé pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, et le (PDOS) est utilisé pour étudier l'origine de ces bandes c.à.d. si ils ont un caractère s , p , d ou bien f .

Les figures (IV. 25, IV. 26, IV. 27, IV. 28, IV. 29) représentent les DOS total des composés ErN, ErP, ErAs, ErSb et ErBi respectivement calculé pour les spins up et spin-dn, et en utilisant GGA et mBJ-GGA.

Le niveau de fermi était pris comme étant l'origine des énergies. Des figures on remarque clairement que tous les ErX ont un caractère magnétique, puisqu'il existe une antisymétrie des états de spin majoritaires et minoritaires.

Des figures (IV. 25, IV. 26, IV. 27, IV. 28, IV. 29) on remarque :

Les densités DOS des composés ErX (X=N, P, As, Sb, Bi) sont semblable, et elles se divisent en trois région on a du supprimer la première région entre [-10,-8] qui est l'origine des orbitale *s* de (N, P, As, Sb et Bi) dans le but de bien voir les deux régions (BV, BC).

Les figures (IV. 25, IV. 26, IV. 27, IV. 28 et IV. 29) montre que le haute de la bande valence et le bas de la bande de conduction est dominé par les états Er, et les niveaux bas de la bande de valence (entre [-10, -8]) provient principalement de la contribution des états X (X= N, P, As, Sb, et Bi) une très faible contribution de l'orbital *f* du Er.

Les PDOS montrent que presque tous les spectres TDOS sont dérivés de l'atome Er et que la contribution du pinctogène X (X= N, P, As, Sb, et Bi) est très faible dans tous les composés ErX.

On observe que le DOS du spin-up de tous les composés porte une densité d'état (DOS) infime à l'énergie de Fermi (EF) tandis que la DOS spin-dn est riche au niveau d'énergie EF.

En utilisant l'approximation GGA et la mBJ-GGA, on remarque que les DOS spin-up du ErN représentent double pics dans la bande de valence, tandis que les autres composés ErX (X=P, As, Sb, Bi) représentent triple pics.

Comparant entre les résultats obtenus par la GGA et les résultats obtenus par la mBJ-GGA, on observe que l'approximation mBJ à complètement changée (modifiée) la topologie du DOS spin-dn de tous les composés ErX. Cela est dû au faite que la mBJ déplaces les bandes.

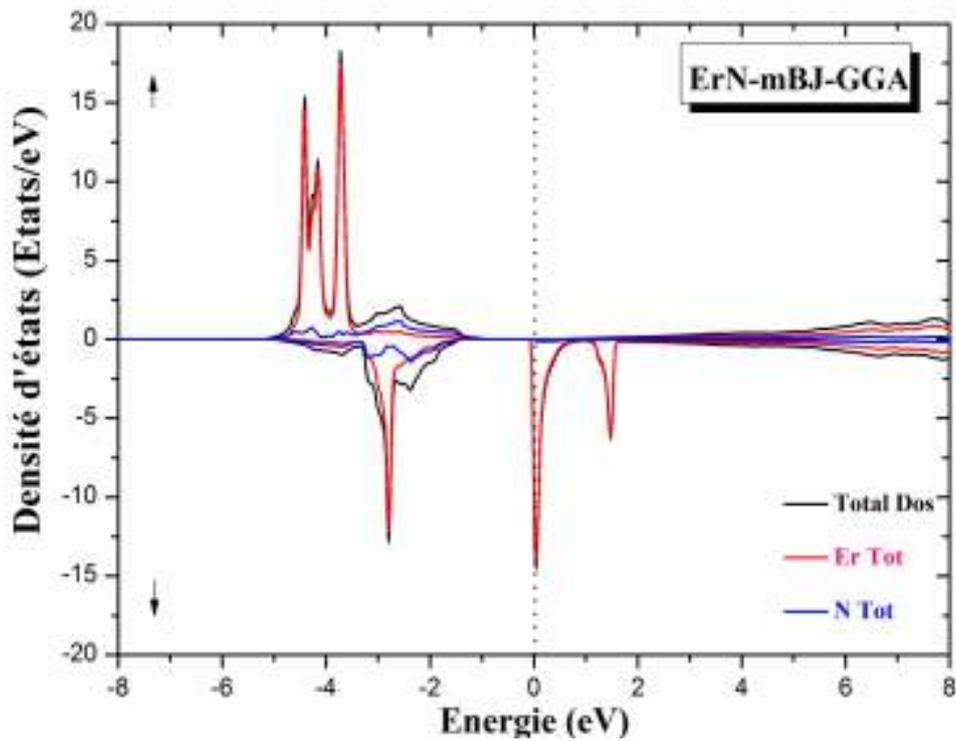
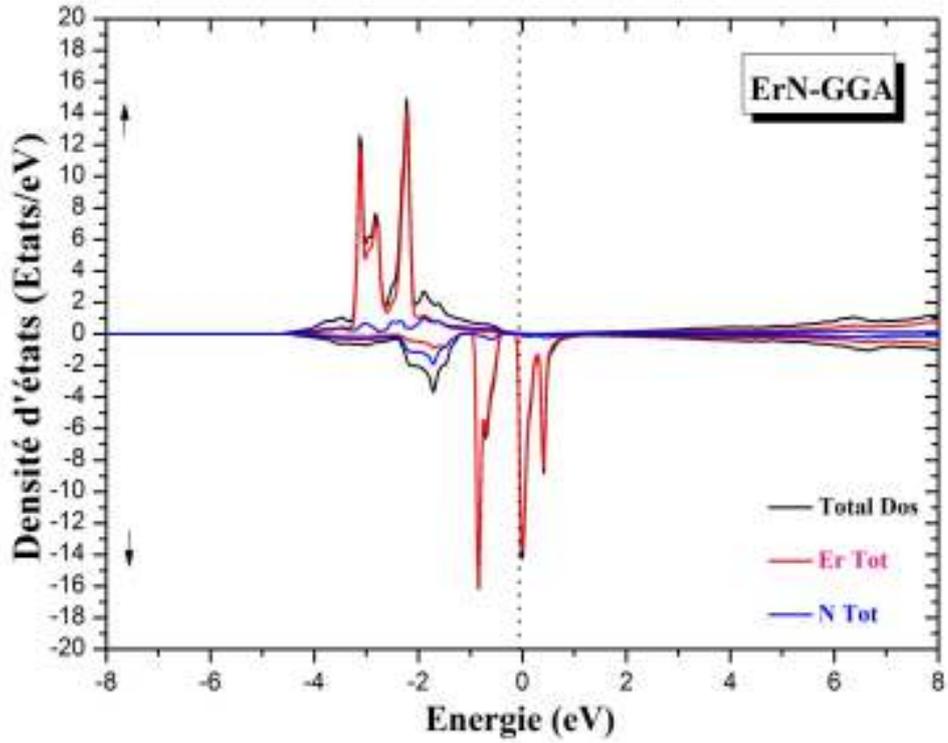


Figure IV. 25. La densité d'états de ErN dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA.

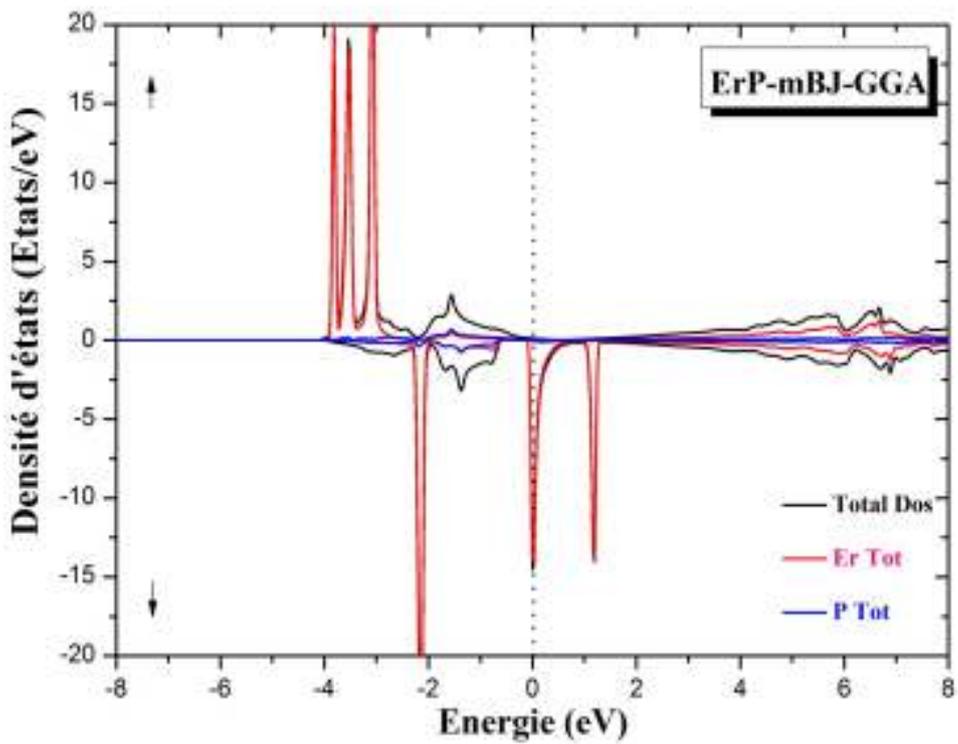
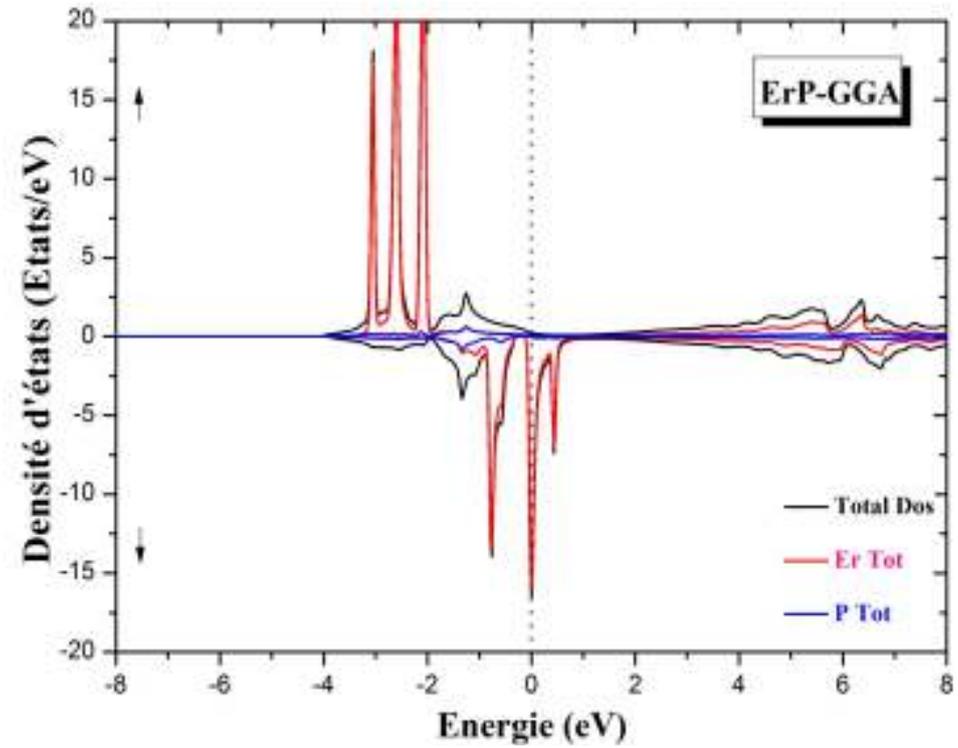


Figure IV. 26. La densité d'états de ErP dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA.

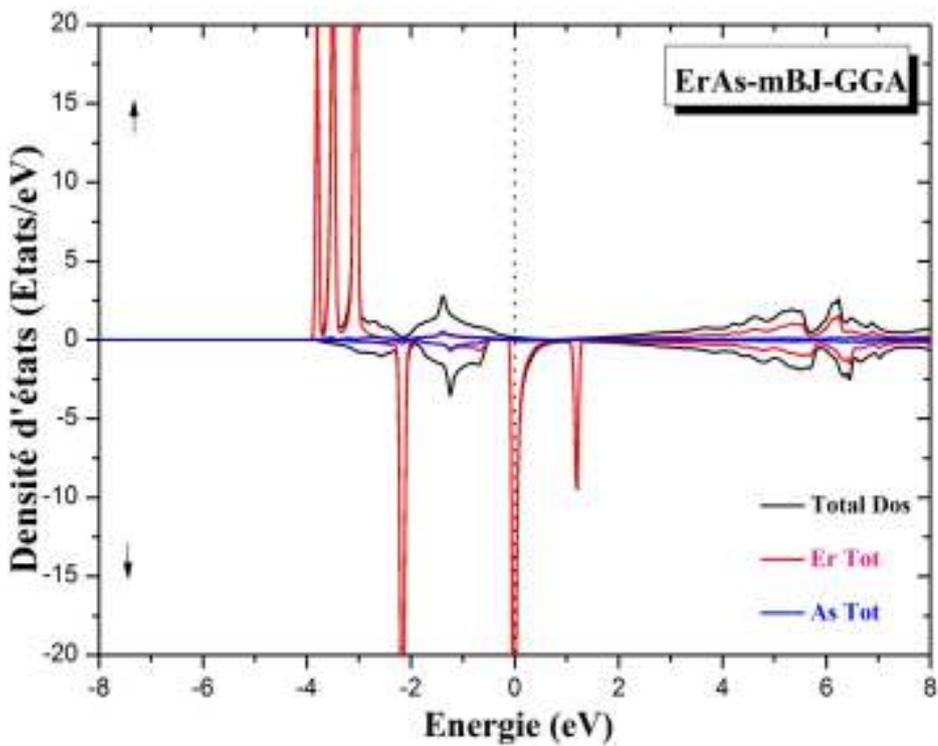
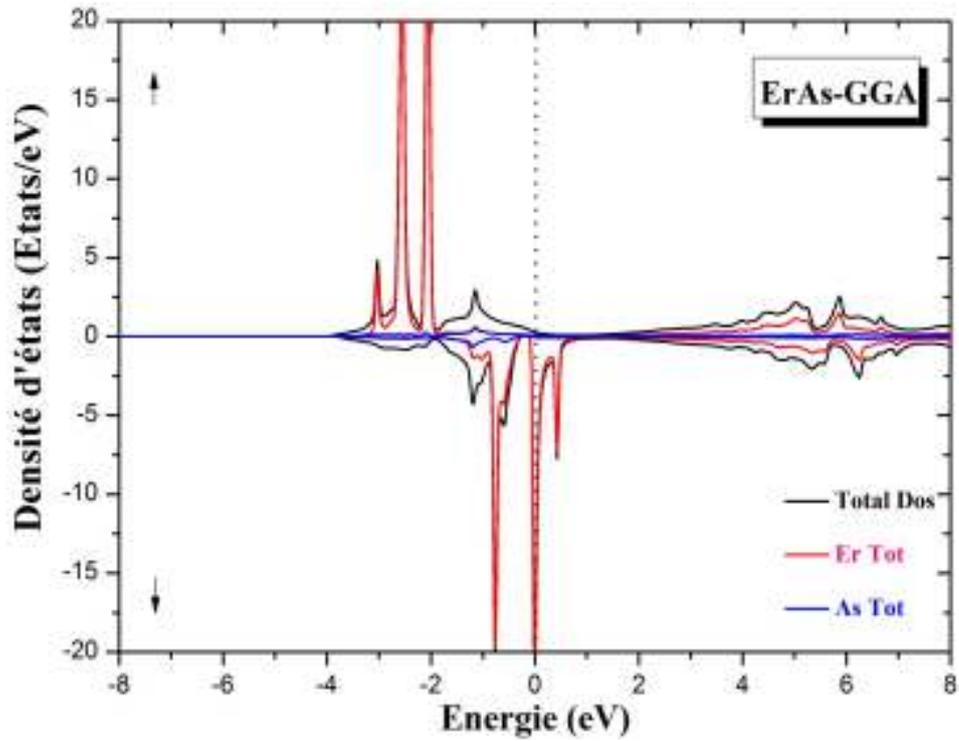


Figure IV. 27. La densité d'états de ErAs dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA.

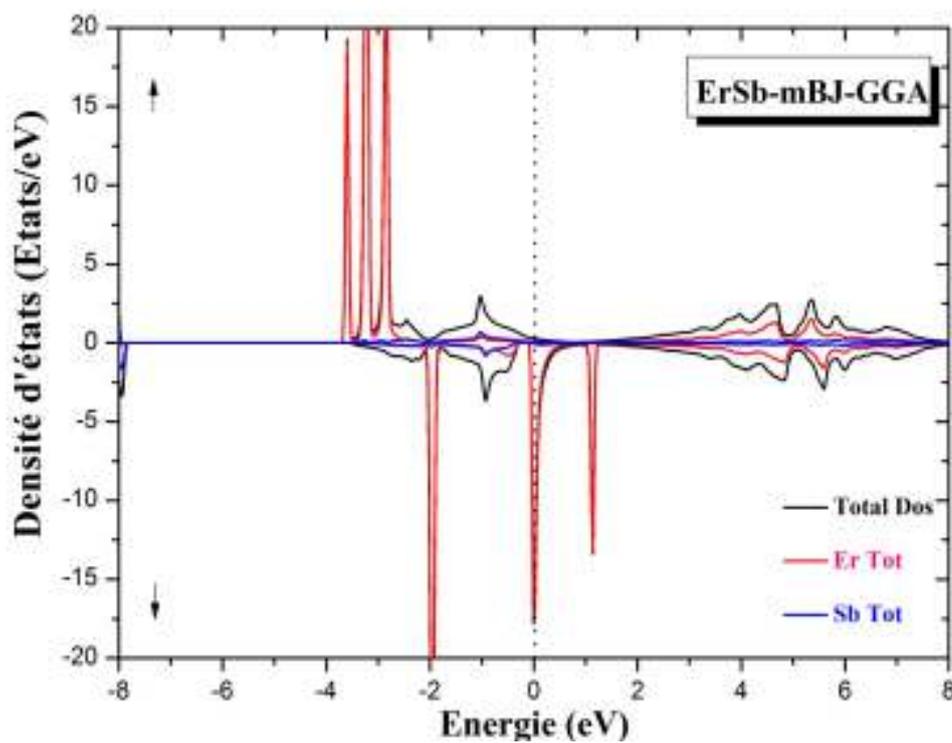
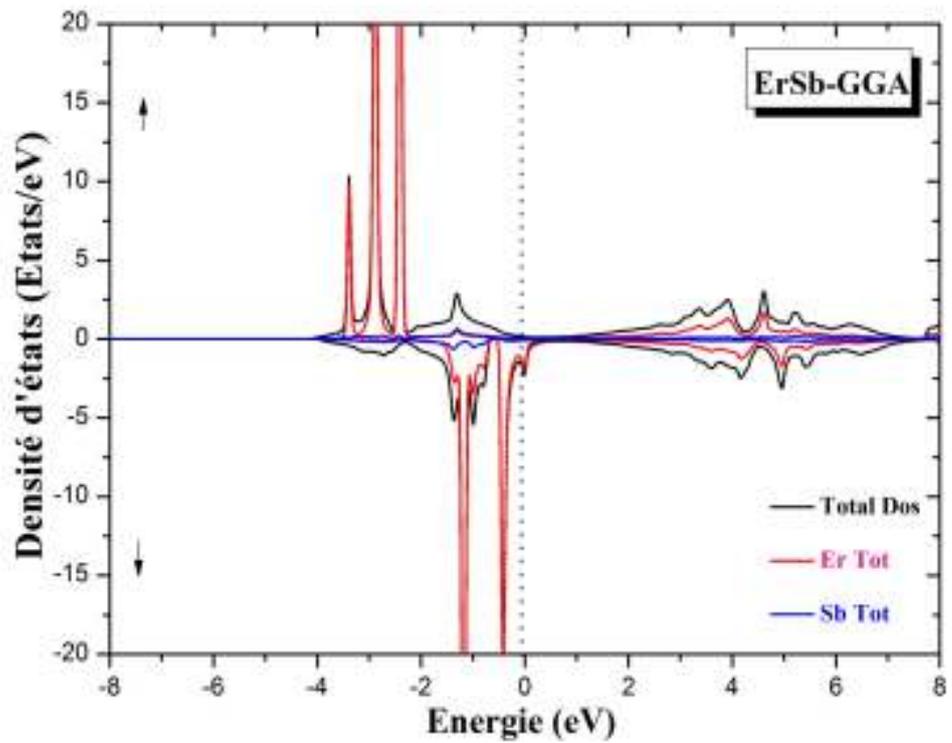


Figure IV. 28. La densité d'états de ErSb dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA.

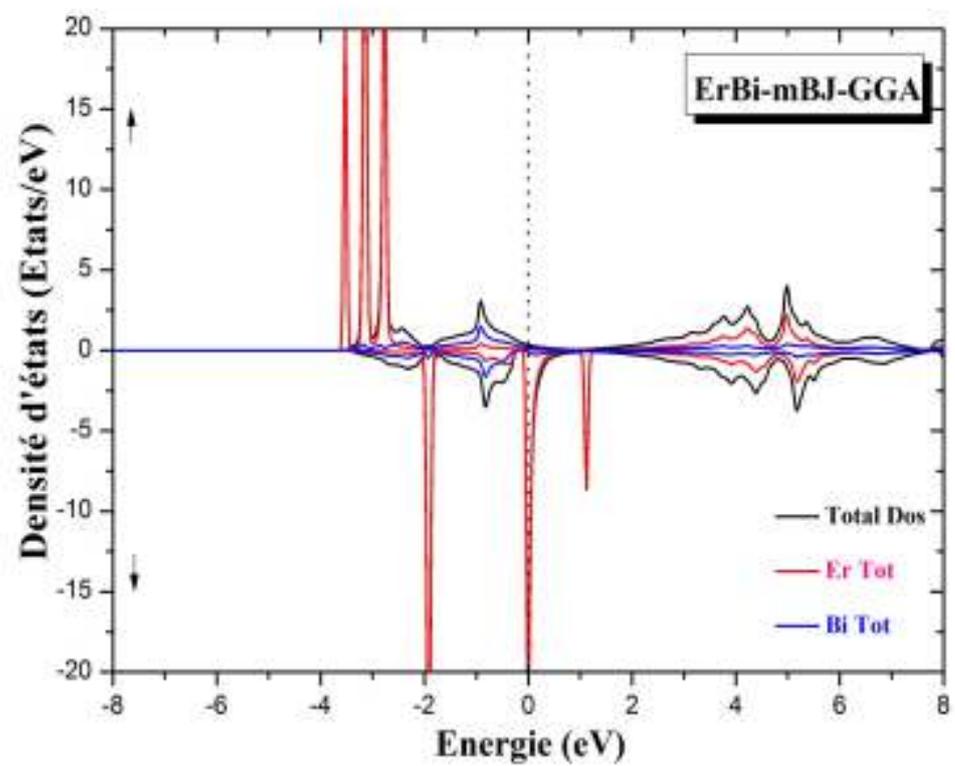
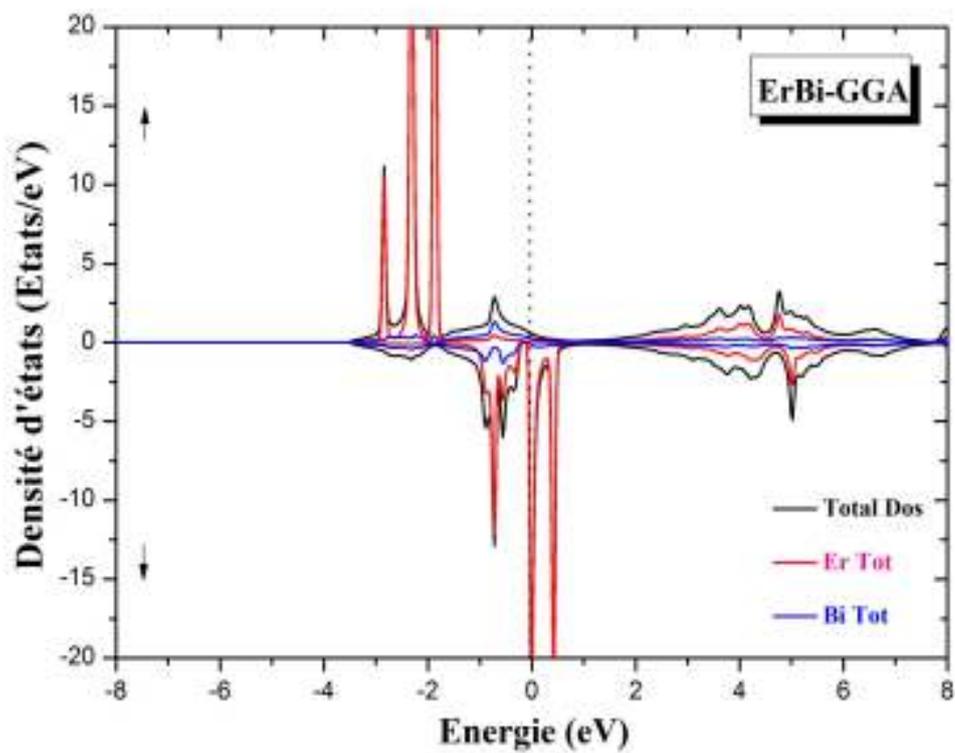


Figure IV. 29. La densité d'états de ErBi dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA.

Conclusion:

*L'*objectif principal de nos études est de prédire l'état magnétique, les propriétés structurales et électroniques des Er-monopnictides ErX (X = N, P, As, Sb et Bi) qui sont une de classe des matériaux dite terres rares, et cela en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisée FPLAPW implémentée dans le code WIEN2k pour étudier la stabilité de phase stabilité magnétique et caractéristiques structurelles et électronique. L'approximation GGA-PBE a été sélectionnée pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation d'échange. Certains résultats obtenus était similaire à ceux trouvés précédemment (par autre chercheurs) alors que autres était soit de nouveau résultat soit un résultat opposé.

Notre travail a été divisé en deux parties ; les premiers résultats obtenus sont résumés ci-dessous :

- En premier lieu, notre travail montre que les ErX sont des matériaux ferromagnétique puisque la phase la plus stable obtenus correspond à la phase spin-polarisé.
- D'après l'étude structurale; les résultats de nos calculs concernant les paramètres de maille et des positions atomiques calculées sont on très bon accord avec les données théorique. Ce qui reflète la fiabilité de la méthode utilisée.
- Nos calculs montrent que les cinq composés se stabilisent dans la structure cristalline cubique face centré B1 (NaCl) puisqu'ils ont le niveau d'énergie le plus bas.

-
- Dans le cadre de la détermination avec la même procédure nous avons effectué un calcul des propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') des ErX dans leurs phase magnétique, et on constate que les modules de compressibilité prouve que ErN est le moins compressible tandis que ErBi est le plus compressible (d'après la remarque faite sur le fait que le B de ErN > ErP > ErAs > ErSb > que celui de ErBi).
 - Lors de l'application de la pression, nous avons constatés qu'il n'existe aucune transition de phase à partir d'une structure chlorure de sodium (phase B1) vers une structure de chlorure de césium (phase B2) pour le composant ErN et par contre pour les ErX (X = P, As, Sb et Bi) subissent une transition de phase structurale de B1 à B2. Ces transitions apparaissent à des pressions de 27.139, 28.197, 3.78 et $9.52 \cdot 10^{-6}$ GPa respectivement. La raison pour la quelle la transition de phase (PT) de ErN n'a pas été trouvé est dû au mauvais choix de la pression, c.à.d. qu'il a fallut augmenter plus la pression pour trouvé la PT.

Dans la deuxième partie de ce travail, En utilisant deux approximations (La première est la GGA et la deuxième une combinaison entre la GGA et la mBJ). Nous avons effectué un calcul des propriétés électroniques tel que les structures de bande et les densités d'états des matériaux ErX (X =N, P, As, Sb et Bi) dans leurs phase la plus stable.

- Nos calculs des états spin-dn et en utilisant la GGA et mBJ-GGA ont montrés que tous les matériaux ErX sont des métaux, par contre pour le spin-up, on a trouvé que les ErX (X=P, As, Sb et Bi) ont été trouvés des Semi-métaux et le ErN était trouvé presque Demi métal avec l'approximation GGA et Demi-métal avec l'approximation mBJ-GGA, c'est normale puisque la mBJ modifiée le gap d'énergie. En comparant avec la littérature qui prouve d'un côté que le ErN est un semiconducteur, autre qu'il est un demi-métal alors autre le prouve que c'est

un métal, le ErN reste toujours inconnus et il sera préférable d'utiliser autre méthode pour mieux comprendre ce comportement variable.

- Le gap trouvé pour le ErN est un gap indirect au point de haute symétrie Γ dans la direction $\Gamma \rightarrow X$.
- Suite à l'absence des données expérimentales, une comparaison était impossible pour vérifier la validité de nos résultats. Il sera préférable dans le future d'utiliser autre méthode pour la vérification.
- Le résultat obtenu par l'approximation GGA était comparable avec le travail fait par Muhammad et *al.* [4] pour les quatre matériaux ErN, ErP, ErAs, et ErSb.
- Les informations obtenues pour le ErBi peut être considéré comme de nouveau résultat.
- Les origines des bandes de valences et des conductions des composés binaire a été étudiées et analysées en calculant la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) par les deux approximations GGA et GGA-mBJ, on remarque clairement que les contributions de la partie haute de la bande de valence est presque purement des états Er, par contre le bas de valence est la contribution presque purement des états de pnictogènes X (X=N, P, As, Sb et Bi).
- En comparant le calcul fait pour le composant ErN et les autres composants en utilisant la GGA et la mBJ, on remarque que les pics de ErN sont moins par rapport à celles des autres ErX.
- On a constaté que la mBJ-GGA a carrément changée la topologie de la DOS des spin-dn en le comparant avec le résultat obtenus par la GGA.

Il est bien connu que les fonctionnalités basées sur GGA ne traitent pas avec précision les propriétés électroniques d'éléments fortement corrélés, notamment ceux contenant des coques $4f$ et partiellement remplis [18]. L'approche mBJ a été utilisée pour obtenir une meilleure précision dans le calcul des gaps afin d'obtenir des valeurs qui puissent concorder avec celles de l'expérience.

En conclusion, l'approche FP-LAPW nous a permis de trouver des résultats satisfaisants, quand on les compare avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux

disponible par conséquent cette méthode reste un outil puissant pour le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

Enfin, nous espérons que ce travail constitue une contribution modérée à la littérature.

REFENRECE

1. Khalid, S., A. Sharan, and A. Janotti, Hybrid functional calculations of electronic structure and carrier densities in rare-earth monpnictides. *Physical Review B*, 2020. **101**(12): p. 125105.
2. K.H.J., Buschow, *Reports on Progress in Physics*,. 1179 (1977). **40-10**.
3. Prof.Dr., P.D.O.I.e., Viorel Pop.Institut Néel CNRS,. Grenoble (2013).
4. Rasul, M.N., et al., Ab-initio investigation of structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of ErX (X= N, P, As and Sb) compounds. *Computational Condensed Matter*, 2021. **27**: p. e00540.
5. Hulliger, F. and B. Natterer, Low-temperature specific heat of erbium pnictides. *Solid State Communications*, 1973. **13**(2): p. 221-223.
6. Bhardwaj, P. and S. Singh, Phase transition, structural, mechanical and thermal properties of erbium pnictides under pressure. *Phase Transitions*, 2012. **85**(9): p. 791-802.
7. D.M. Hoat, e.a., *Optik* 161 (2018) 335–341.
8. B. Sana, e.a., *Optik* 168 (2018) 196–207.
9. A. Touia, e.a., *Optik* 126 (2015) 3253–3259.
10. <https://www.industrialheating.com/blogs/14-industrial-heating-experts-speak-blog/post/95675-facts-about-the-elements-erbium>.
11. Pandit, P., et al., Structural and electronic properties of Er-monpnictides under high pressure. *Physica B: Condensed Matter*, 2010. **405**(9): p. 2245-2250.
12. Influence de la microstructure et de la texture sur les propriétés supraconductrices de céramiques (RE, Y.B.C.O.-d.t.S.e.c.
13. <http://www.theses.fr/1987GRE10123>.
14. Lallier, E. Lasers en optique intégrée. in *Collection de la Société Française d'Optique*. 1996. EDP Sciences.
15. Duan C-G, K.T., Jeong H-K, Choi J, Borca C N, Yin W-G, Liu J, Mei W N, Dowben P A, Petukhov A G, and a.P.C.J.S.R.L. Schultz B D.
16. CPPA., RismaMedia. Un site du groupe - 8 -09-2014., (2018).
17. Gadolin J (1794) Undersökning av en svart tong stenart ifran Ytterby stenbrott i Roslagen and H. Kungliga Svenska Vetenskapsakademien, pp 137–155.
18. Hannachi Douniazed, « Etude théorique de la structure électronique, des propriétés optiques et magnétiques des composés du type $[MLn]_2(\mu-\eta^2 :N_2)$. L : ligand donneur d'électrons ; M : Lanthanide », thèse de Doctorat, Université Hadj Lakhder – Batna, Algérie (2011).

-
19. Meriem BENSLIMANE, S., *structure cristalline, analyse thermique et propriétés magnétiques de complexes à base de lanthanides trivalents et de métaux de transition* », thèse de Doctorat de l'Université Mentouri de Constantine, Algérie (2011).
 20. P. Maestro, A.L., « Terres rares », *Techniques de l'Ingénieur*, 1993.
 21. (Roskill Information Services (2015) - *Rare Earths: Market Outlook to 2020*, t.E., 337 p., 2 app.).
 22. D. Lide, C.h.o.c.a.p., 90th edition, *CRC Handbook of and t.E. Chemistry and Physics*, p. 14, Taylor & Francis, 2010.
 23. F.W. Aston, N.
 24. Jung, J., *Préparée à l'unité mixte de recherche CNRS 6226*

Institut des Sciences Chimiques de Rennes

Composante universitaire : UR1. 2015.

25. <https://www.americanelements.com/erbium-nitride>.
26. 234-654-5, N.A.E.N. and T.m.-U. <https://www.americanelements.com/erbium-nitride-12020-21-2>.
27. Ltd., P.S.P.P., *BASIC ELEMENTS OF CRYSTALLOGRAPHY*. p. 207.
28. 235-403-2, N.A.E.N. and T.m.-U. <https://www.americanelements.com/erbium-phosphide-12218-47-2>.
29. ..., M.N.N.A.E.N.-.-. and T.m.-U. <https://www.americanelements.com/erbium-antimonide-12020-24-5>.
30. ..., N.A.E.N.-.-. and T.m.-U. <https://www.americanelements.com/erbium-bismuthide-12232-90-5>.
31. Muhammad Nasir Rasul a, Memoona Mehmood a, Altaf Hussain a, Alina Manzoor b, and F.I.a. Muhammad Azhar Khan a, *Computational Condensed Matter* 27 (2021) e00540 *Ab-initio investigation of structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of ErX (X = N, P, As and Sb) compounds.* [http://ees.elsevier.com/cocom/default .asp](http://ees.elsevier.com/cocom/default.asp), February 2021.
32. Dirac, P.A. *Quantum mechanics of many-electron systems.* in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1929. The Royal Society.
33. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas.* *Physical Review*, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
34. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* *Physical Review*, 1965. **140**(4A): p. A1133.
35. Schrödinger, E., *Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik.* *Naturwissenschaften*. 1926: p. 14(28).
36. Schrodinger, E., *Quantisierung als Eigenwertproblem. I and II,* *Annalen der Physik*. 1926. **Vol. 79**: p. 79.
37. Born, M.a.O., R, *Zur Quantentheorie der Molekeln.* *Annalen der Physik*. 1927: p. 84.
38. Hartree, D.R., *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods.* *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. **24**.
39. Kohn, P.H.a.W., *Physical Review B*. 1964. **136**.
40. Kohn, W., "Nobel Lecture: *Electronic Structure of Matter — Wave Functions and Density Functionals,*" *Reviews of Modern Physics*. 1 October 1999. **71**.
41. Samir Matar, *Approches Monoélectronique ,Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux.* 14 sep 2004.
42. Murnaghan, F.D., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1944. **30** p. 5390.
43. Cottenier, S., *Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction,* *Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium* (2002).

-
44. Blase, X., , *DFT- les fondements*, Ecole Semat. 2000.
 45. Martin, R.M., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 2011.
 46. Reguie, S., *Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire*, Mémoire de magister, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen. 2012.
 47. E. Bruyer, *Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln₂Ti₂O₇ (Ln = lanthanides) et d'Hétérostructures SrTiO₃/BiFeO₃*, Thèse de doctorat, Université D'Artois, France.
 48. Orio, M., *Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre*, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, France. 2007.
 49. Benotmane, S., *Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO₃*, Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida. 2013.
 50. Zaari, H., *Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de ZnTe, CdFe₂O₄ et MgB₂*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc. 2015.
 51. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Physical Review*, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
 52. C.Frayret, , Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I. 2004.
 53. Sham, L.J. and W. Kohn, *One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas*. *Physical Review*, 1966. **145**(2): p. 561-567.
 54. Thomas, L.H., *The calculation of atomic fields*. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927. **23**(05): p. 542-548.
 55. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. *Physical Review Letters*, 1980. **45**(7): p. 566-569.
 56. Hedin, L. and B.I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potentials*. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1971. **4**(14): p. 2064.
 57. Freeman, A.Z.a.A.J., *PHYSICAL REVIEW B. Ground- and excited-state properties of LiF in the local-density formalism*, 1977. **16**.
 58. Freeman, A.Z.a.A.J., *PHYSICAL REVIEW B*
covering condensed matter and materials physics. *Self-consistent numerical-basis-set linear-combination-of-atomic-orbitals model for the study of solids in the local density formalism*, 15 May 1977. **15**.
 59. Moruzzi, V., J. Janak, and A. Williams, *Computed Properties of Metals*. 1978.
 60. Slater, J.C., *A Simplification of the Hartree-Fock Method*. *Physical Review*, 1951. **81**(3): p. 385-390.
 61. Schwarz, K., *PHYSICAL REVIEW B*
covering condensed matter and materials physics. 1 April 1972. **5**.
 62. P.M.Marcus, *intrnasional journal of quntum chemistry* 1967. **1**(6): p. 567.
 63. N. Elyashar and D.D. koelling, *PHYSICAL REVIEW B*
covering condensed matter and materials physics. *Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: Niobium*, 1976. **13**(12): p. 5362.
 64. Perdew, J.P., et al., *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. *Physical Review B*, 1992. **46**(11): p. 6671-6687.
 65. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Physical Review Letters*, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
 66. Perdew, J.P. and W. Yue, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. *Physical Review B*, 1986. **33**(12): p. 8800-8802.

-
67. Perdew, J., *Electronic Structure of Solids' 91* ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992. *Phys. Rev. B*, 1991. **46**: p. 6671.
68. Tran, F. and P. Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*. *Physical Review Letters*, 2009. **102**(22): p. 226401.
69. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*. *The Journal of Chemical Physics*, 2006. **124**(22): p. 221101.
70. Becke, A.D. and M.R. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*. *Physical Review A*, 1989. **39**(8): p. 3761-3767.
71. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. *Physical Review B*, 1990. **41**(11): p. 7892-7895.
72. Kazunaka Endo, K.Y., Kenzo Deguchi, *Structure analysis of metal(I) halide mixed crystals by Masnmr and X-ray diffraction methods—II. CuBrxI1 – x crystal*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, January 1993. **54**(1).
73. Amy Y. Liu, R.M.W., and Marvin L. Cohen, *Atomic arrangement and electronic structure of BC2N*. *PHYSICAL REVIEW B*

covering condensed matter and materials physics, January 1989. **39**: p. 1760.

74. Renata M. Wentzcovitch, K.J.C., and Marvin L. Cohen, *Electronic and structural properties of BN and BP*. *PHYSICAL REVIEW B*

1986. **34**(2): p. 1071.

75. Renata M. Wentzcovitch, M.L.C., and Pui K. Lam, *Theoretical study of BN, BP, and BAs at high pressures*. *PHYSICAL REVIEW B*

1987. **36**(11): p. 6058.

76. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. *Physical Review*, 1937. **51**(10): p. 846.
77. Richard M. Martin, R.M.M., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 2004.
78. Sutton, A.P., *Electronic Structure of Materials*. 1992.
79. Slater, J., *Wave functions in a periodic potential*. *Physical Review*, 1937. **51**(10): p. 846.
80. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. *Physical Review B*, 1975. **12**(8): p. 3060-3083.
81. Koelling, D. and G. Arbman, *Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper*. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1975. **5**(11): p. 2041.
82. Bihlmayer, S.B.u.a.G., *Full-Potential Linearized Augmented Planewave*

Method. Computational Nanoscience: Do It Yourself!,

J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx (Eds.),

John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2006. **31**: p. 85-129.

83. Thijsen, J.M., *Delft University of Technology, Computational Physics*, Cambridge University press 1999.
84. Takeda, T. and J. Kubler, *Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations*. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1979. **9**(4): p. 661.
85. Smrčka, L., *Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions*. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 1984. **34**(7): p. 694-704.
86. Petrů, J. and L. Smrčka, *Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations*. *Czechoslovak Journal of Physics B*, 1985. **35**(1): p. 62-71.
87. Shaughnessy, D., G. Evans, and M. Darby, *An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures*. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1987. **17**(8): p. 1671.

-
88. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. Physical Review B*, 1991. **43**(8): p. 6388-6392.
 89. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D.J. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid State Communications*, 2000. **114**(1): p. 15-20.
 90. Madsen, G.K.H., et al., *Efficient linearization of the augmented plane-wave method. Physical Review B*, 2001. **64**(19): p. 195134.
 91. Schwarz, K. and P. Blaha, *Solid state calculations using WIEN2k. Computational Materials Science*, 2003. **28**(2): p. 259-273.
 92. Blöchl, P.E., O. Jepsen, and O.K. Andersen, *Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. Physical Review B*, 1994. **49**(23): p. 16223.
 93. Anna Delin, O.E., Börje Johansson, Sushil Auluck, and J. M. Wills, *Calculated magneto-optical properties of cubic and tetragonal Fe, Co, and Ni. PHYSICAL REVIEW B*, 1999. **60**(20): p. 14105.
 94. Delin, A., et al., *Optical properties of the group-IVB refractory metal compounds. Physical Review B*, 1996. **54**(3): p. 1673.
 95. C, K., *Introduction to Solid State Physics*, 7th Edition. 1986.
 96. F.D. Murnaghan, P.N.A.S.U.S.A.
 97. F. Hülliger, i., Amsterdam: North-Holland) p, 1979.
 98. A. Petukhov, W.L., B. Segall, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 4324.
 99. A. Abada, K.A., S.Hiadi, B.Amrani. *Magnetism and Magnetic Materials* 388 (2015) 59-67.
 100. Rasool, M.N., et al., *Study of the structural, electronic and magnetic properties of ScFeCrT (T= Si, Ge) Heusler alloys by first principles approach. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017. **426**: p. 421-428.
 101. Rasul, M.N., et al., *Study of the structural, mechanical, electronic and magnetic properties of quaternary YFeCrX (X= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, Sb) Heusler alloys. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019. **476**: p. 398-411.
 102. Chun-GangDuan, R.F.S., W.N.Mei,P.A.Dowben,S.S.Jaswal,E.Y. and J.P.C.M. Tsymbal , *J.Phys.:Condens.Matter*19(2007)315220.

ABSTRACT

In this work we have chosen a first principle calculations in the aim to study the structural, electronic and magnetic properties of rare earth types ErX (X = N, P, As, Sb and Bi). The method used was full potential augmented plane wave FPLAPW implemented in the WIEN2K code, the treatment of the exchange correlation potential was with the GGA approximation. The results prove that ErX are ferromagnetic materials and they crystallize in the NaCl structure, which is in good agreement with the available theoretical data. The calculation of the transition pressure has shown that the ErX (N, P, As and Sb) transit at high pressures from the NaCl structure to the CsCl structure while the ErBi transit at a very low pressure. In this work the ErN was found almost semi-metallic with the GGA and semi-metallic with the mBJ-GGA which is not the case for the other ErX (X = P, As, Sb and Bi) that they had a metallic character using GGA and a semi-metallic character using mBJ-GGA. We have also determined the density of state (DOS) and the magnetic moment of ErX.

Keyword: *DFT, FPLAPW, rare earths, Semi-metals, Half-metals, ErX, electronic property, magnetic properties, mBJ, GGA.*

RESUME

Dans le cadre d'une étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des terres rares type d'ErX (X= N, P, As, Sb et Bi), on a utilisé la méthode des ondes plane FPLAPW et l'approximation GGA implémentée dans le code WIEN2K. Les résultats prouvent que les ErX sont des matériaux ferromagnétique et ils se cristallisent dans la structure NaCl, ce qui est en bon accord avec les données théoriques disponibles. Le calcul de la pression de transition montre que les ErX (N, P, As et Sb) se transforment à des pressions importantes de la structure NaCl vers la structure CsCl alors que le ErBi se transforme à une très faible pression. Dans ce travail le ErN était trouvé presque demi-métallique avec la GGA et demi-métallique avec la mBJ-GGA ce qui n'est pas le cas pour les autres ErX (X= P, As, Sb et Bi) qui avaient un caractère métallique avec la GGA et un caractère semi-métallique avec la mBJ-GGA. Nous avons aussi déterminés la densité d'état (DOS) et le moment magnétique des ErX.

Mot clé : *DFT, FPLAPW, Terres rares, Semi-métaux Demi-métaux, ErX, propriété électronique, propriété magnétique, mBJ, GGA.*

المخلص:

في هذا العمل ، اخترنا حسابات بمبادئ أولية بهدف دراسة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لأنواع المعادن الأرض النادرة ErX ($X= N, P, As, Sb, Bi$). الطريقة المستخدمة هي FPLAPW المنفذة في كود WIEN2K ، ولمعالجة توتر الارتباط التبادلي استخدمنا GGA . أثبتت النتائج أن ErX عبارة عن مواد مغناطيسية وتتبلور في بنية كلوريد الصوديوم ، وهو ما يتوافق جيداً مع البيانات النظرية المتاحة. أظهر حساب الانتقال بالضغط أن $ErN, ErP, ErAs,$ يمر من بنية كلوريد الصوديوم إلى بنية CsCl تحت ضغوط عالية بينما $ErBi$ يتحول إلى CsCl تحت ضغط منخفض جداً. في هذا العمل ، تم العثور على ErN شبه معدني تقريباً مع GGA وشبه معدني مع mBJ-GGA وهو ليس الحال بالنسبة للمواد الأخرى والتي كان لها طابع معدني باستخدام GGA و شبه معدني باستخدام mBJ-GGA. لقد حسبنا أيضاً كثافة الحالة (DOS) والعزم المغناطيسي لـ ErX .

الكلمة الرئيسية: DFT، FPLAPW، أترية نادرة، نصف معادن ، شبه معادن، GGA، mBJ، ErX .