

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



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

Thème

Etude par la FPLAPW des propriétés structurales et électroniques des Thulium pnictogène TmX ($X=N, P, As, Sb$ et Bi)

Présenté Par :

1) Farsi Mohamed

Devant le jury composé de :

Dr. Nebatti Abdelkader

M.C.A UAT.B. B Président.

Dr. Fekih Zakia

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

Dr. Bensafa Khaled Imad

M.C. A UAT.B. B Invité

Dr. Belkadi Amina

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

Année Universitaire 2022/2023

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne
sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien
ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi ! »

Albert Einstein

Dédicace

Grâce à mon Dieu « el Kadir »

Je dédie ce travail à :

*À ma mère, et Mon père que Dieu leur accorde longue vie,
j'aime plus que tout le monde
« Dieu les protège ».*

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse,
Leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

*À ma chère femme pour sa patience, le soutien et ses
encouragements pendant toute la durée de cette thèse,*

À ma sœur pour son aide et ses encouragements

À mes chers amis leur appui et leur encouragement,

À toute ma famille

Tous ce qui aime le bonheur pour tout le monde



Remerciement

A l'issue de ce travail, je remercie en premier lieu ALLAH de m'avoir donné la force et le courage de le mener à terme.

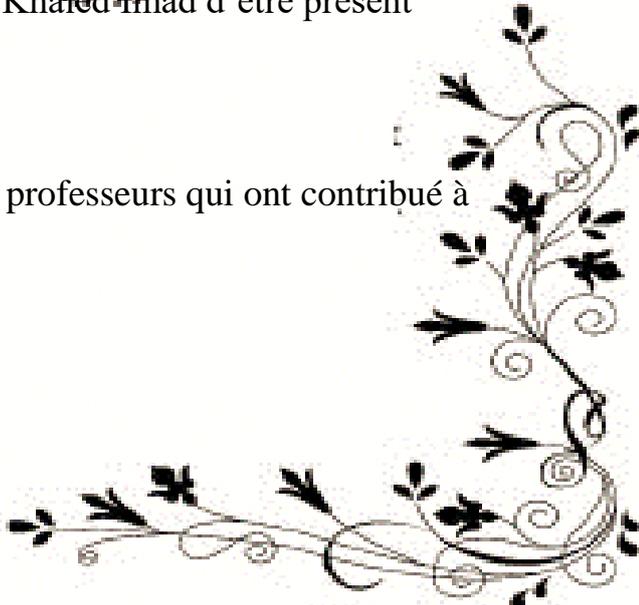
Je tiens également à exprimer ma sincère reconnaissance et ma profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, notamment mon encadreur Madame **Belkadi. A** pour l'orientation, la confiance, et la patience qui m'a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

J'exprime ma reconnaissance à, Dr. Nebatti Abdelkader enseignant chercheur à l'université d'Ain Témouchent d'avoir accepté de présider le jury.

Je tiens à remercier également, Dr. Fekih Zakia enseignante chercheur à l'université d'Ain Témouchent d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier Dr Bensafa Khalid et Dr Imad d'être présent pour examiner mon travail.

Enfin, mes remerciements vont à tous mes professeurs qui ont contribué à notre formation.



Résumé

Un calcul de principe a été effectué sur les propriétés structural, électronique et magnétiques des composés binaires du thulium TmX ($X= N, P, As, Sb, Bi$) dans les deux forme NaCl et CsCl.

La méthode des ondes planes augmentés linéarisés à potentiel total (FA-LAPW) base sur la théorie de la fonctionnel de la densité DFT était utilisé dans le but de comprendre les caractéristiques des TmX , le potentiel d'échange et de corrélation été traite par l'approximation du gradient généralise GGA et mBJ-GGA.

Les résultats obtenus ont montré que la phase la plus stable est la phase NaCl pour les composés TmX , est que ces matériaux subissent une transition de phase vers la structure CsCl. L'étude des propriétés électroniques a montrer que les TmX sont des métaux dans la direction de spin-dn par l'utilisation de la GGA et la mBJ-GGA. Alors que suivant le spin up, le TmN et le $TmSb$ était trouvé presque demi-métal avec l'utilisation de la GGA et demi-métal avec la mBJ-GGA. Le TmP était trouvé un métal avec la GGA et semi-métal avec la mBJ-GGA. Cependant, le $TmAs$ était prouvé qu'il est un métal avec l'utilisation de GGA et presque demi-métal avec la mBJ-GGA. Le $TmBi$ a montré un comportement différent, les structure de bande de spin-up et spin-dn était similaire, ce qui explique le le $TmBi$ est un matériau non magnétique et c'est un métal.

Mots clés : Pinictides du thulium ; propriétés structurales ; transition de phase ; Propriétés magnétiques ; structure de bande électronique ; demi-métal.

Abstract

A basic calculation has been carried out on the structural, electronic and magnetic properties of the binary compounds of thulium TmX (X= N, P, As, Sb, Bi) in the two forms NaCl and CsCl.

The method of linearized augmented plane waves at a total potential (FA-LAPW) based on the density functional theory DFT was used in order to understand the characteristics of TmX. The exchange and correlation potential was treated by the gradient approximation generalizes GGA and mBJ-GGA.

The results obtained showed that the most stable phase for the TmX compounds is the NaCl phase, and these materials undergo a phase transition towards the CsCl structure. The study of electronic properties has shown that TmX are metals in the spin-dn direction by the use of GGA and mBJ-GGA. While for the spin-up direction, TmN and TmSb were found to be almost half-metal with the use of GGA and half-metal with mBJ-GGA. TmP was found metal with GGA and semi-metal with mBJ-GGA. However, TmAs was proven to be a metal with the use of GGA and nearly half-metal with mBJ-GGA. The TmBi showed different behavior, the band structure of spin-up and spin-dn was similar, which explains the TmBi is a non-magnetic material and it is a metal.

Keywords: thulium pinictides; structural properties; structural phase transition; magnetic properties; electronic band structure; half-metallic.

ملخص

باستخدام حساب المبادئ الأولى، تم حساب الخصائص الهيكلية ومعلمات شبكة التوازن والمعاملات السائبة وانتقال الطور لـ TmX في بنية NaCl و CsCl، وتم حساب الخصائص المغناطيسية والخصائص الإلكترونية في بنية كلوريد الصوديوم. تم استخدام طريقة الموجة المستوية المعززة ذات الإمكانيات الكاملة مع تقريب الكثافة المعمم (GGA). تم إجراء كل من الحسابات المستقطبة الدورانية وغير المستقطبة بالدوران. يتم تحديد الاستقرار المغناطيسي والهيكلية من حسابات الطاقة الإجمالية للحالات غير المغناطيسية (NM) والمغناطيسية المغناطيسية (FM). أظهرت النتائج أن الحالة FM أكثر استقرارًا من الحالة NM لجميع مكونات TmX. نتوقع أيضًا أن يخضع لعملية انتقال من بنية NaCl إلى CsCl،

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المرحلة الأكثر استقرارًا هي طور NaCl لمركبات TmX، وتخضع هذه المواد لانتقال طور نحو بنية CsCl. أظهرت دراسة الخصائص الإلكترونية أن TmX عبارة عن معادن في اتجاه الدوران باستخدام GGA و mBJ-GGA. أثناء متابعة الدوران، وجد أن TmN و TmSb شبه معدنيين باستخدام GGA ونصف معدن مع mBJ-GGA. تم العثور على معدن TmP مع GGA وشبه معدني مع mBJ-GGA. ومع ذلك، فقد ثبت أن TmAs معدن باستخدام GGA وتقريبًا نصف معدن مع mBJ-GGA. أظهر TmBi سلوكًا مختلفًا، وكان هيكل النطاق الخاص بالدوران والسبين متشابهًا، وهو ما يفسر أن TmBi مادة غير مغناطيسية وهي معدن.

الكلمات الرئيسية: التوليد pinictides؛ الخواص المغناطيسية؛ الخواص الإلكترونية؛ نصف معدني؛ شبه معدنية أشباه الموصلات؛ مغناطيسية.

Table des matières

Dédicace	3
Remerciement.....	4
Résumé	5
Abstract	6
ملخص	7
Liste des figures.....	11
Liste des tableaux	15
Introduction générale.....	17
I .1Les Eléments des Terres Rares	21
I.1.1 Introduction.....	21
I.1.2 Historique.....	23
I.1.3 Propriétés Physiques	25
I. 1.3.a Rayons ioniques et électronégativité	25
I. 1.3.b Configuration électronique	26
I.1.4 Applications des terres rares.....	27
I.1.5 Les minerais contenant des terres rares	30
I.1.6 Production minière de terres rares	31
I.1.7 Terres rare séparées	32
I.1.8 Recyclage.....	32
I.2 Propriété du Thulium Tm.....	33
I.2.1 Historique.....	33
I.2.2 Données atomiques	34

I.2.3 Données physiques	35
I.2.4 Données thermodynamiques.....	35
II. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	37
II.1 Introduction	37
II.2 Equation de Schrödinger	37
II.3 L'approximation de Born Oppenheimer	39
II.4 L'approximation de Hartree (électron libre)	39
II.5 L'approximation de Hartree-Fock.....	40
II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	40
II.7 Théorème de Hohenberg et Kohn	41
II.8 Les équations de Kohn et Sham	42
II.9 Approximation utilisé en DFT	43
II.9.1 Approximation de la densité locale LDA	43
II.9.2 Approximation de la densité locale LSDA	44
II.9.3 Approximation de gradient généralise GGA	44
II.9.4 Approximation de gradient généralise GGA mBJ	44
II.10 La résolution des équations de Kohn et Sham	45
II.11 Le cycle auto-cohérent	46
III. La méthode des ondes planes augmente linéarise FP-LAPW	48
III.1 Introduction	48
III.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	49
III.3 La méthode des ondes planes augmente linéarise FP-LAPW	51
III.3.1 Principe de la méthode LAPW	51
III.3.2 Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW	52

III.3.3 Le rôle des énergies le linéarisation <i>El</i>	53
III .3.4 Développement en orbitales locale	53
III.4 Le principe de la méthode FP-LAPW	56
III.5 La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO).....	57
III .6 Code WIEN2 <i>k</i>	58
III .6.1 Initialisation	61
III .6.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant).....	62
III .6.3 Déterminations des propriétés	62
IV. Résultats et discussion	64
IV.1 Introduction :.....	64
IV.2 Détails de calcul :.....	65
IV.3 Propriétés structurales et état magnétique :.....	66
IV.3.1 Etude de La stabilité de phase magnétique et non magnétique :.....	67
IV.3.2 Etude de La stabilité de phase :	71
IV.4 Transformation structurales à des pressions différentes :.....	77
IV.4.1 Rappel sur les propriétés thermodynamiques :.....	77
IV.4.2 Etude de la pression de transition des composés TmX :	78
IV.5. Les propriétés magnétiques des TmX (N, P, As, Sb et Bi) :	82
IV.5.1. Rappel de magnétisme :.....	82
IV.5.2. Les Propriétés magnétique des TmX (X=N, P, As, Sb et Bi) :	83
IV.6 Les Propriétés électronique des TmX (X=N, P, As, Sb et Bi) :	85
Conclusion.....	94

Liste des figures

FIGURE I. 1 LES ELEMENTS DES TERRES RARES DANS LE TABLEAU PERIODIQUE.....	22
FIGURE I. 2 FILIATION DES DECOUVERTES SUCCESSIVES DES REE (D'APRES ASIANMETALS.COM ET VANDERKROGT.NET).....	25
FIGURE I. 3:APPLICATIONS PRINCIPALES POUR CHAQUE REE (BRU ET AL., 2015 ET REFERENCES ASSOCIEES ; SEBASTIAN ET AL., 2017	29
FIGURE I. 4: REPRESENTE-LA REPARTIONS DES TERRES RARES ET LEURS PRODUCTIONS MONDIALES.	31
FIGURE II. 1 CYCLE AUTO-COHERENT POUR LA RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM	46
FIGURE III. 1 POTENTIEL « MUFFIN-TIN » (MT)	49
FIGURE III. 2 LE SCHEMA DU CODE WIEN2K.....	60
FIGURE IV. 1 LES DEUX STRUCTURE NaCl ET CsCl.....	66
FIGURE IV. 2 COURBES D'ENERGIE TOTALE EN FONCTION DU VOLUME POUR LES ETATS NON MAGNETIQUES (SANS SPIN POLARISE), ET MAGNETIQUES (AVEC SPIN POLARISE) DE TMN DANS LA PHASE B1 ET EN UTILISANT L'APPROXIMATION (GGA).....	68
FIGURE IV. 3 COURBES D'ENERGIE TOTALE EN FONCTION DU VOLUME POUR LES ETATS NON MAGNETIQUES (SANS SPIN POLARISE), ET MAGNETIQUES (AVEC SPIN POLARISE) DE TMP	

DANS LA PHASE B1 ET EN UTILISANT L'APPROXIMATION (GGA).....	69
FIGURE IV. 4 COURBES D'ENERGIE TOTALE EN FONCTION DU VOLUME POUR LES ETATS NON MAGNETIQUES (SANS SPIN POLARISE), ET MAGNETIQUES (AVEC SPIN POLARISE) DE TMAS DANS LA PHASE B1 ET EN UTILISANT L'APPROXIMATION (GGA).....	69
FIGURE IV. 5 COURBES D'ENERGIE TOTALE EN FONCTION DU VOLUME POUR LES ETATS NON MAGNETIQUES (SANS SPIN POLARISE), ET MAGNETIQUES (AVEC SPIN POLARISE) DE TMSB DANS LA PHASE B1 ET EN UTILISANT L'APPROXIMATION (GGA).....	70
FIGURE IV. 6 COURBES D'ENERGIE TOTALE EN FONCTION DU VOLUME POUR LES ETATS NON MAGNETIQUES (SANS SPIN POLARISE), ET MAGNETIQUES (AVEC SPIN POLARISE) DE TMBI DANS LA PHASE B1 ET EN UTILISANT L'APPROXIMATION (GGA).....	70
FIGURE IV. 7 LA VARIATION DE L'ENERGIE EN FONCTION DE VOLUME DU TMN DANS LA STRUCTURES B1 ET B2 EN UTILISANT L'APPROXIMATION (GGA).	72
FIGURE IV. 8 LA VARIATION DE L'ENERGIE EN FONCTION DE VOLUME DU TMP DANS LA STRUCTURE B1 ET B2 EN UTILISANT L'APPROXIMATION (GGA).	72
FIGURE IV. 9 LA VARIATION DE L'ENERGIE EN FONCTION DE VOLUME DU TMAS DANS LA PHASE B1 ET B2 EN UTILISANT L'APPROXIMATION (GGA).	73
FIGURE IV. 10 LA VARIATION DE L'ENERGIE EN FONCTION DE VOLUME DU TMSB DANS LA STRUCTURE B1 ET B2 EN UTILISANT L'APPROXIMATION (GGA).	73

FIGURE IV. 11 LA VARIATION DE L'ENERGIE EN FONCTION DE VOLUME DU TMBI DANS LA PHASE B1 ET B2 EN UTILISANT L'APPROXIMATION (GGA).	74
FIGURE IV. 12 LA VARIATION DE L'ENTHALPIE EN FONCTION DE PRESSION DU TMN DANS LES DEUX PHASES « B1 ET B2 » CALCULEE PAR L'APPROXIMATION DE GGA.....	79
FIGURE IV. 13 LA VARIATION DE L'ENTHALPIE EN FONCTION DE PRESSION DU TMP DANS LES DEUX PHASES « B1 ET B2 » CALCULEE PAR L'APPROXIMATION DE GGA.....	79
FIGURE IV. 14 LA VARIATION DE L'ENTHALPIE EN FONCTION DE PRESSION DU TMAS DANS LES DEUX PHASES « B1 ET B2 » CALCULEE PAR L'APPROXIMATION DE GGA.....	80
FIGURE IV. 15 LA VARIATION DE L'ENTHALPIE EN FONCTION DE PRESSION DU TMSB DANS LES DEUX PHASES « B1 ET B2 » CALCULEE PAR L'APPROXIMATION DE GGA.....	80
FIGURE IV. 16 LA VARIATION DE L'ENTHALPIE EN FONCTION DE PRESSION DU TMBI DANS LES DEUX PHASES « B1 ET B2 » CALCULEE PAR L'APPROXIMATION DE GGA.....	81
FIGURE IV. 17 LES STRUCTURE DE BANDE DE TMN DANS LA STRUCTURE NA CL CALCULEES EN UTILISANT LA GGA POUR SPIN DN (A) ET SPIN UP (B) ET MBJ GGA POUR SPIN DN (C) ET SPIN UP.	87
FIGURE IV. 18 LES STRUCTURE DE BANDE DE TMP DANS LA STRUCTURE NA CL CALCULEES EN UTILISANT LA GGA POUR SPIN DN (A) ET SPIN UP (B) ET MBJ GGA POUR SPIN DN (C) ET SPIN UP (D).	88
FIGURE IV. 19 LES STRUCTURE DE BANDE DE TMAS DANS LA STRUCTURE NA CL CALCULEES EN UTILISANT LA GGA POUR	

SPIN DN (A) ET SPIN UP (B) ET MBJ GGA POUR SPIN DN (C) ET
SPIN UP (D). 89

FIGURE IV. 20 LES STRUCTURE DE BANDE DE EUSB DANS LA
STRUCTURE NAEL CALCULEES EN UTILISANT LA GGA POUR
SPIN DN (A) ET SPIN UP (B) ET MBJ GGA POUR SPIN DN (C) ET
SPIN UP (D). 90

FIGURE IV. 21 LES STRUCTURE DE BANDE DE EUBI DANS LA
STRUCTURE NAEL CALCULEES EN UTILISANT LA GGA POUR
SPIN DN (A) ET SPIN UP (B) ET MBJ GGA POUR SPIN DN (C) ET
SPIN UP (D). 91

Liste des tableaux

TABLEAU I. 1 : CONFIGURATION ELECTRONIQUE DES ELEMENTS DES TERRES RARES.	27
TABLEAU I. 2 : APPLICATIONS PRINCIPALES DES TERRE RARES.	29
TABLEAU I. 3 : REPRESENTE-LES MINERAIS CONTENANT DES TERRES RARES.	30
TABLEAU IV. 1 LES VALEURS DE, $RMT * Kmax$, $RMTM$, $RMTX$, IMAX, GMAX POUR TMX (X= N, P, AS, SB ET BI). DANS LES PHASES B1 ET B2.....	66
TABLEAU IV. 2 LA DIFFERENCE D'ENERGIE FERROMAGNETIQUE ET ANTIFERROMAGNETIQUE DES TMX (X=N, P, AS, SB, BI) DANS LA STRUCTURE NA CL.	71
TABLEAU IV. 3 PARAMETRES STRUCTURELS TELS QUE LA CONSTANTE DE RESEAU A (Å), LE MODULE DE COMPRESSIBILITE B (GPA) ET SA DERIVEE B' DE TMX (X=N ET P) DANS LES DEUX DIFFERENTES STRUCTURES B1ET B2.....	75
TABLEAU IV. 4 PARAMETRES STRUCTURELS TELS QUE LA CONSTANTE DE RESEAU A (Å), LE MODULE DE COMPRESSIBILITE B (GPA) ET SA DERIVEE B' DE TMX (X= AS, SB ET BI) DANS LES DEUX DIFFERENTES STRUCTURES B1ET B2.	76
TABLEAU IV. 5 LES VALEURS DE LA PRESSION DE TRANSITION (PT) CALCULEES PAR LA METHODE DE L'ENTHALPIE EN UTILISANT LA GGA DES TMX.	82

TABLEAU IV. 6 MOMENT ATOMIQUE (M_0) ET MOMENTS MAGNETIQUES TOTAUX (M_{TOT}) DES COMPOSES TMX (X = N, P, AS SB, ET BI) CALCULE PAR L'APPROXIMATION GGA.	84
TABLEAU IV. 7 LES VALEURS DES ENERGIES DE GAP EG (EV) ET LES CARACTERES DES MATERIAUX TMX DANS LA STRUCTURE NACL EN UTILISANT LES DEUX APPROXIMATIONS GGA ET MBJ-GGA (M : METAL ; ET DM : DEMI-METAL, PDM : PRESQUE DEMI-METAL, SM : SEMI-METAL ET SC : SEMI-CONDUCTEURS).	92

Introduction générale

La conception des nouveaux matériaux et de nouvelle structure est un véritable défi qui offre des nouvelles voies et piste à exploiter afin de remplacer ou améliorée certain matériau qui sont parfois couteux, nocif a la sante et nuisible pour l'environnement et certaine foi d'une importance cruciale pour le développement technologique.

Le domaine de la réalisation des matériaux a été largement étendue et développé grâce à l'utilisation des éléments de la table périodique pour former des composés (binaire, tarsier ...) des alliages ou des super-réseaux. La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années des théories utilisant des outils et méthodes informatique, font que la modélisation des composés réels (à structure éventuellement complexe) devient parfaitement envisageable ceci a permis de mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique mais aussi la création d'un grand nombre de matériaux utilisé dans l'industrie.

Les méthodes de simulation jouent un rôle très important pour la détermination des différentes propriétés, on effet ces méthodes ont données de nouvelle perspective dans l'investigation scientifique, de nombreux phénomène physique et chimique, parmi ces méthodes les méthodes Ab-initio qui sont devenue aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes, parfois même elles ont pu remplacer des expériences très couteuse, dangereuse ou irréalisables en laboratoire.

Ces méthodes de calcul, qui utilise l'outil informatique repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1], cette dernière a connue de nombreuse réussite dans le domaine de la prédiction des propriétés des matériaux : structural, électronique, magnétique, élastique, thermodynamique et optique.

Les terres rares [2-6] sont un groupe de dix-sept éléments comprenant quinze lanthanides en plus le scandium et l'yttrium, les terres rares peuvent être séparées en deux catégories : terre rare considérée comme légère quand leur nombre atomique se situe entre 57 et 63, et terre rare lourde pour un nombre atomique de 64 jusqu'à 71.

Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent une seule et même case du tableau, cette particularité résulte de leurs structures électroniques qui est identique pour les couches extérieures qui ne diffère d'un élément que par l'addition d'un électron dans la couche profonde $4f$.

Le thulium est un élément chimique qui appartient à la série des lanthanides et se situe dans la 6^{ème} période. Qui fait partie de la série des actinides, Le symbole de l'élément thulium est Tm. C'est un métal qui est traditionnellement considéré comme l'un des métaux de terre rare. Son numéro atomique est 69.

Peu d'étude était effectuée pour calculer et comprendre le comportement des composés binaires TmX (N, P, As, Sb, Bi) par exemple le travail de Panwar *et al.* [7] qui ont utilisé la méthode TB-LMTO dans l'approximation de la densité locale (LDA), pour calculer les transitions de phase structurale de TmN de la structure de type NaCl (phase B1) à la structure de type CsCl (phase B2) puis calculer le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0), la structure de bande et la densité d'états.

Le travail de Gupta *et al.* [8] qui ont utilisé la méthode de l'onde plane augmentée linéaire FPLAPW et en employant l'approximation de la spin-densité locale (LSDA) avec correction de Hubbard- U et un couplage spin-orbite pour étudier les propriétés électroniques et structurales ainsi la transition de phase de TmSb.

Avec l'utilisation TB-LMTO sous l'approximation de la densité locale (LDA) Panwar *et al.* [9], ont calculés la structure électronique et le comportement à haute pression des composés de thulium TmX (X = P, As, S et Se). Et ils ont aussi prévu également une transition de phase structurale de Structure de type NaCl à CsCl. En dehors de cela, le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0), la structure de bande et la densité d'états sont calculés.

Il a aussi le travail de Soni et *al.* [10] qui ont calculés les propriétés structurales, élastiques et thermiques de trois monoantimonides lourds d'holmium, d'erbium et le thulium (LnSb , $\text{Ln}^{1/4}\text{Ho}$, Er et Tm) en utilisant un potentiel interionique consistant en interactions de Coulomb à longue portée, répulsives à courte portée et de Vander Waal (vdW). Ils ont prouvé que ces composés présentent une transition de phase cristallographique de leur type NaCl vers la structure de type CsCl.

Les propriétés structurales, électroniques et mécaniques du nitrure de terre rare TmN était étudiées par Murugan et *al.*[11] en utilisant le calculs du premier principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité à l'aide du package de simulation ab-initio de Vienne. Et ils ont trouvés que à une température ambiante le TmN est stable à l'état ferromagnétique de structure NaCl. et leurs propriétés électroniques révèle que TmN est métallique à pression normale. La transition de phase ferromagnétique à non magnétique est prédite dans TmN à haute pression.

Ce manuscrit est organisé comme suit :

- ☛ Dans le chapitre I, nous introduirons quelques définitions des matériaux à base des terres rares avec un bref historique, Nous parlerons très brièvement sur certaines généralités et quelques propriétés et applications des terres rares au stade industriel. Nous rappellerons ensuite les caractéristiques structurales de différentes compositions type tMX .
- ☛ 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 densité fonctionnelle (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-rare type TmX ($X = \text{N, P, As, Sb et Bi}$).
 - ☛ Enfin une conclusion générale où nous résumant nos résultats et les perspectives.



**CHAPITRE I
LES ELEMENTS
DES TERRE
RARE**

I.1 Les Eléments des Terres Rares

I.1.1 Introduction

Les terres rares sont des métaux et des composés métalliques utilisés dans un grand nombre de procédés de fabrication de haute technologie, notamment de technologies récentes ou « d'avenir » : batteries, écrans, téléphones portables, ampoules basse consommation, véhicules hybrides, rotors d'éoliennes, missiles, l'imagerie médicale.

Sur le plan physico-chimique, il s'agit de 17 éléments dont 15 appartiennent à la famille des lanthanides (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, et lutécium), auxquels il faut ajouter l'yttrium et le scandium.

Ce ne sont donc pas des terres, leur rareté étant par ailleurs relative. Leur nom français vient sans doute d'une traduction approximative de l'anglais. L'appellation rare-earth elements aurait pu être traduite par « éléments rares sur Terre » ou « éléments terrestres rares ». En anglais on trouve aussi le signe REY signifiant rare-earth elements and yttrium. On utilise aussi en français l'expression métaux stratégiques, peut-être plus explicite quant à leur nature et à l'importance de leurs usages. Chaque appareil technologique n'en contient qu'une quantité infime, mais l'explosion du nombre d'appareils produits a entraîné une forte hausse de la demande mondiale à partir des années 2010.

Contrairement à leur dénomination, ces 15 éléments composants métalliques sont assez répandus (autant que le zinc (Zn), 10 fois plus que le plomb (Pb), 1000 fois plus que l'argent (Ar)). L'élément le plus présent du groupe (environ 1/3) est le cérium (Ce) dont la présence se situe entre celle du cuivre (Cu) et de l'étain (Sn). Les deux plus rares, le thulium (Tm) et le lutétium (Lu) se situent pour leur part entre le mercure (Hg) et le cadmium (Cd). Les lanthanides sont séparés en deux sous-groupes :

Le groupe du cérium, qui rassemble le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum et le samarium (éléments de numéros atomiques $Z = 57$ à 63 , ou terres cériques).

Le sous-groupe de l'yttrium, qui comprend l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium (éléments de numéros atomiques allant de $Z = 64$ à 71 , ou terres yttriques).

Tout en formant un autre sous-ensemble de terres rares, le scandium et l'yttrium, des formules électroniques comparables, présentent peu de différences avec les lanthanides et ils sont le plus souvent étudiés ensemble.

Rare Earth Elements																					
by Geology.com																					
H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt													
Lanthanides																					
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																					
Actinides																					
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																					

Figure I. 1 Les éléments des terres rares dans le tableau périodique.

I.1.2 Historique

C'est en 1794 que les terres rares furent découvertes dans la gadolinite d'Ytterby par Johan Gadolin (1760-1852) [12]. Il leur donna le nom d'yttria ; elles contenaient essentiellement l'yttrium. Le cérium fut ensuite découvert en 1804 dans la cécite simultanément en Allemagne (Klaproth) et en Suède (Berzelius et Hisinger). En 1814, Berzelius [13] et Gahn séparèrent aussi l'oxyde de cérium de l'yttria. Après de nombreuses recherches sur le cérium et l'yttria, Carl Mosander (1797-1858) [14-16] montra en 1839 que ce cérium était en réalité un mélange d'au moins deux éléments : le cérium et le lanthane. Il put ensuite scinder son cérium en cérium vrai et en un mélange complexe appelé didyme. En 1843, Mosander scinda l'yttria en 3 corps distincts : l'yttria vrai (yttrium), la terbine (terbium) et l'erbine (erbium). Après de nombreuses contestations concernant les résultats de Mosander, Jean-Charles Galissard de Marignac (1817-1894) reprit les travaux de Mosander et réussit à isoler en 1878 le terbium, le samarium, le gadolinium et l'ytterbium.

Dans la seconde période, les fractionnements furent alors suivis au spectroscope (spectres d'absorption, d'étincelle et de fluorescence) mais, les séparations demeurant généralement très incomplètes, les produits obtenus n'étaient pas encore très satisfaisants. Avec Paul-Émile (dit François) Lecoq de Boisbaudran (1838-1912) [17-21], l'histoire des terres rares entra dans une ère nouvelle où les nouveaux éléments furent découverts spectroscopiquement. Ce fut d'abord en 1879 le samarium isolé du didyme de la samarskite, était identifié postérieurement à ce même élément isolé par Marignac. En 1879 également, Soret et Clève, après examen au spectroscope des produits obtenus par Marignac, conclurent que l'erbium était un mélange d'au moins 2 éléments et identifia ainsi l'holmium. Puis, la même année, Clève donna le nom de thulium à un élément non isolé situé entre l'erbium et l'ytterbium. En 1885 parurent les travaux de Carl Auer Von Wels Bach (1858-1929) [22] qui dédoubla le didyme en néodyme et praséodyme.

L'ensemble de ces découvertes successives amena les chimistes qui traitèrent es terres rares en suivant leur fractionnement au spectroscope à chercher si les bandes d'absorption des éléments admis ne subissaient pas des variations d'intensité relative,

indice probable d'un commencement de scission. C'est ainsi que Lecoq de Boisbaudran montra en 1886 que l'holmium précédemment caractérisé renfermait en fait 2 éléments : l'holmium et le dysprosium. À l'aide des spectres d'étincelle, Lecoq de Boisbaudran et Eugène Demarcay (1852-1904) [23] découvrirent en 1901 l'euporium puis isolèrent le dysprosium lors du fractionnement des terres rares. Dans la troisième période, les méthodes de recherche s'étant perfectionnées et les matières premières étant devenues abondantes grâce à l'industrie, la plupart des terres rares purent être isolées et correctement définies.

Le développement de l'industrie du bec Auer contribua largement au développement de la chimie des terres rares. En effet, la presque totalité du thorium utilisé pour la fabrication des manchons à incandescence provient de la monazite, phosphate complexe renfermant outre le thorium une grande quantité de terres rares. Jusqu'à la fin du XIXe siècle, les diverses terres rares avaient été isolées très approximativement et pratiquement aucune à l'état pur. C'est essentiellement grâce aux travaux de Demarcay que les premières terres rares, notamment le néodyme et le samarium, furent obtenues à l'état pur. À l'Exposition Universelle de Paris en 1900, plusieurs fabricants de produits chimiques exposèrent des spécimens très purs de la plupart des terres rares alors connues : cérium, lanthane, néodyme, praséodyme et samarium.

Ce furent ensuite les travaux de Georges Urbain (1872-1938) [24] entre 1900 et 1907 qui permirent de montrer en 1907 que l'ytterbium était en réalité un mélange d'ytterbium et de lutécium, et d'obtenir à l'état pur beaucoup de terres rares : euporium, gadolinium, terbium, holmium, dysprosium, ytterbium et lutécium par cristallisation fractionnée.

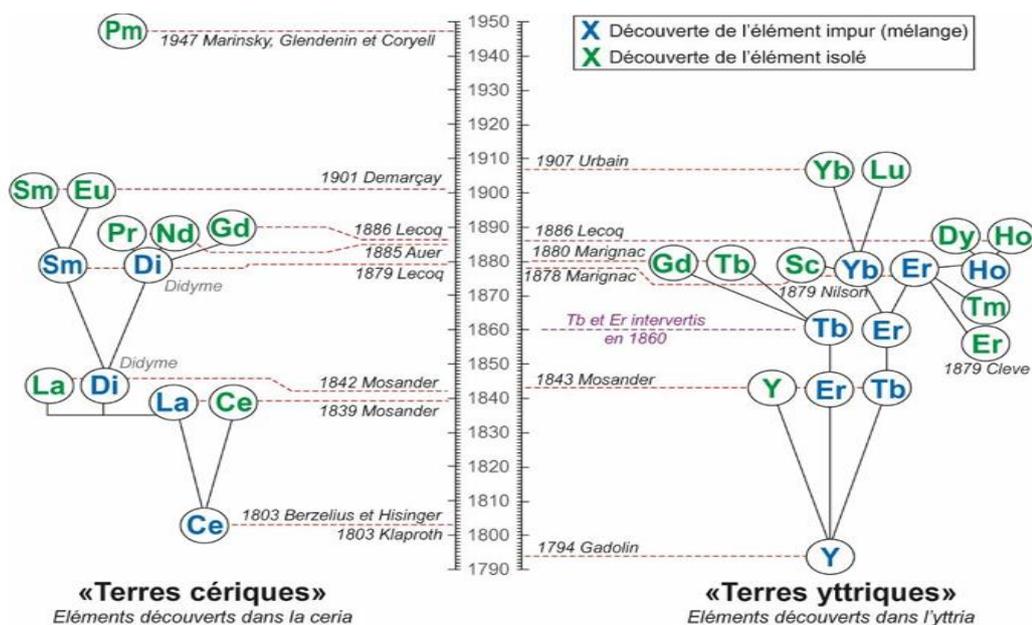


Figure I. 2 Filiation des découvertes successives des REE (d'après asianmetals.com et vanderkrogt.net).

I.1.3 Propriétés Physiques

I. 1.3. a Rayons ioniques et électronégativité

Le volume occupé par un ion dans un cristal dépend de sa charge électrique, du nombre et du type de ligands (coordination) et du caractère ionique de la liaison (covalence). Les terres rares présentent le paradoxe d'avoir des rayons ioniques décroissants lorsque le numéro atomique augmente.

C'est la contraction lanthanidique qui atteint 20 p. 100 de la distance maximale à la fin de la série. Elle s'explique par une attraction plus forte du noyau lorsque le nombre atomique augmente, alors que l'électron gagné va se loger dans la couche 4f, bien protégée au cœur du cortège électronique et sans créer d'espace supplémentaire. Au contraire, l'électronégativité, caractérisant l'affinité d'un élément pour un gain d'électrons, est moyenne et ne varie que relativement peu avec l'ion. Toutefois, le lanthane, le gadolinium et le lutécium constituent une rupture dans l'évolution de l'électronégativité, en raison de leurs caractères à couche électronique f respectivement vide, demi-pleine et pleine

I. 1.3.b Configuration électronique

Les propriétés des terres rares sont intimement liées à leurs configurations électroniques. Celles des atomes neutres sont $[Xe]6s^24f^{N+1}$.

$[Xe]$ représentant la configuration électronique à couches complètes du xénon.

N , le nombre d'électrons $4f$, varie de 0 à 14 avec le numéro atomique croissant de l'élément.

Toutefois, les configurations de La, Gd et Lu, sont différentes : $[Xe]6s^25d^{10}4f^N$ ($N = 0, 7$ et 14) correspondant à des couches électroniques $4f$ respectivement vides, à demi-pleine et pleine. L'état d'oxydation le plus stable étant trivalent, les configurations correspondantes sont $[Xe]4f^N$. Cela implique que les propriétés physiques de ces éléments dépendent en grande partie des caractéristiques de la partie radiale de la fonction d'onde associée aux orbitales atomiques f .

Parmi tous les éléments connus de la classification périodique, seuls les lanthanides et les actinides possèdent de telles orbitales. La caractéristique principale de l'orbitale $4f$ est d'être interne dans les couches électroniques successives, en raison d'une distance moyenne au noyau plus faible, protégée par des orbitales externes de type $5s$ et $6p$. Il en résulte que la liaison chimique modifiera peu l'orbitale atomique et que le champ électrique (champ cristallin) créé par l'environnement des atomes voisins sera faible, ce qui explique une grande partie des propriétés optiques et magnétiques.

Les configurations électroniques des terres rares sont parfaitement analysées par la théorie des spectres atomiques développée au milieu du XX^e siècle. L'application des méthodes de la théorie des groupes finis et infinis ouvre une voie royale pour leur compréhension formelle. Ce n'est que depuis le début des années 1970 que leur simulation se fait aisément ; il suffit de nos jours d'un simple ordinateur de bureau. On considère que les électrons des couches incomplètes sont soumis à des interactions perturbatrices à l'action d'un champ central, représentant l'attrait des électrons par le noyau. On les exprime selon la méthode quantique des perturbations de Dirac. Si l'on considère au départ une situation sans perturbation, la configuration électronique $4f^n$ se définira par sa dégénérescence, c'est-à-dire le nombre de déterminants de Slater qu'il est possible de construire sur la base des différentes valeurs prises par les nombres

quantiques principaux (n), orbitaux (l) et de spin (s) des électrons 4f. Cette situation serait associée à une seule valeur énergétique. L'ion libre, supposé un moment isolé de tout environnement chimique, tel qu'on le rencontre dans un plasma, aura cette dégénérescence.

N° atomique	Symbole	Ln^0	Ln^{2+}	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Moment magnétique théorique Ln^{3+}	Couleur des sels trivalente
21	Cs	$[Ar]3d^14s^2$		$[Ar]$		0,0	Blanc
39	Y	$[Kr]4d^15s^2$		$[Kr]$		0,0	Blanc
57	La	$[Xe]5d^16s^2$		$[Xe]$		0,0	Blanc
58	Ce	$[Xe]4f^26s^2$		$[Xe]4f^1$	$[Xe]$	2,5	Blanc
59	Pr	$[Xe]4f^36s^2$		$[Xe]4f^2$	$[Xe]4f^1$	3,6	Verdâtre
60	Nd	$[Xe]4f^46s^2$		$[Xe]4f^3$		3,6	Violet pale
61	Pm	$[Xe]4f^56s^2$		$[Xe]4f^4$		2,7	
62	Sm	$[Xe]4f^66s^2$	$[Xe]4f^6$	$[Xe]4f^5$		0,8	Jaune paille
63	Eu	$[Xe]4f^76s^2$	$[Xe]4f^7$	$[Xe]4f^6$		0,0{3, 6}	Rose pale
64	Gd	$[Xe]4f^75d^16s^2$		$[Xe]4f^7$		7,9	Blanc
65	Tb	$[Xe]4f^96s^2$		$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^7$	9,7	Blanc
66	Dy	$[Xe]4f^{10}6s^2$		$[Xe]4f^9$		10,6	Jaune pale
67	Ho	$[Xe]4f^{11}6s^2$		$[Xe]4f^{10}$		10,6	Rose jaunâtre
68	Er	$[Xe]4f^{12}6s^2$		$[Xe]4f^{11}$		9,6	Rougeâtre
69	Tm	$[Xe]4f^{13}6s^2$	$[Xe]4f^{13}$	$[Xe]4f^{12}$		7,6	Verdâtre
70	Yb	$[Xe]4f^{14}6s^2$	$[Xe]4f^{14}$	$[Xe]4f^{13}$		4,5	Blanc
71	Lu	$[Xe]4f^{14}5d^1$		$[Xe]4f^{14}$		0,0	Blanc

Tableau I. 1 : Configuration électronique des éléments des terres rares.

I.1.4 Applications des terres rares

Les propriétés des différentes terres rares ont permis le développement d'une gamme sans cesse diversifiée d'applications, y compris dans le domaine de l'énergie (éoliennes de hautes performances à moteurs asynchrones à aimants aux terres rares, batteries NiMH au lanthane pour les véhicules électriques hybrides, catalyse, futur éclairage à panneaux OLED, etc.) au point d'être indispensables à leur existence même,

d'où l'importance stratégique considérable de la filière de production des terres rares. La nature stratégique de ces éléments a été comprise depuis longtemps par le gouvernement chinois, dont les membres ont souvent une solide formation scientifique, bien avant les gouvernements occidentaux. Ainsi, la société savante chinoise des terres rares, Chinese Society of Rare Earth, a été fondée en 1980. Elle comporterait plus de 100 000 experts selon son site Internet. Son homologue européen, l'European Rare Earth and Actinide Society comptait environ 700 membres selon son dernier rapport annuel publié en 2009.

Du fait des innovations technologiques qu'elles ont permises, la production mondiale de terres rares a cru, en moyenne, d'environ 4 % par an entre 1990 et 2010. En même temps la répartition géographique de cette production a fortement évolué, l'événement le plus marqué ayant été le développement rapide de la production chinoise à partir du milieu des années 1990, stimulée par des coûts salariaux extrêmement bas et des pratiques environnementales très laxistes.

La production d'aimants permanents de très haute performance au néodyme-fer-bore dopés au dysprosium (NdFeB + Dy) illustre bien la relation entre nouveaux métaux stratégiques et applications innovantes. Ces aimants sont les plus puissants actuellement produits à l'échelle industrielle, et il n'y a pas de substitutions en vue à l'usage du néodyme et du dysprosium avant au moins dix ans.

Tics : Écrans plats, téléphones portables, batteries rechargeables, CD, DVD, consoles de jeux, GPS, disques durs.

Technologies vertes : pots catalytiques, éoliennes, lampes basse consommation, additifs pour le diesel et bientôt production de froid grâce à des aimants remplaçant le fréon.

Applications Militaires : missiles, appareils de vision nocturne, télémètres.

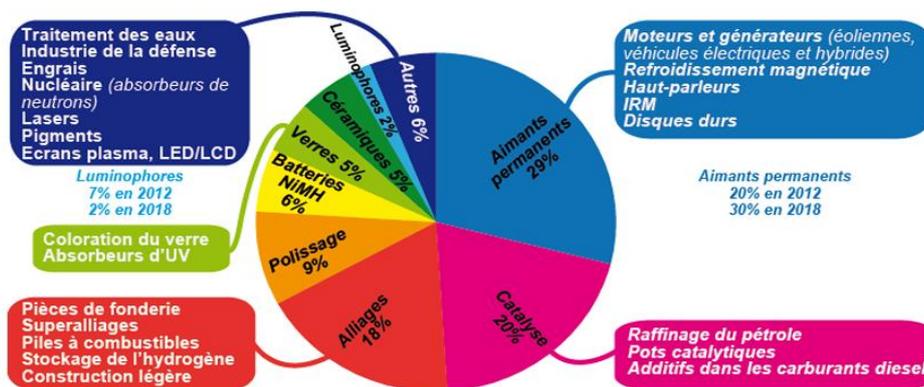


Figure I. 3: Applications principales pour chaque REE (Bru et al., 2015 et références associées ; Sébastien et al., 2017)

Tableau I. 2 : Applications principales des terre rares.

Elément	Applications
Y	Luminophores, céramiques, alliages métallurgiques, lasers, catalyse
La	Catalyse du craquage des pétroles lourds, batteries NiMH, alliages métallurgiques, optique, luminophores, mischmétal
Ce	Polissage du verre, alliages métallurgiques, catalyse automobile, optique, luminophores, mischmétal
Pr	Aimants permanents, luminophores, céramiques, mischmétal, alliages métallurgiques, catalyseurs d'oxydation
Nd	Aimants permanents, céramiques, alliages métallurgiques, mischmétal, luminophores, lasers
Sm	Aimants permanents, optique, médecine, nucléaire
Eu	Luminophores, optique, nucléaire
Gd	Aimants permanents, alliages métallurgiques, luminophores, imagerie médicale, lasers
Tb	Luminophores, aimants permanents, alliages métallurgiques, dopage de composants électroniques
Dy	Aimants permanents, alliages métallurgiques, optique, nucléaire
Ho	Coloration du verre, dopage de cristaux lasers
Er	Coloration du verre, luminophores, télécommunication optique, lasers médicaux
Tm	Dopage de fibres lasers et de certains luminophores
Yb	Constituant de cristaux lasers, mesures sismiques, métallurgie
Lu	Tomographie médicale, céramiques, alliages métallurgiques, lasers, catalyse

I.1.5 Les minerais contenant des terres rares

Les principaux minerais à partir desquels sont extraites les terres rares sont la monazite et la bastnaésite, viennent ensuite d'autres minerais comme le xénotime, la loparite, les minerais phosphatés et certaines argiles.

Tableau I. 3 : représente-les minerais contenant des terres rares.

Minerai	Composition	Localisation
Monazite	Ortho-phosphate de terres rares et de thorium	Australie, Inde, Brésil, Malaisie...
Bastnaésite	Fluor-carbonate	Bayan Obo, Mongolie Intérieure, Mountain Pass, en Californie
Xénotime	Yttrium et métaux lourds des lanthanides	Norvège, Brésil, Madagascar
Loparite	Niobio-titanate de terres rares	Russie
Apatite	Minerais phosphatés	Russie, Norvège, Canada
Argiles latéritiques d'ion-adsorption	Teneurs élevées en europium, teneurs très variables en yttrium et très peu de cérium	Sud-Est de la Chine (Xunwu, Longnam)

I.1.6 Production minière de terres rares

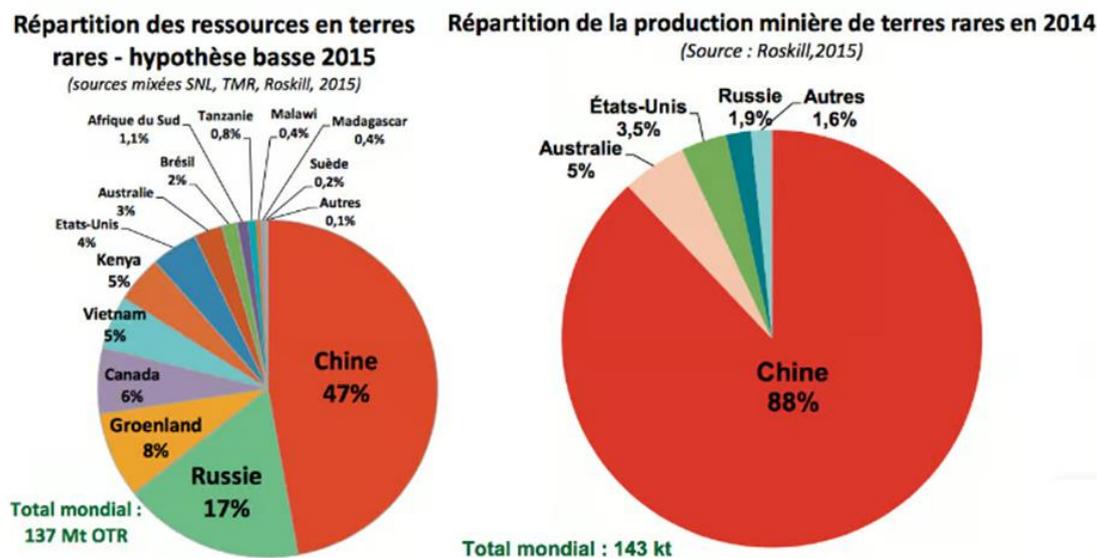


Figure I. 4: représente-la repartitions des terres rares et leurs productions mondiales.

Aujourd'hui, c'est la Chine qui assure l'essentiel de la production mondiale de terres rares, ce qui donne à Pékin un quasi-monopole. Mais face à la flambée des prix, de grands pays miniers procèdent à une diversification des sources d'approvisionnement. Les Etats-Unis ont ainsi décidé en 2013 de réactiver la mine de Mountain Pass. Le Canada et l'Australie, eux, multiplient les projets d'extraction et de prospection - y compris dans les fonds marins de l'océan Pacifique.

Le continent africain est concerné également : "En juillet, Mkango Resources a ainsi annoncé que la mine de terres rares de Songwe Hill, qu'elle détient au Malawi, devrait entrer en production dès 2025", précise le média Jeune Afrique (2022). "En mai dernier, c'est l'Australien Bannerman Energy qui a annoncé avoir acquis 41,8% des parts de la société Namibia Critical Metals, qui détient 95% du projet de mines de terres rares de Lofdal, en Namibie. (...) En Angola, João Lourenço a accordé en 2020 les droits d'exploitation exclusifs sur la mine de Longonjo, qui produit notamment du néodyme et du praséodyme, pour une période de 35 ans à Ozango Minerais S.A."

La République Démocratique du Congo (RDC), pour sa part, abrite "des gîtes minéraux inexplorés de terres rares" (Libération 2019), mais c'est surtout l'exploitation d'autre minerais - en particulier le cobalt et le coltan (dont on extrait deux éléments, le

niobium et le tantale, des métaux stratégiques qui ne sont toutefois pas considérés comme des terres rares) - qui est mise en cause, en raison des conditions rudimentaires dans lesquelles travaillent les "creuseurs".

I.1.7 Terres rare séparées

Solvay, utilise un procédé de séparation continu par extraction liquide-liquide à l'aide de solvants.

Le lanthane (à 99,995 % de pureté) est extrait, puis le cérium (à 99,5 %), le didyme (alliage Nd-Pr séparé ensuite en Pr à 98 % et Nd à 95 %), le samarium/europium (séparé ensuite en Sm à 98 % et Eu à 99,99 %), le gadolinium/terbium (séparé ensuite en Gd à 99,99 % et Tb à 99,9 %), et l'ensemble des autres terres rares, l'yttrium étant obtenu, en fin d'extraction, à 99,99 %.

Lors des diverses extractions, réalisées en milieu nitrique, de nombreux types de solvants sont employés : acide di(2-ethylhexyl) phosphorique, tri(n-butyle) phosphate, sels d'ammonium quaternaire, acides carboxyliques... Dans l'usine de La Rochelle, plus de 1 100 étages de mélangeurs-décanteurs sont utilisés.

Les terres rares séparées sont livrées sous forme d'oxyde ou de sels, les puretés étant, en général, exprimées en masse par rapport aux autres terres rares, sans tenir compte des autres impuretés éventuellement présentes.

I.1.8 Recyclage

En 2015, il est estimé à 1 % de la consommation, principalement à partir de chutes de fabrication.

En Chine, 80 % des capacités de recyclage sont installées à Ganzhou, dans la province du Jiangxi. La production est de 15 000 t/an, à 90 % d'oxyde de Nd et Pr et à 10 % d'oxydes de Tb et Dy.

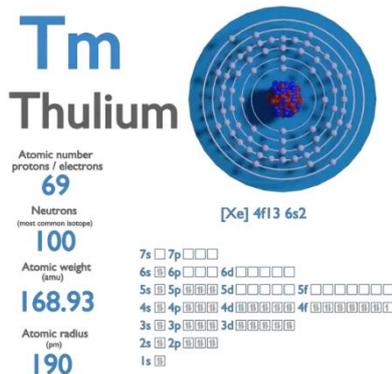
En France, la société Ecosystème a récupéré, en 2019, 5 176 t de lampes soit plus de 50 millions d'unités en vue du recyclage des matériaux contenu (88 % de verre, 5 % de métal, 4 % de plastique, 3 % de poudre luminophore, 0,005 % de mercure). 4 000 t

de lampes sont susceptibles de donner 15 t d'yttrium, 1 t de terbium et 1 t d'europlum. Entre 2012 et 2016, Solvay, a récupéré à Saint-Fons (69) la poudre luminescente de ces lampes, éliminé les résidus de verre et le mercure, et produit un concentré de terre rare renfermant du lanthane, du cérium, du terbium, de l'yttrium, de l'europlum et du gadolinium puis séparé ces différentes terres rares à La Rochelle (17). Cette activité a été abandonnée par Solvay fin 2016.

Les groupes Umicore et Solvay, se sont associés pour recycler les batteries Ni-M-H. Les batteries seront traitées par Umicore à Hoboken afin de séparer le nickel des terres rares et le concentré de terres rares obtenu serait traité par Solvay à La Rochelle pour séparer les terres rares.

I.2 Propriété du Thulium Tm

I.2.1 Historique



Thulium a été isolé pour la première fois en 1879 comme son oxyde par Per Teodor Clève qui a nommé Thulia d'après un nom ancien pour la Scandinavie à l'Université d'Uppsala, Suède. Les découvertes des nombreux éléments des terres rares (aussi appelés lanthanides) ont commencé avec l'yttrium en 1794. Cela a été contaminé par ces éléments chimiquement similaires. En effet, les premiers chimistes ignoraient qu'ils étaient là. En 1843, l'erbium et le terbium ont été extraits de l'yttrium, puis, en 1874, Clève regardé de plus près à erbium et réalisé qu'il doit contenir encore d'autres éléments parce qu'il a

observé que son poids atomique varie légèrement selon la source d'où il vient. Il en a extrait le thulium en 1879.

En 1911, le chimiste américain Theodore William Richards effectua 15000 recristallisations de bromate de thulium afin d'obtenir un échantillon pur absolu de l'élément et ainsi déterminer exactement son poids atomique.

Le thulium est un métal blanc argenté modérément dur, stable dans l'air, mais qui peut facilement être dissous dans des acides dilués, à l'exception de l'acide fluorhydrique (HF), dans lequel une couche de trifluorure insoluble (TmF_3) se forme à la surface du métal, empêchant toute réaction chimique ultérieure.

Le thulium est un paramètre puissant supérieur à 56 K (217 °C ou 359 °F). Entre 56 et 32 K (241 °C, ou 402 °F), le métal est antiferromagnétique avec une structure magnétique modulée sinusoidalement le long de l'axe c de sa structure cristalline, et au-dessous de 32K, le thulium est ferromagnétique.

Le thulium naturel est entièrement composé de l'isotope stable thulium169. Treize isotopes radioactifs (à l'exclusion des isomères nucléaires) sont connus. Leur masse varie de 144 à 179, et leur demi-vie varie de plus de 300 nanosecondes (thulium178) à 1,92 an (thulium171). Bombardé par des neutrons, le thulium naturel devient du thulium170 radioactif (demi-vie de 128,6 jours), qui éjecte des rayons gamma mous avec une longueur d'onde correspondant aux sources de rayons X durs en laboratoire. Une seule forme allotropique (structurale) est connue pour le thulium. L'élément adopte une structure hexagonale compacte avec $a = 3,5375 \text{ \AA}$ et $c = 5,5540 \text{ \AA}$ à température ambiante.

I.2.2 Données atomiques

Numéro atomique	Masse atomique	Configuration électronique	Structure cristalline	Rayon atomique
69	168,9 g.mol ⁻¹	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	Hexagonale de paramètres $a = 0,3537 \text{ nm}$ et $c = 0,5555 \text{ nm}$	175 pm

I.2.3 Données physiques

Masse volumique	Température de fusion	Température d'ébullition	Conductibilité électrique	Conductibilité thermique	Solubilité dans l'eau
9,32 g.cm ⁻³	1 545°C	1 727°C	1,5.10 ⁶ S.m ⁻¹	16,8 W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Insoluble

I.2.4 Données thermodynamiques

Thulium cristallisé :

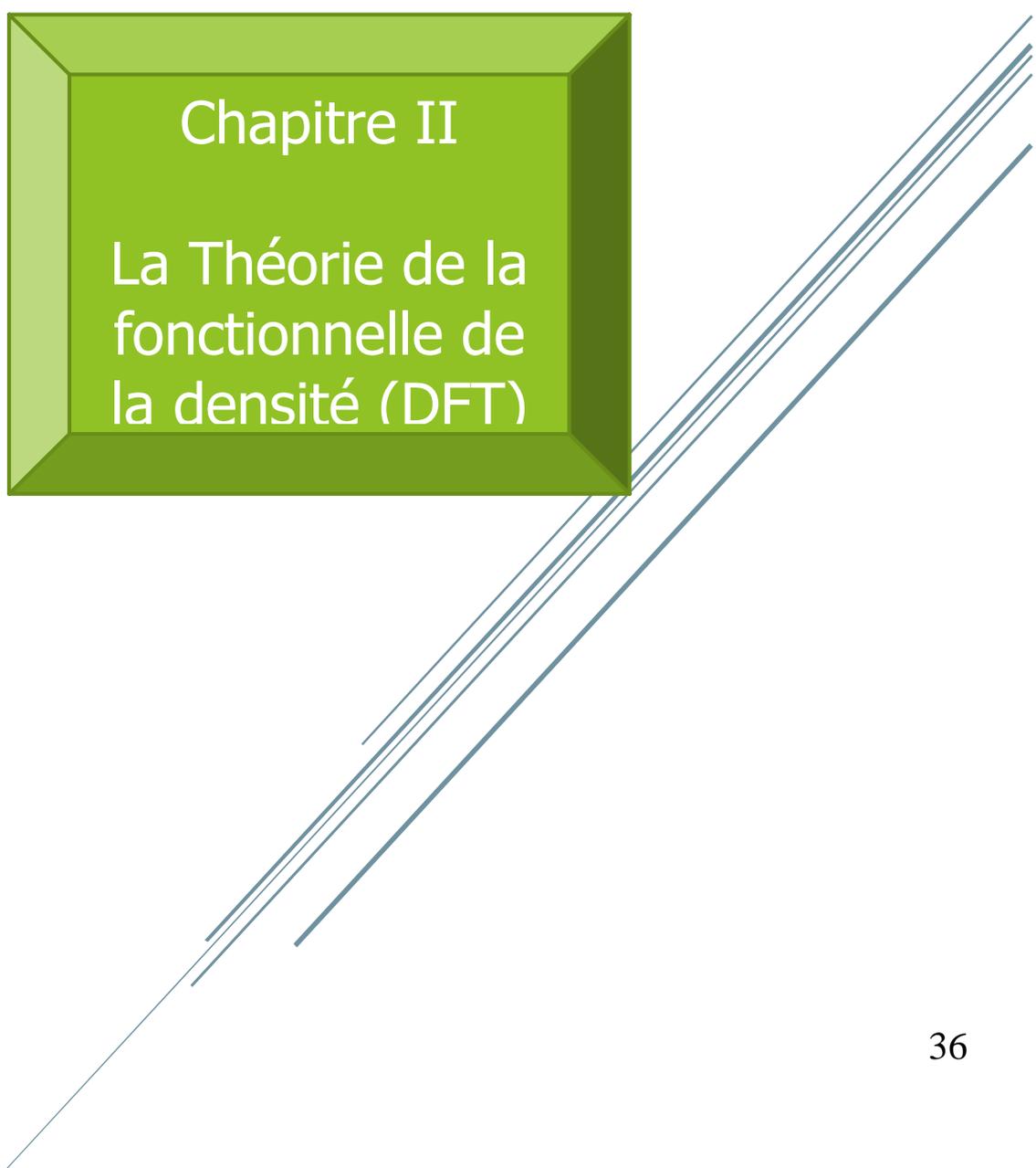
Capacité thermique molaire sous pression constante à 298,15 K : $C_p^\circ = 26,8 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Enthalpie molaire standard de fusion à la température de fusion : $18,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie molaire standard d'ébullition à la température d'ébullition : 247 kJ.mol^{-1}

Thulium gazeux :

Entropie molaire standard à 298,15 K : $S^\circ = 189,2 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$



Chapitre II

La Théorie de la
fonctionnelle de
la densité (DFT)

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

II.I Introduction

Les méthodes du premier principe de type AB-INITIO sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger, ces méthodes permettent de déterminer les différentes grandeurs physiques et chimiques d'un système.

La résolution de l'équation de Schrödinger [25] à multiple particules en interaction (ou problème de N corps) en un système mono particule est plus aisée à résoudre numériquement.

Dans ce chapitre nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude structurale et électronique grâce à quelque approximation.

II.2 Equation de Schrödinger

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système de particule élémentaire N électrons et M noyaux qui le constitue, la mécanique classique reste insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dans la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

Cette structure électronique se déduit de l'équation de Schrödinger multi-électron indépendante du temps.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

II.1

Avec :

\hat{H} : c'est l'opérateur hamiltonien.

E : c'est l'énergie du system.

Ψ : c'est la fonction d'onde du système.

En réalité, la simplicité de cette formule cache plusieurs problèmes insolubles pour cela plusieurs approximations ont été développé.

Un solide est un ensemble de particules lourd positivement charger « noyaux » et particule légères « électrons » de charge négative, si nous avons N noyaux nous sommes confronter à un problème de N particule en interaction électromagnétiques. L'hamiltonien \hat{H} du système se traduit par la présence des forces d'interactions électroniques (répulsion ou attraction) suivant les charges des particules selon l'équation suivant :

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

Où :

T_e : Est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

T_n : Est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux.

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

V_{n-n} : Est l'opérateur de l'énergie potentielle entre les noyaux.

V_{e-n} : Est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction entre les élections et les noyaux.

Ces opérateurs sont exprimés comme suit :

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{II.3}$$

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \nabla_j^2 \quad \text{II.4}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i>j} \frac{e^2}{\left| \begin{array}{c} \vec{r}_i \quad \vec{r}_j \end{array} \right|} \quad \text{II.5}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{\left| \begin{array}{c} \vec{R}_i \quad \vec{R}_j \end{array} \right|} \quad \text{II.6}$$

$$V_{e-n} = - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{\left| \begin{array}{c} \vec{r}_i \quad \vec{r}_j \end{array} \right|} \quad \text{II.7}$$

II.3 L'approximation de Born Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [26] repose sur la séparation du mouvement des électrons à celui des noyaux la faite que la masse des noyaux est très supérieure à celle des électrons (1836 fois plus grand que l'électron), on peut donc négliger leurs mouvements et prendre en compte que ceux des électrons, on néglige aussi l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du noyaux T_N et V_{N-N} . L'hamiltonien devient :

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} \quad \text{II.8}$$

II.4 L'approximation de Hartree (électron libre)

Malgré que l'approximation de Born-Oppenheimer à traite la partie électronique, mais nous avons toujours le terme d'interaction électron-électron qui nous complique les calcule. Hartree [27] à remplacer ces interactions par un champ moyen crée la totalité des noyaux et les électrons. L'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isoler Alor on peut écrire l'hamiltonien sous la forme suivante :

$$H = \sum_i H_i \quad \text{II.9}$$

La fonction d'onde qui permet de résoudre l'hamiltonien est constitué d'un produit mono-électronique appelée produit de Hartree :

$$\Psi (r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \psi (r_1) \psi (r_2) \dots \psi (r_n) \quad \text{II.10}$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électron libre qui ne prend pas en compte les interactions entre les électrons et les états du spin. Elle a quatre conséquences importantes :

- simple à résoudre mais ne donne pas de très bon résultat.
- chaque électron ressent sa propre charge.
- la répulsion coulombienne total entre les électrons est sûr estimer.

-le principe d'exclusion de Pauli N'est pas pris en compte.

II.5 L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree n'est pas complètement décrite, en 1930 Fock [28] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce que l'interaction d'échange est manquante. Pour cela on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger, cette approche est assurée par le remplacement des fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. Alor on peut construire la fonction d'onde multiélectronique ψ à partir de N fonction d'onde mono électronique ψ_i pour tenir en compte l'exclusion de Pauli.

On écrit le déterminant de Slater comme suit :

$$\langle \psi^2(x_1, x_2, \dots, x_n) | \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_n) \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \phi_k(x_1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_i(x_n) & \phi_j(x_n) & \phi_k(x_n) \end{pmatrix} \quad \text{II.11}$$

$\phi(x)$: c'est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin.

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

Le déterminant de Slater [29] s'exprime aussi sous la forme développée suivante :

$$\psi^2(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{P_q} \{ \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_n) \} \quad \text{II.12}$$

P_q : c'est un opérateur de permutation.

II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory DFT [1]) est devenue un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilise pour les system complexe. Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système en interaction dans un potentielle exprime en fonction de sa densité électronique, cette idée parvient principalement des travaux de Thomas [30] et Fermi

[31] qui ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électron est en fonction de sa densité électrique, cependant le manque de précision et l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires complexes, en effet le point faible de cette approche réside dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne tient pas en compte les orbitales atomiques.

Dirac [32] a amélioré cette théorie en ajoutant une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 ou les contributions de Pierre Hohenberg [33] et Walter Kohn [34] et Lu Sham [35] pour établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT.

II.7 Théorème de Hohenberg et Kohn

Une fois la densité électronique définie, il est nécessaire de poser les fondements de la DFT, le formalisme de cette théorie est basé sur deux théorèmes fondamentaux qui ont été démontrés par Hohenberg et Kohn :

Théorème 1 : Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie d'un gaz d'électron en présence d'un potentiel externe est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$.

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.13}$$

Théorème 2 : Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie de l'état fondamental, les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{II.14}$$

ρ_0 : C'est la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad \text{II.15}$$

Avec :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad \text{II.16}$$

$F[\rho(r)]$: c'est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

T : c'est l'énergie cinétique.

V : c'est l'interaction électron-électron.

Si la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est connue alors il sera facile de déterminer l'énergie total et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel externe donnée, malheureusement le théorème de H.K ne donne aucune indication sur la forme $F[\rho(r)]$.

II.8 Les équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs de la DFT, ils proposent de ramener le problème a un système d'équation mono électronique qui peut être résolu de la même manier que la méthode de Hartree-Fock. Kohn et Sham ont posé une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique, ils ont remplacé le system réel interactif par un system fictif non interactif dans l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(r)$ que le system en interaction.

Cette méthode réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental dan système fictif non interactif place dans un potentiel fictif et le système réel à électron en interaction soumis à un potentiel réel sont conservé dans ce system fictif.

La fonctionnelle de la densité $F[\rho(r)]$ pour le system interactif peut être exprimé par l'expression suivante :

$$\mathbf{F}[\rho(\mathbf{r})]=\mathbf{T}_0[\rho(\mathbf{r})]+\mathbf{E}_H[\rho(\mathbf{r})]+\mathbf{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]+\mathbf{V}_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad \mathbf{II.16}$$

Avec :

$T_0[\rho(r)]$: c'est l'énergie cinétique de gaz d'électron en interaction.

$E_H[\rho(r)]$: c'est le terme de Hartree.

$E_{xc}[\rho(r)]$: c'est l'énergie d'échange et de corrélation.

$V_{ext}[\rho(r)]$: c'est le terme qui inclue l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de K.S est de la forme suivante :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] |\Theta(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle(\mathbf{r}) \quad \text{II.17}$$

Le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc} \quad \text{II.18}$$

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

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad \text{II.19}$$

La densité $\rho(\mathbf{r})$ est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Theta_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{II.20}$$

II.9 Approximation utilisée en DFT

II.9.1 Approximation de la densité locale LDA

L'approximation LDA est l'approximation la plus simple qui consiste à écrire que la densité d'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ d'un système réel est égale à celle d'un gaz d'électrons avec une densité uniforme égale à la densité locale $\rho(\mathbf{r})$.

Donc on peut écrire :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int E_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3(\mathbf{r}) \quad \text{II.21}$$

Avec :

$$E_{xc}(\mathbf{r}) = E_{xc}^{hom} \rho(\mathbf{r}) \quad \text{II.22}$$

Où E_{xc}^{hom} est la densité homogène du gaz d'électrons.

Cette approximation est la base de toutes les fonctionnelles d'échange et de corrélation modernes. De plus $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ peut être considéré comme la somme de la contribution d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{II.23}$$

ϵ_x : fonctionnelle d'échange

ϵ_c : fonctionnelle de corrélation

II.9.2 Approximation de la densité locale LSDA

L'approximation la plus utilisée pour calculer E_{XC} c'est l'approximation de la densité locale du Spin LSDA, l'état quantique ρ^\uparrow pour le spin UP et ρ^\downarrow pour le spin DOWN on obtient donc une équation d'échange et de corrélation suivante :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad \text{II.24}$$

Avec : $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$

Où : $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})]$ c'est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène.

En général LDA et LSDA donne de bon résultat pour décrire les propriétés structurales, elle permet aussi de déterminer la variation d'énergie et donne de bonne valeur des constants élastiques comme le module de compressibilité. Mais ce model reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

II.9.3 Approximation de gradient généralise GGA

Dans plusieurs cas LDA et LSDA donne des résultats fiables, mais dans autre, elle est moins exacte en comparaisant avec les résultats expérimentaux. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit, dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle de la densité électronique et de son gradient.[36-38]

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad \text{II.25}$$

Où : $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$ est la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. et si on introduit le spin l'équation II.25 devient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3\mathbf{r} \varepsilon_{xc}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow, \nabla_\uparrow, \nabla_\downarrow] \quad \text{II.26}$$

II.9.4 Approximation de gradient généralise GGA mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange est proposée par Becke et Johnson qui fut modifier par Tran [39] et Blaha cette version modifier note mBJ et sous la forme suivante :

$$\mathbf{V}_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = \mathbf{CV}_{x,\sigma}^{br}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12} \sqrt{\frac{2t_\sigma(\mathbf{r})}{\rho_\sigma}}} \quad \text{II.27}$$

Avec : $\rho_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2$

Où : $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ représente la densité des électrons.

$t_\sigma(\mathbf{r})$ représente la densité de l'énergie cinétique avec :

$$\mathbf{t}_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \psi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad \text{II.28}$$

$$\mathbf{V}_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = \frac{-1}{b_\sigma(\mathbf{r})} \left(\mathbf{1} - e^{X_\sigma(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} X_\sigma(\mathbf{r}) e^{-X_\sigma(\mathbf{r})} \right) \quad \text{II.29}$$

II.10 La résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde, que l'on peut prendre comme combinaison linéaire d'orbital, appelé orbital de Kohn et Sham KS :

$$\psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum C_{i,j} \varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{II.30}$$

$\varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$: Sont les fonctions de base.

$C_{i,j}$: Les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients $C_{i,j}$ pour les orbital occupées qui minimise l'énergie total.

La résolution des équation Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

II.11 Le cycle auto-cohérent

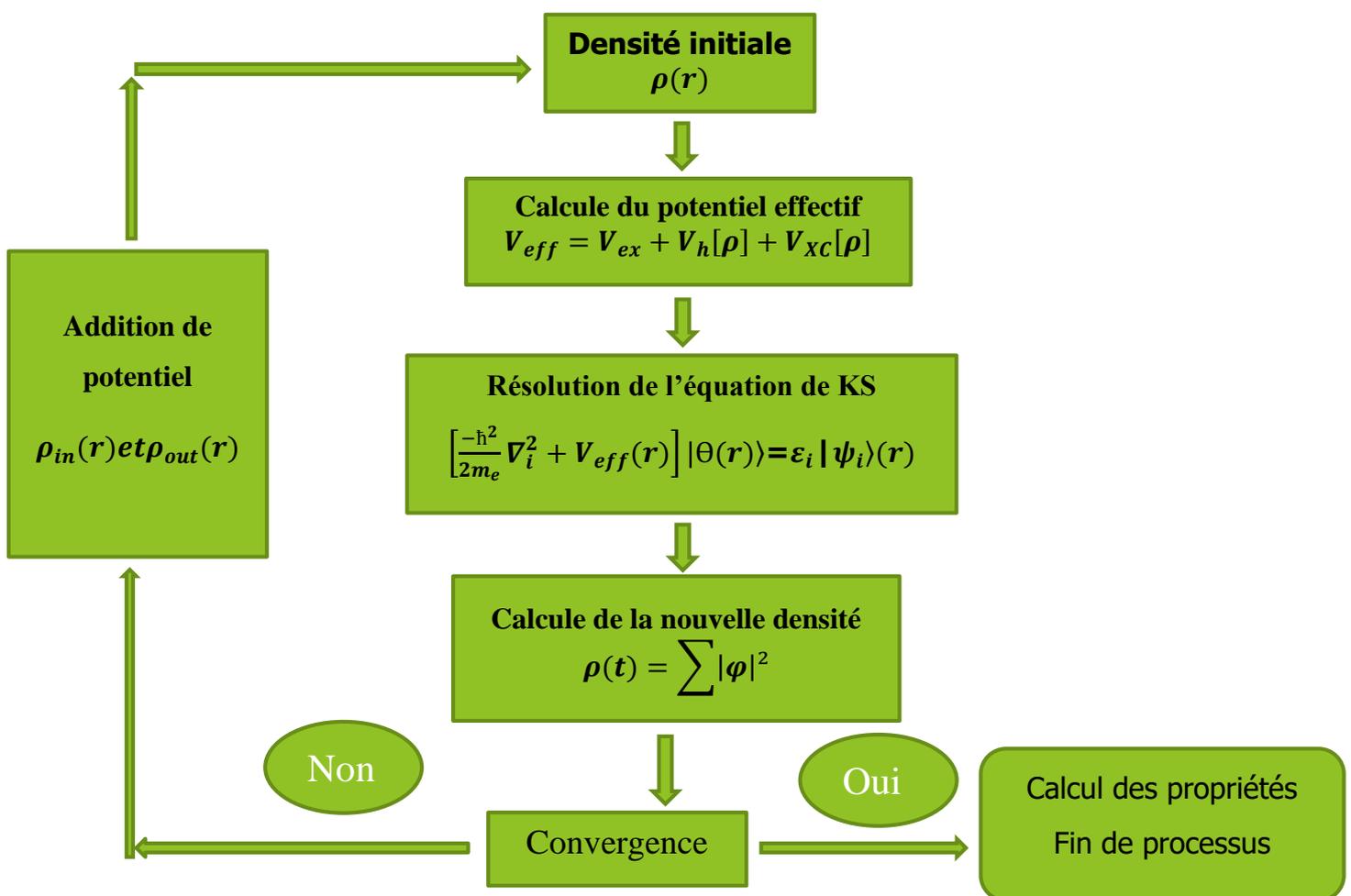
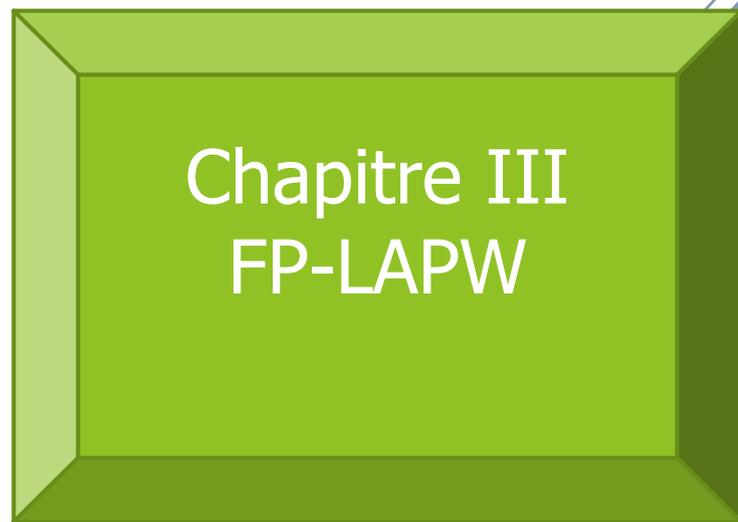


Figure II. 1 Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham



III. La méthode des ondes planes augmente linéarise FP-LAPW

III.1 Introduction

Le calcul des propriétés électronique, magnétique, mécanique, optique ou thermique des matériaux peut être déterminé par une variété de méthodes du classique aux approches de la mécanique quantique ont été élaborées. Ces méthodes sont classées en trois catégories selon les données utilisées.

Méthode empirique avec des données et résultats expérimentaux pour trouver les valeurs des paramètres du matériau.

Méthode semi-empirique utilise des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs et la résolution de l'équation de Schrödinger.

Méthode ab-initio (de premier principe) utilise les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger

Les méthodes du premier principe nécessitent beaucoup de temps mais leur avantage c'est qu'on n'a pas besoin de données expérimentales.

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT c'est-à-dire la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto-cohérente, qui est l'origine de plusieurs méthodes numériques parmi ces méthodes utilise les calculs ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW full potential linearized augmented plan wave).

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

Slater [29] à présente la méthode APW dans son article. Selon cette approximation on distingue deux région (Figure III.1) :

Une région au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de forme « MUFFIN-TIN » (MT) de rayon R_α , le potentiel est sphériquement symétrique [$U(r) = U(|r|)$].

Une région hors des sphères, éloigner du noyau appeler région interstitiel le potentiel est considéré comme étant constant [$U(r) = U_0$].

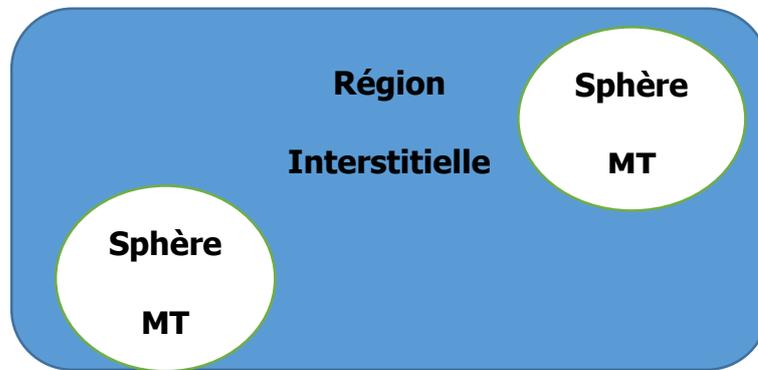


Figure III. 1 Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Dans ce cas les fonctions d'onde du solide sont développées dans deux bases différentes :

Solution radial l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère (MT).

Onde plane dans la région interstitielle.

Alor les fonctions d'ondes des région sphérique ϕ_S et interstitiel ϕ_I sont écrite sous la forme suivante :

$$\bar{\psi}_{(\vec{r})} = \begin{cases} \phi_{I(v)} = \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \\ \phi_{S(v)} = \sum_{Lm} A_{Lm} U_L^\alpha (VE_i Y_{Lm}(r)) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.1}$$

$\bar{\psi}_{(\vec{r})}$: fonction d'onde.

Ω : le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_L^\alpha(r, E)$: fonction radiale.

$Y_{Lm}(r)$: l'harmonique sphérique.

C_G, A_{Lm} : les coefficients de développement en onde plane et en harmonique sphérique.

\vec{K} : vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouine ZIB.

\vec{G} : vecteur de réseau réciproque.

\vec{r} : position à l'intérieur des sphère α et β .

R_α, R_β : les sphère Muffin-tin α et β .

La fonction $U_L^\alpha(r)$ est une solution régulière pour la partie radiale écrite sous la forme suivante :

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

V_r : composante sphérique du potentiel MT.

E_L : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définie par l'équation (III.2) sont orthogonales à tout état propre, cette orthogonalité disparaît à la frontière de sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

U_1, U_2 : solution radiale pour les énergies E_2, E_1 .

Selon Slater en notent que :

Les onde planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_L est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour le système cubique a face centre mais moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction ϕ_r à la surface de la sphère MT les coefficient A_{Lm} doivent être développés en fonction des coefficient C_G des ondes planes existante dans les régions interstitielles, après les calculs, ces coefficients sont exprimés par l'expression suivante :

$$A_{Lm} = \frac{4\pi_i^l}{\Omega^2 U_L(R_\alpha)} \sum_G C_G J_L(|K + g|R_\alpha) Y_{Lm}^*(K + G) \quad \text{III.4}$$

J_L : fonction sphérique de Bessel.

4π : l'origine est pris au centre de la sphère Muffin-tin.

A partir de l'équation (III. 4), les coefficients A_{Lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergies E_L sont appelés les coefficients vibrationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient donc des ondes planes augmentées APWs.

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

La fonction qui apparaît dans l'équation (III. 4) est dépendante de $U_L(R_\alpha)$ peut devenir nul à la limite de la sphère MT cela conduit à la séparation entre les jonctions radiales et les ondes planes, pour résoudre ce problème plusieurs modifications à la méthode APW.

Parmi ces derniers, on cite le travail d'Anderson. Ainsi que celui de Koeling. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leur dérivé $U'_l(r)$ par rapport à l'énergie.

III.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW

III.3.1 Principe de la méthode LAPW

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires ainsi des fonctions radiales $U_l(r)$, $Y_{Lm}(r)$ et leur dérivé U'_l , Y'_{Lm} par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW et la fonction doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l(r) \quad \text{III. 5}$$

La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > r_0(I) \\ \sum_{Lm} [A_{Lm} U_L(\mathbf{r}) + B_{Lm} \dot{U}_L(\mathbf{r})] Y_{Lm}(\mathbf{r}) & r < r_0(MT) \end{cases} \quad III.6$$

A_{Lm} Coefficient correspondant à la fonction $U_L(\mathbf{r})$.

B_{Lm} Coefficient correspondant à la fonction $\dot{U}_L(\mathbf{r})$.

Les fonctions FP-LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développée au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = U_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r}) + (\mathbf{E} - \mathbf{E}_l) \dot{U}_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) + \mathbf{O}((\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2) \quad III.7$$

Où :

$$\dot{U}_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = \frac{dU_l}{dE} \quad III.8$$

$\mathbf{O}((\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2)$: représente l'erreur quantique énergétique.

Avec cette procédure-là les calculs perdent en précision par rapport à la méthode (APW) qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, les erreurs introduit dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2$, $(\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^4$ respectivement.

Les fonction LAPW forme une bonne base qui permet avec un seul U_l d'obtenir tous les bandes de valences dans une grande région d'énergie, lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux partie la fenêtre énergétique. En général, si U_l est égal 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.

III.3.2 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 découplage 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.3.3 Le rôle des énergies de linéarisation E_l

Les fonctions 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 , et 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. Finalement, il faut remarquer que les divers devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III.3.4 Développement en orbitales locale

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

pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ et les métaux de transition. Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix : soit l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III 3.4.1 Méthode LAPW+ L_0

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base.

Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notées « L_0 » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\varphi\left(\vec{r}\right) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{Lm}U_l(r, E_l) + B_{Lm}U_l(r, E_l) + C_{Lm}U_{l(r, E_l)}]Y_{LM}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.9}$$

Où les coefficients C_{Lm} sont de la même nature que les coefficients A_{Lm} et B_{Lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un ' l ' et un ' m ' donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.3.4.2 La méthode APW+ L_0

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode

LAPW+ L_0 mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+ L_0 acquiert toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+ L_0 . Cette méthode est appelée « APW+ L_0 » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme était la méthode LAPW+ L_0) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+ L_0 » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivante :

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \\ \sum_{Lm} A_{Lm} U_l^{\alpha}(\mathbf{r}, E_l) Y_{Lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \end{cases} \quad III. 10$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+ L_0 définies par :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \mathbf{0} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_{\alpha} \\ [A_{Lm} U_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{Lm} \dot{U}_l(\mathbf{r}, E_l)] Y_{Lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_{\alpha} \end{cases} \quad III. 11$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+ L_0 peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW.

III.4 Le principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total [40] combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge.

Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge.

Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles. Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui se développe sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{Lm} V_{Lm}(\mathbf{r}) Y_{Lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K(\mathbf{r}) e^{iK\mathbf{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.12}$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{Lm} \rho_{Lm}(\mathbf{r}) Y_{Lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K(\mathbf{r}) e^{iK\mathbf{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{III.13}$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

III.5 La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO)

La méthode des orbitales muffin-tin linéarisées (LMTO) est une approche (ou technique) de calcul très performant pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité en physique de la matière condensée.

La méthode des orbitales Muffin Tin (MTO) a été introduite par Anderson en 1971 et Woolly en 1973 qui se base sur l'approximation Muffin-Tin décrit dans les paragraphes Précédents. Les MTO forment une base des orbitales localisée augmentés, leur objectif principal est de fournir une interprétation satisfaisante pour la structure électronique des matériaux en termes d'un minimum de base d'orbitales. Dans cette méthode la fonction d'onde dans la région interstitielle est exprimée par la superposition des ondes sphériques centrées aux différents atomes et non pas par la superposition des ondes planes.

Les fonctions d'ondes à l'intérieur et à l'extérieur des sphères MT sont reliées entre eux par une condition de continuité à la surface similaire à celle utilisée dans la méthode APW. Cependant, même si cela est fait rigoureusement, ces ondes sphériques à l'extérieur des sphères ne forment pas une bonne base.

Pour simplifier, on doit utiliser les sphères chevauchantes pour les MT où le but est de réduire le volume des régions interstitielles le plus possible. Dans certains cas, on peut les négligée complètement qui donne la naissance à nouveau approximation appelée l'approximation des sphères atomiques (ASA). Dans laquelle la somme des volumes des sphères est égal au volume de la cellule unitaire.

La forme d'un LMTO peut être exprimée en une forme intuitive et compacte en utilisant les fonctions J_l et N_l qui jouent le rôle des fonctions de Bessel et Neumann.

$$x_L^{LMTO}(\varepsilon, \mathbf{k}, r) = i_l Y_L(r) \begin{cases} \varphi_l(\varepsilon, r) + k \cot(\eta_p(\varepsilon)) J_p(kr) & r < S \\ k N_l(kr) & r > S \end{cases} \quad \text{III. 14}$$

La méthode LMTO a été introduit par Anderson [41] en 1975, elle décrit les états électroniques en terme d'un Hamiltoniens linéaire réduit avec les fonctions de base qui sont localisées, Dans cette méthode les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères sont

modifiées en manière qui prendre en compte la présence des atomes voisins pour quelque approximations, ils sont approximés par un combinaison linéaire de deux solutions algébriques indépendantes de l'équation de Laplace $\nabla^2 X_L = 0$, qui est indépendant-énergie :

$$X_l^-(\mathbf{r}) = \left(\frac{r}{r_c}\right)^{-l-1} Y_l; X_l^+(\mathbf{r}) = \left(\frac{r}{r_c}\right)^l Y_l \quad \text{III.15}$$

Depuis que les ondes sphériques centrées aux différents sites atomiques peuvent être développées par une moyenne des harmoniques sphériques centrées à l'origine, on peut exprimer les fonctions d'ondes dans la région interstitielle des MT de la forme d'une combinaison linéaire des harmoniques sphériques.

III .6 Code WIEN2k

Dans cette section sera présentés l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectuée avec le code WIEN2k.

Le code WIEN2k [42] est un programme informatique écrit en langage fortran qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW.

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, WIEN2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *lapw0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*lapw1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*lapw2*), ainsi que la densité de charge des états de cœur (*lcore*). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *mixer* qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas

d'un calcul polarisé en spin, *lapw1*, *lapw2* et *lcore* sont exécutées indépendamment pour chaque type de spin).

Un paramètre essentiel est $RMT_{\min} * K_{\max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K . Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{\max} . Le paramètre $RMT_{\min} * K_{\max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à WIEN2k d'avoir accès à diverses propriétés physiques (moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états, la structure de bandes....

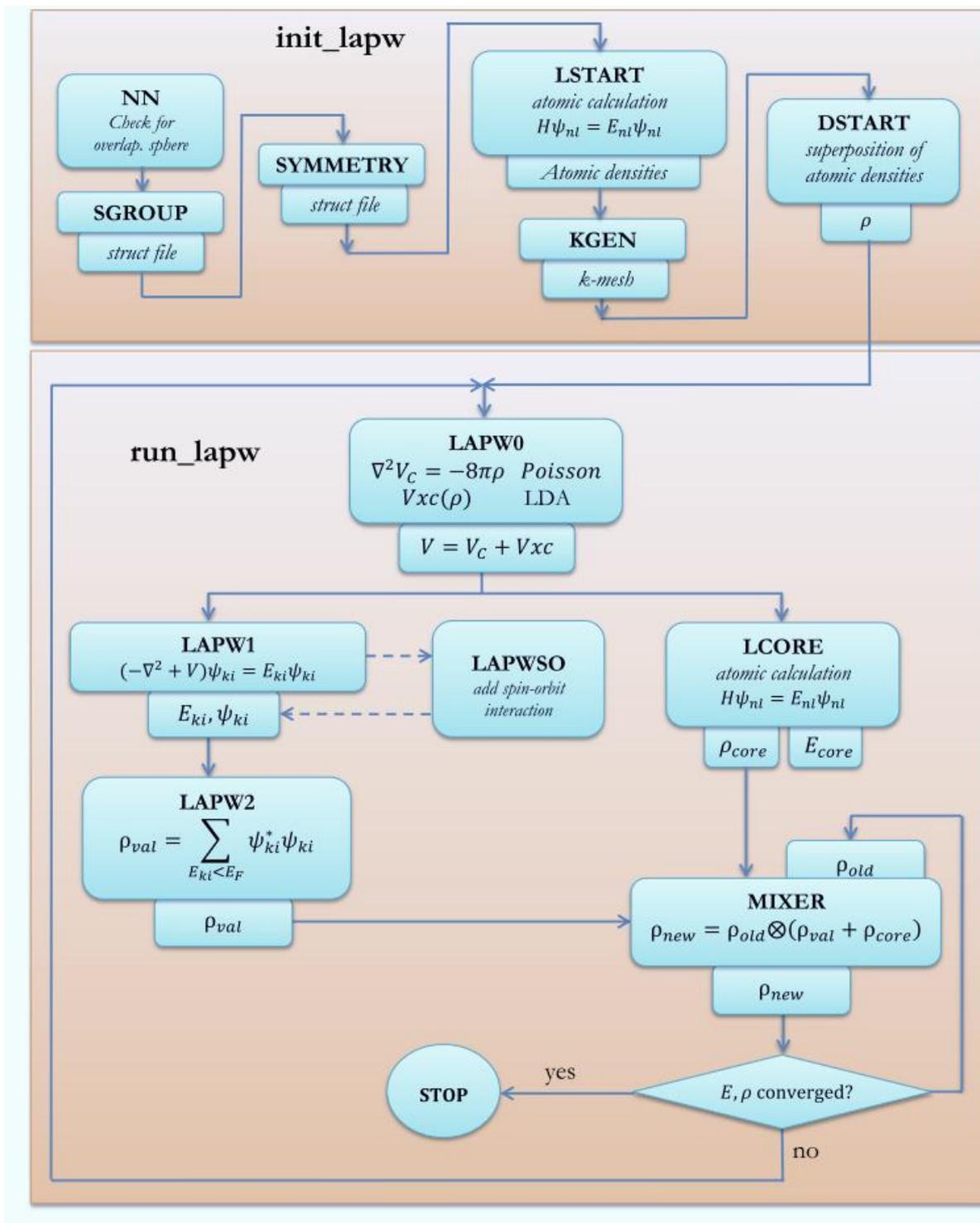


Figure III. 2 Le schéma du code wien2k.

III .6.1 Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins.

NN : Ce programme utilise le fichier case. Struct (case. Struct file) dans lequel les positions atomiques dans la cellule unitaire sont spécifiées, calcule les distances les plus proches de tous les atomes et vérifie que les sphères atomiques correspondantes ne se chevauchent pas. En cas de chevauchement, un message d'erreur s'affiche à l'écran.

Il imprime également les valeurs des bandes.

LSTART : est un code LSDA atomique relativiste écrit à l'origine par Desclaux (69, 75) En interne, il utilise les unités atomiques Hartree, mais tous les résultats ont été convertis en unités Rydberg. Lstart génère des densités atomiques qui sont utilisées par dstart pour générer une densité de départ pour un calcul scf et tous les fichiers d'entrée.

SYMMETRY : Ce programme utilise les informations de case. struct (type de réseau, positions atomiques). Si NSYM a été mis à zéro, il génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrit dans case. Struct_st pour compléter ce fichier. Il compare les opérations de symétrie générées avec celles déjà présentes. En cas de désaccord, un avertissement est donné dans la sortie. En outre, le groupe de points de chaque site atomique est déterminé et les opérations de symétrie respectives ainsi que les valeurs LM de la représentation harmonique du réseau sont imprimées. Ces dernières informations sont écrites dans case.in2_sy, tandis que la matrice de rotation locale, les valeurs IATNR positives ou négatives et le paramètre ISPLIT approprié sont écrits dans case. Struct_st.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin, il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF).

DSART : Ce programme génère une densité de charge cristalline initiale par une superposition de densités atomiques (case.rsp) générées avec lstart. Les informations sur

les valeurs LM de la représentation harmonique du réseau et le nombre de coefficients de Fourier de la densité de charge interstitielle proviennent de `case.in1` et `case.in2`.

Dans le cas d'un calcul polarisé en spin, il doit également être exécuté pour la densité de charge spin-up et la densité de charge spin-down.

III .6.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

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

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les : vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur. :il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de MIXER : valence et de cœur).

III .6.3 Déterminations des propriétés

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

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

Terre : calcule la densité d'état total et partiel.

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

Optic : calcule les propriétés optiques.

Xspec : calcule la structure des spectres d'absorption et émission des rayons X.



Chapitre IV
Résultats
Et
Discussion

IV. Résultats et discussion

IV.1 Introduction :

Les métaux des terres rares (MER) occupent une place particulière et importante dans nos vies. Cette place est devenue particulièrement importante lors du développement rapide de l'industrie au cours de l'ère industrielle du vingtième siècle.

En même temps, l'utilisation pratique des métaux de terres rares exige une compréhension approfondie et très précise des propriétés physiques de ces derniers.

Le présent projet de fin d'étude est une combinaison d'un travail de revue couvrant l'analyse des propriétés structural magnétique et électronique effectuée par un calcul basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée FPLAPW. Et pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation l'approximation GGA-PBEsol [38, 43] (notée GGA) et l'approximation mBJ-GGAsol [44] (notée mBJ-GGA) ont été utilisées.

Après 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 TmX ($X=N, P, As, Sb, Bi$). Commencant par l'étude de la stabilité magnétique puis les propriétés structurales et la pression de transition des TmX en utilisant l'approximation GGA dans les deux formes NaCl et CsCl. Ensuite les calculs des propriétés magnétiques des TmX dans la forme NaCl en utilisant la GGA. Et en terminant par le calcul

des propriétés électroniques des TmX en utilisant l'approximation GGA et la mBJ-GGA dans la forme NaCl.

Pour la réalisation de cette étude et ces calculs nous avons utilisé le code Wien2K basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).

IV.2 Détails de calcul :

L'objectif principal de nos travaux est l'étude de l'effet de pression, propriétés magnétiques et des propriétés électroniques des composées TmX ($X= N, P, As, Sb$ et Bi).

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.

Le paramètre de convergence $R_{MT} * K_{max}$, qui contrôle la taille de la base définie dans les calculs, a été définie d'être 10. Les rayons R_{MT} ont été choisis après un test de convergence et les valeurs sont regroupées sur le Tableau (IV.1). La fonction d'onde de valence à l'intérieur des sphères MT ont été étendus jusqu'à $l_{max} = 10$, tandis que la densité de charge était de Fourier élargi jusqu'à $G_{max} = 24$. Les calculs auto-cohérents sont convergés jusqu'à une précision de $10^{-5} Ry$ dans l'énergie totale du système. Les intégrales sur la zone de Brillouin (BZ) sont effectuées en maille de $9 \times 9 \times 9$ pour les deux phases B1 et B2 dans le BZ irréductible en utilisant l'approche spéciale des points k de Monkhorst-Pack [45].

Nos calculs étaient faites sur les deux formes : NaCl notée aussi B1 (figure I.1 a) et CsCl notée par B2 (figure I.1 b)

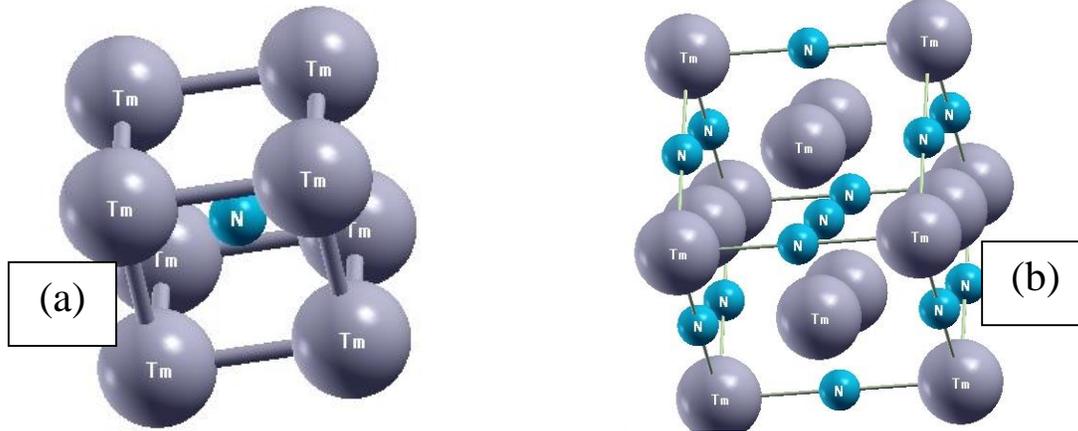


Figure IV. 1 Les deux structure NaCl et CsCl.

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

	L'approximation	$R_{MT} * K_{max}$	l_{max}	$R_{MT}Tm$	$R_{MT}X$	G_{max}
TmN	GGA	10	0	2.9	1.9	24
TmP	GGA	10	0	2.9	2.0	24
TmAs	GGA	10	0	2.9	2.2	24
TmSb	GGA	10	0	2.9	2.5	24
TmBi	GGA	10	0	3.1	3.1	24

IV.3 Propriétés structurales et état magnétique :

La transition structurale de NaCl (phase B1) à CsCl (phase B2) et les propriétés structurales des TmX ont été analysées en calculant l'énergie totale de la maille primitive en fonction du volume puis ajusté avec l'équation d'état de Murnaghan [46]. La variation de l'énergie totale en fonction de volume pour les phases B1 et B2 ont été illustré dans les figures (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5). L'énergie totale est la plus faible dans la phase B1 par rapport à celle en phase B2 et donc la phase B1 se stabilise aux conditions ambiantes.

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

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

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

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

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

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

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

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

Pour décrire la stabilité magnétiques de TmX ($X = \text{N, P, As, Sb et Bi}$) et avoir des informations sur le comportement magnétique de l'état fondamental de ces composés, on a calculé le volume d'équilibre des composés dans les deux phases magnétique et non magnétique. Les résultats sont représentés dans les courbes (IV.2 IV.3 IV.4, IV.5 et IV.6). Les courbes était fitté à l'aide de l'équation de Murnaghan.

On observe des cinq figures (IV.2 IV.3 IV.4, IV.5 et IV.6) que l'énergie la plus faible correspond à l'état magnétique. On déduit que l'état magnétique est l'état le plus stable comparant à l'état non magnétique. On comparant avec le travail fait par Murugan et *al.*[47] qui ont utilisé un calcul de premier principe ou ils ont trouvé comme nous que TmN se stabilise dans l'état ferromagnétique.

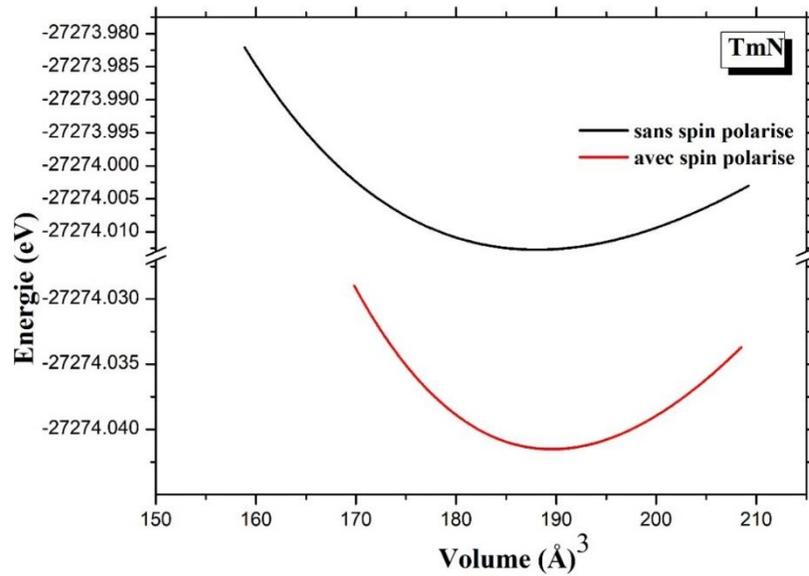


Figure IV. 2 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de TmN dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

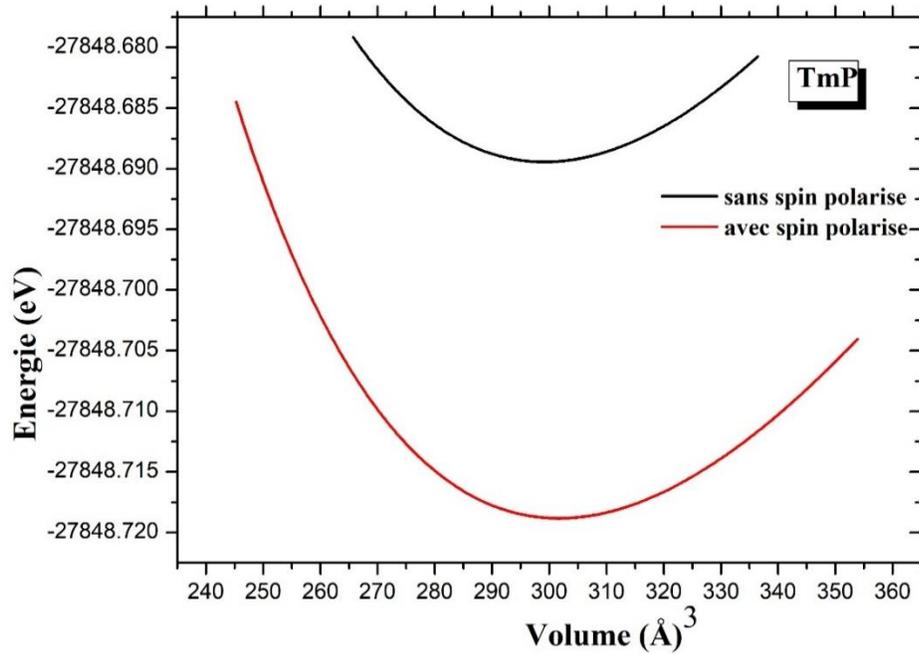


Figure IV. 3 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de TmP dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

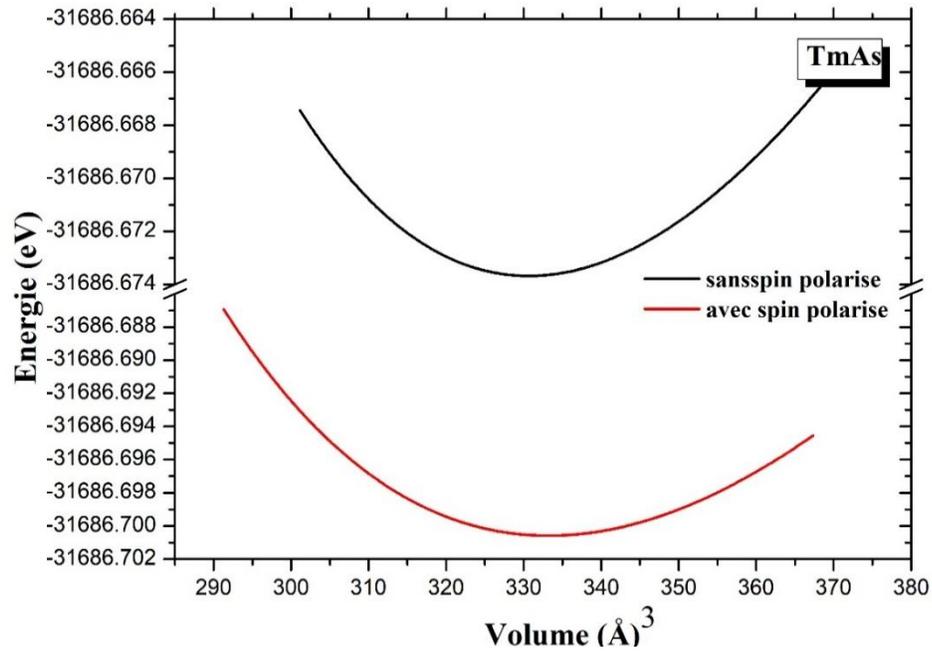


Figure IV. 4 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de TmAs dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

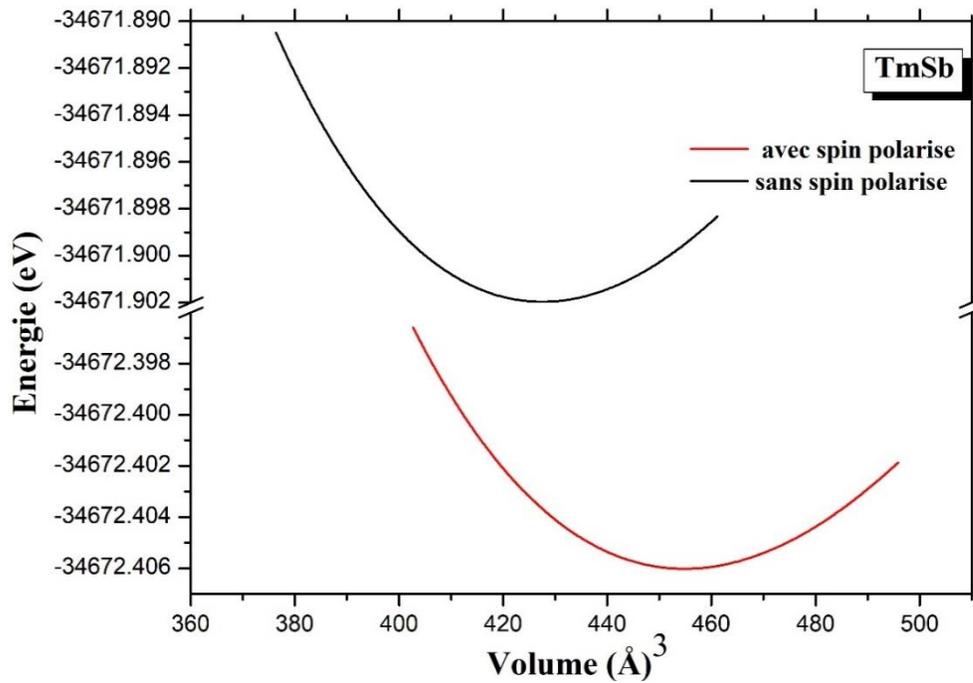


Figure IV. 5 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de TmSb dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

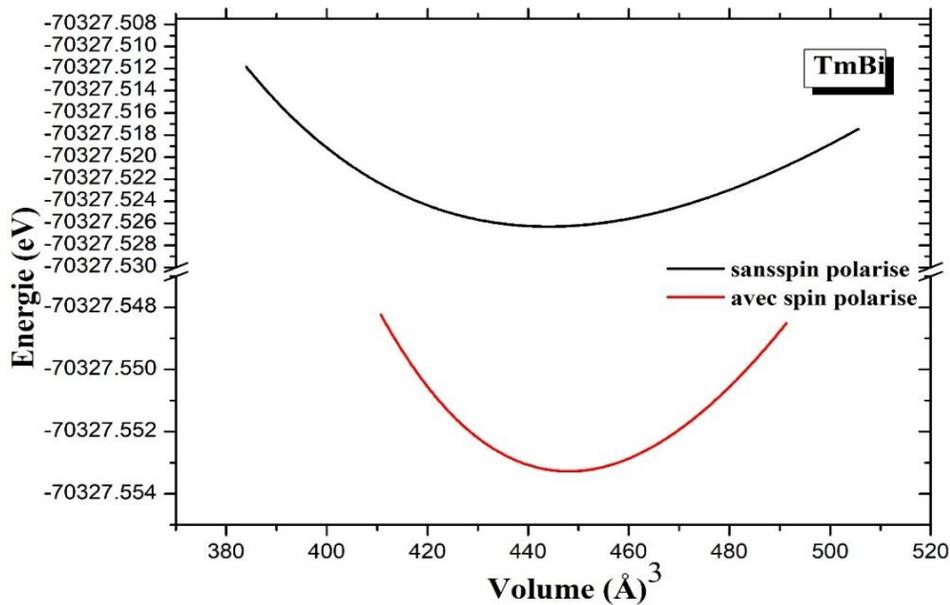


Figure IV. 6 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de TmBi dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

Pour confirmer nos résultats, on a calculé la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique des composants TmX (X=N, P, As, Sb et Bi) dans la structure NaCl et en utilisant l'approximation GGA. Et les résultats sont donnés dans le Tableau (IV. 2).

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

	TmN	TmP	TmAs	TmSb	TmBi
$\Delta E_{FM-AFM}(eV)$	- 2.881 %	-2.887%	-2.691%	- 2.693%	- 2.697%

Pour des paramètres du réseau différent du TmX, la différence d'énergie $\Delta E_{FM-AFM}(eV)$ est trop faible ≈ -2.88 % eV pour TmN et TmP, et ≈ -2.69 meV pour TmAs, TmSb et TmBi. La variation ΔE diminue en valeur absolue avec l'augmentation du nombre atomique Z_x . On conclue aussi du Tableau (IV. 2) que l'état le plus favorisé des TmX est l'état FM pour tous les cinq composants. Malheureusement, il n'existe aucune donnée expérimentale ni théorique pour faire une comparaison et confirmer notre résultat.

IV.3.2 Etude de La stabilité de phase :

La stabilité structurale des composants TmX (X = P, As, S et Se) a été examinée en calculant l'énergie totale en fonction du volume dans les deux formes B1 et B2, en utilisant l'approximation GGA. Les résultats sont dessinés dans les figures (IV.7, IV.8, IV.9, IV.10 et IV.11) respectivement.

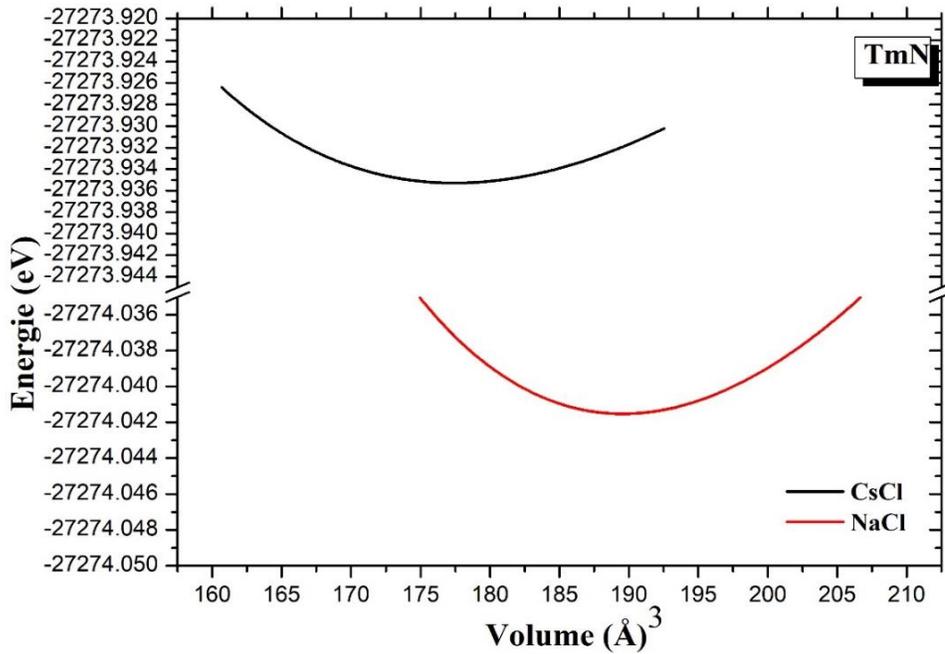


Figure IV. 7 La variation de l'énergie en fonction de volume du TmN dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).

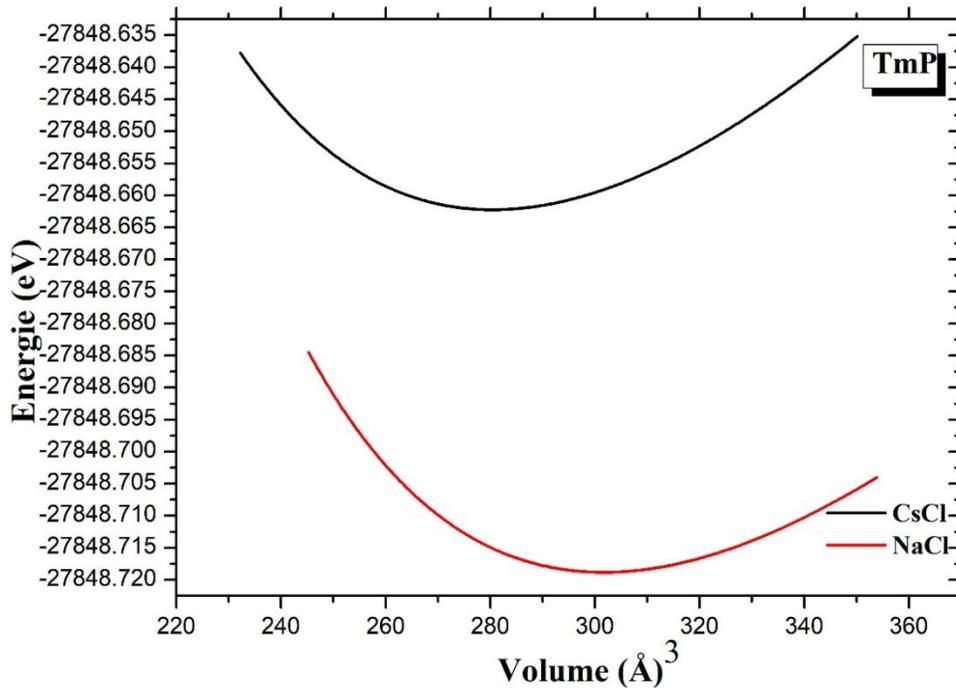


Figure IV. 8 La variation de l'énergie en fonction de volume du TmP dans la structure B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).

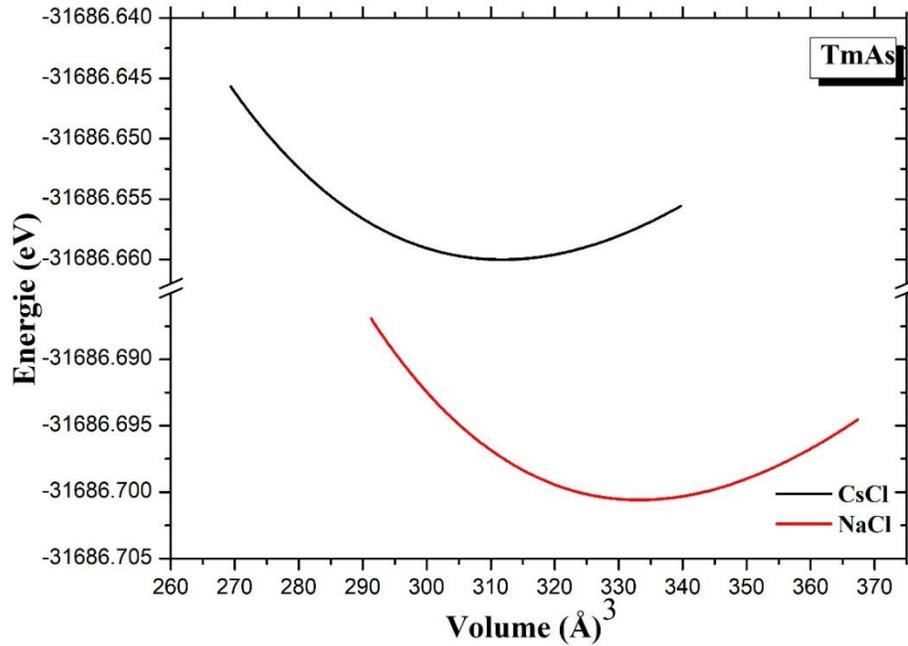


Figure IV. 9 La variation de l'énergie en fonction de volume du TmAs dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).

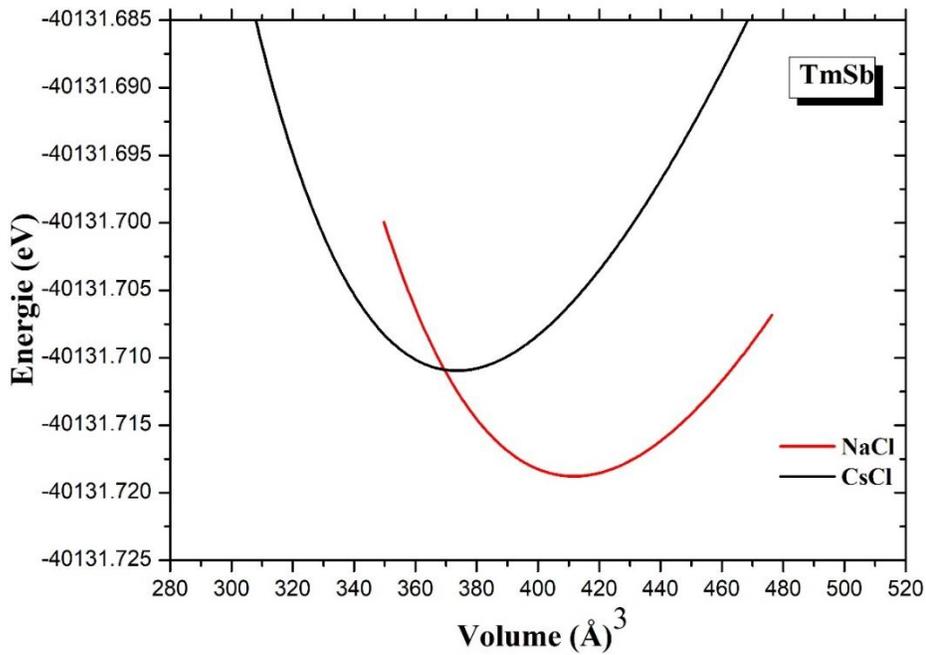


Figure IV. 10 La variation de l'énergie en fonction de volume du TmSb dans la structure B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).

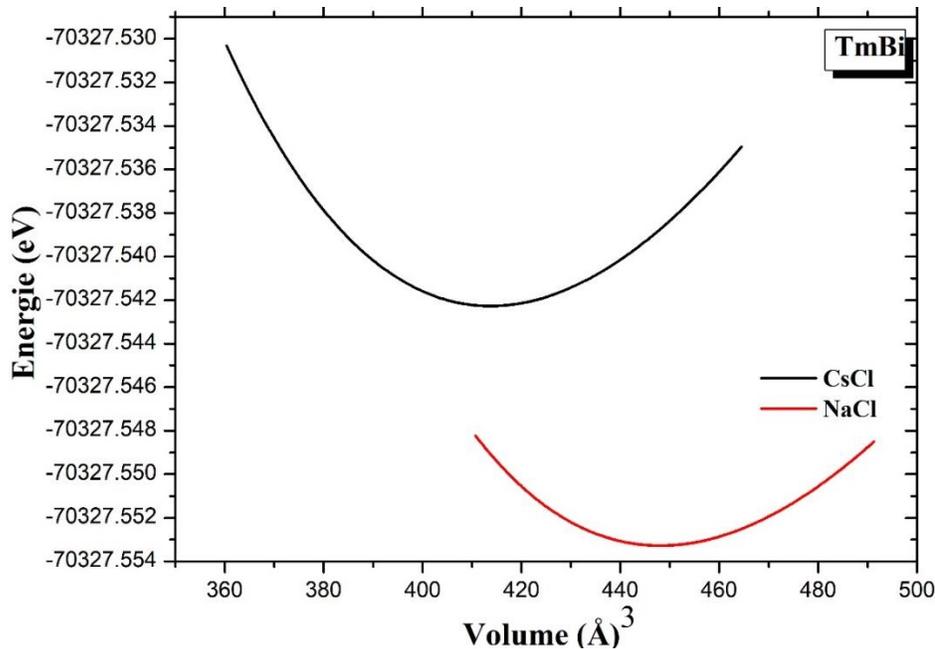


Figure IV. 11 La variation de l'énergie en fonction de volume du TmBi dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).

On déduit des cinq Figures (IV.7, IV.8, IV.9, IV.10 et IV.11) que l'énergie totale est la plus faible dans la phase B1 par rapport à celle en phase B2 et donc les composants TmX se stabilise dans la phase B1 dans les condition ambiantes, ce qui est on bon accord avec la literature. Les volumes dans la forme NaCl était estimés à 28.09 \AA^3 , 44.71 \AA^3 , 49.38 \AA^3 , 61.01 \AA^3 et 66.39 \AA^3 pour TmN, TmP, TmAs, TmSb et TmBi respectivement. Alors que dans la forme CsCl, ils était estimés à 26.29 \AA^3 , 41.56 \AA^3 , 46.21 \AA^3 , 55.36 \AA^3 et 61.32 \AA^3 . On remarque que dans les deux forme le volume augmente avec l'augmentation du nombre atomique Z_X .

Les valeurs calculées de tous les paramètres « paramètres de réseau d'équilibre $a(\text{Å})$, le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') » dans les phases B1 et B2 des composés TmX sont présentées dans les Tableaux (IV.3 et IV.4) et comparées aux résultats disponibles [7-10, 47-50].

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

	La phase			a (Å)	B (GPa)	B'
TmN	B1	Nos calculs	SP	4.83	145.022	4.703
			NSP	4.812	144.724	4.453
		Théo	[7]	4.62	213	-
			[51]	4.80	-	-
			[47]	4.815	192.5	4.9
	Exp	[49]	4.809	-	-	
	B2	Nos calculs	SP	2.973	135.644	4,78
			NSP	2.963	131.120	[47]3.370
		Théo	[7]	2,83	244	-
			[47]	2.935	232.1	4.1
TmP	B1	Nos calculs	SP	5.634	64.078	4.56
			NSP	5.618	66.353	4.0
		Théo	[9]	5.34	171.11	-
			[51]	5.56	-	-
			Exp	[49]	5.573	-
	B2	Nos calculs	SP	3.464	64.178	3.676
			NSP	3.440	65.710	3.60
		Théo	[9]	3.28	99.64	-

Tableau IV. 4 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de TmX ($X=As, Sb$ et Bi) dans les deux différentes structures $B1$ et $B2$.

	La phase			a (Å)	B (GPa)	B'
TmAs	B1	Nos calculs	SP	5.823	59.960	4.197
			NSP	5.81	58.945	4.288
		Théo	[9]	5.50	113.63	-
			[51]	5.71	-	-
	Exp	[49]	5.721	-	-	
	B2	Nos calculs	SP	3.588	59.105	3.246
			NSP	3.565	57.640	4.118
		Theo	[9]	3.39	84.25	-
TmSb	B1	Nos calculs	SP	6.265	44.250	4.29
			NSP	6.250	44.340	4.210
		Théo	[8]	6.055	57.41	4.29
			[51]	6.08	-	-
	Exp	[49]	6.083	-	-	
	B2	Nos calculs	SP	3.890	46.350	4.40
			NSP	3.811	46.440	4.304
		Théo	[8]	4.61	59.00	3.97
TmBi	B1	Nos calculs	SP	6.428	40.04	4.89
			NSP	6.408	38.94	4.879
		Théo	[51]	6.18	-	-
			Exp	[13]	6.188	-
		[49]	8.192	-	-	
	B2	Nos calculs	SP	3.943	41.105	3.563
NSP			3.931	42.882	3.699	

Des Tableaux on peut voir que :

Le module de compressibilité B des TmX ($X=N, P, As, Sb, Bi$) diminue avec l'augmentation du nombre atomique Z_X ($Z_N < Z_P < Z_{AS} < Z_{Sb} < Z_{Bi}$), et cela pour les deux formes (NaCl et CsCl).

Contrairement au module de compressibilité, les paramètres de réseau (a) augmente avec l'augmentation de Z_X ce qui est normal puisque la variation de (B) est proportionnel au volume de la maille élémentaire (V_0) [46].

Pour TmN, TmP, TmSb et TmAs, nos résultats sont en bon accord avec le travail théorique et l'expérimental. Alors que pour TmBi, il était difficile de faire une comparaison ainsi une vérification à cause de l'absence d'information sur ces structures. Et Comme on a déjà mentionné au paravent que la vraie structure des deux structures TmBi, n'est pas définis ni expérimentalement ni théoriquement.

En comparant notre travail avec celui fait par Panwar et *al.*[7, 9], on remarque que nos paramètres de réseau a des TmX (X= N, P, As et Sb) dans les deux structures sont surestimés alors que les modules de compressibilité B sont sous-estimés. Par contre si on compare avec l'expérimental [49], nos résultats sont en très bon accord.

Après une comparaison avec le travail fait par Duan et *al.* [48], les paramètres de réseau a dans la structure B1 se concordent assez bien. Malheureusement, il n'existe aucun travail expérimental fait pour la phase B2.

Concernant le composant TmBi, il était difficile de faire une comparaison à cause de l'absence des informations sur cette structure dans la phase B2. Par contre pour la phase B1, il y a le travail théorique fait par Duan et *al.* [48] et le travail expérimental fait par Vogt et *al.* [49] qui étaient comparable avec nos résultats.

IV.4 Transformation structurales à des pressions différentes :

IV.4.1 Rappel sur les propriétés thermodynamiques :

L'enthalpie est une mesure de l'énergie totale d'un système. Elle est exprimée en joules (J) ou en kilojoules (kJ).

L'enthalpie est indiquée par le symbole H et c'est une fonction d'état définie par la relation :

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

Avec :

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

P : La pression du système.

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

La variation d'enthalpie (ΔH) correspond à l'énergie absorbée ou dégagée lors d'une réaction à une pression et une température constante. Cette énergie porte également le nom de « chaleur de réaction ». Et elle est calculée par la différence entre l'enthalpie des produits et celle des réactifs, ce qui s'interprète par la formule suivante :

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

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

En appliquant des pressions différentes sur les matériaux, ces derniers subissent une transition de phase structurale et cela est due au changement soudain dans l'arrangement des atomes. Les atomes changent de position et elles sont réarrangés dans de nouvelles positions conduisant à une nouvelle structure. Cette pression varie d'un matériau à un autre. La transition de phase se produit lorsque les courbes des phases B1 et B2 se croisent.

Dans ce travail, nous avons calculé le changement d'enthalpie des composés TmX dans les deux formes NaCl et CsCl en fonction de la pression. La variation ΔH était optimisée en utilisant l'approximation GGA. Les transitions de phase de B1 à B2 sont représentées dans les figures (IV.12, IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16) pour TmN, TmP, TmAs, TmSb et TmBi, respectivement. Et aussi les résultats sont regroupés dans le Tableau (IV.5).

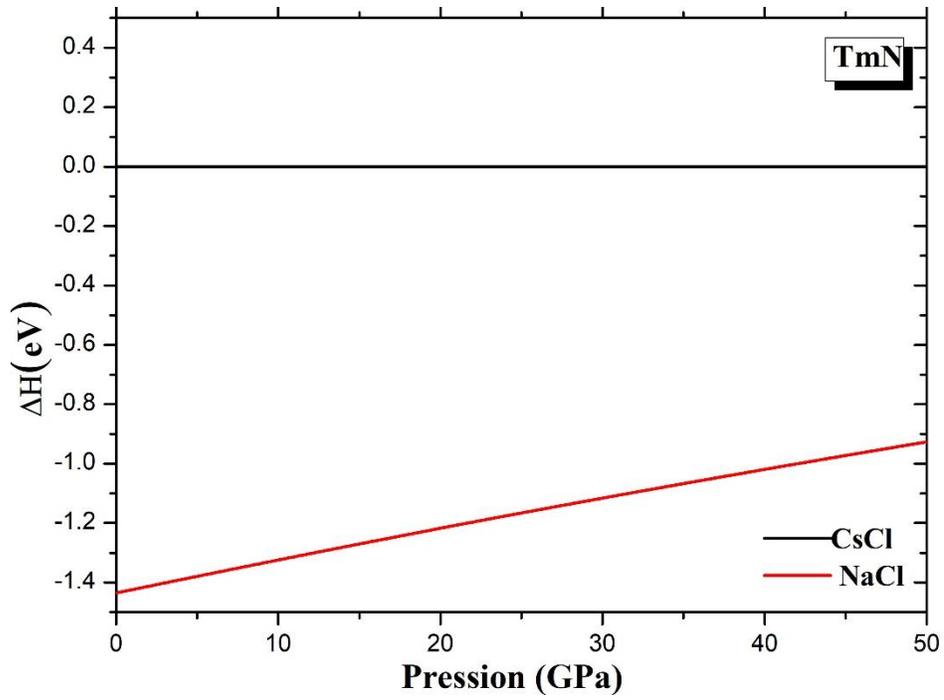


Figure IV. 12 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du TmN dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

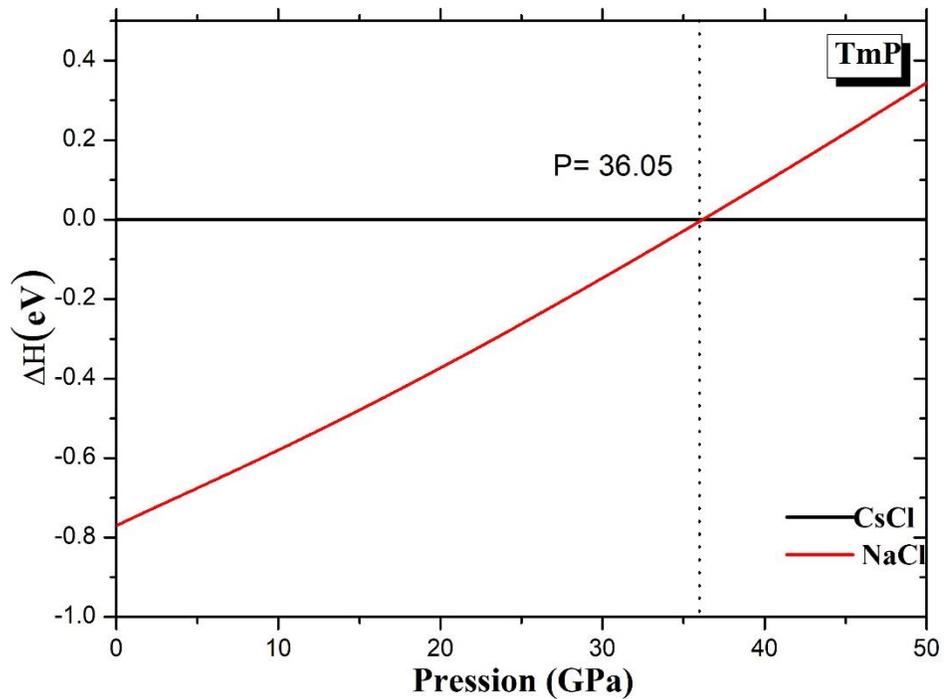


Figure IV. 13 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du TmP dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

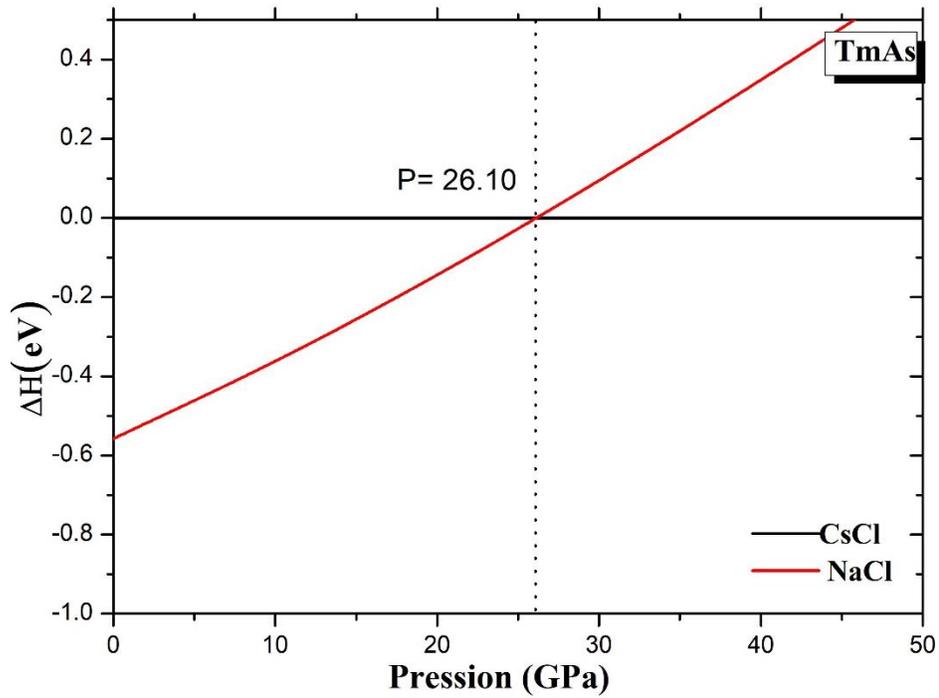


Figure IV. 14 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du TmAs dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

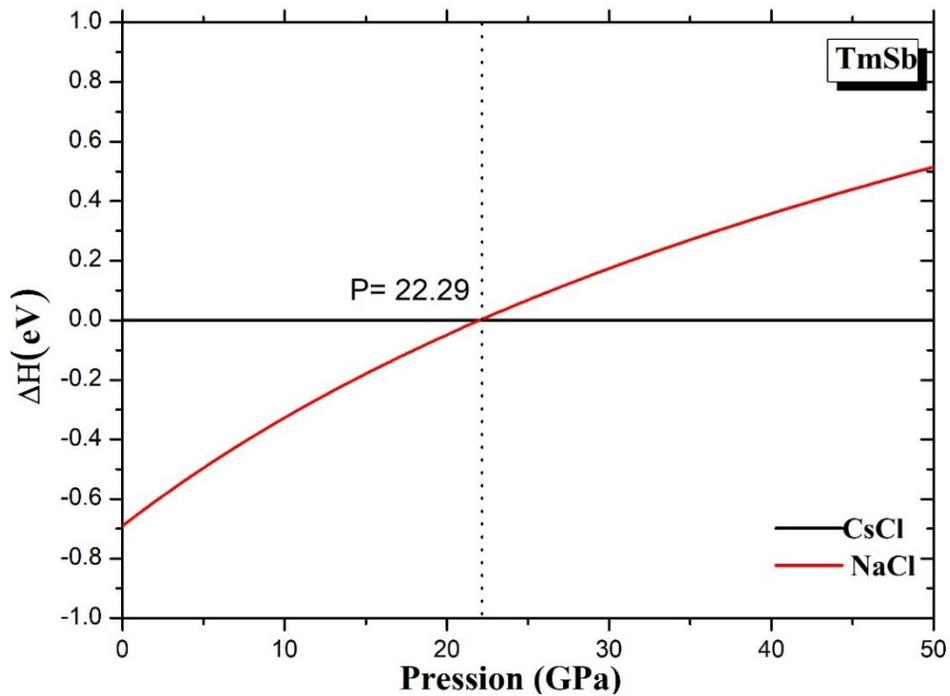


Figure IV. 15 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du TmSb dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

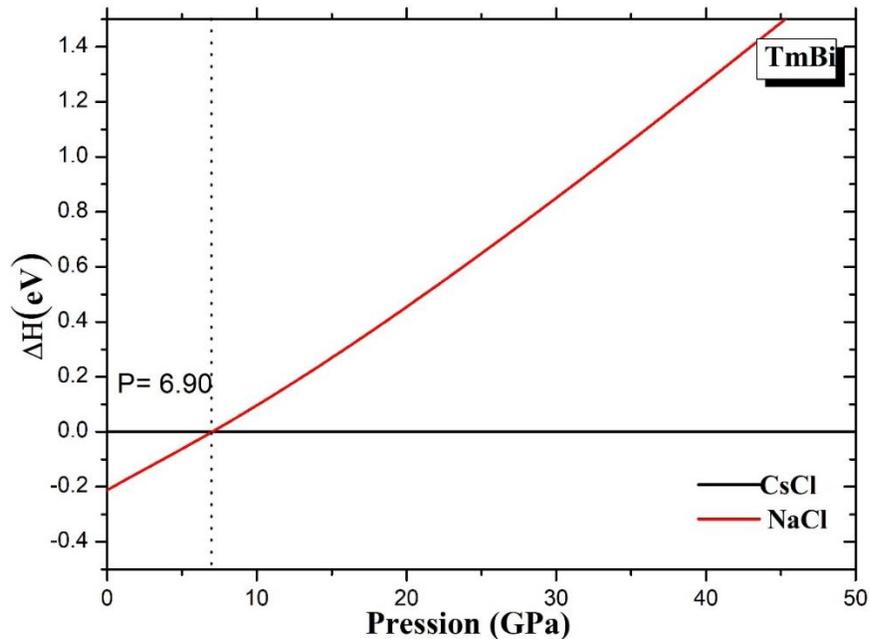


Figure IV. 16 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du TmBi dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

On observe de la figure IV.12 qui correspond à la structure TmN que la transition de phase de la structure NaCl vers CsCl se fait à une pression supérieure à 50 GPa, normalement il a fallu augmenter l'intervalle de pression pour avoir une meilleure précision. Comparant avec le travail fait par Panwar et *al.* [7] qui ont trouvés une valeur de 68 GPa, on peut dire que nos résultats sont en bon accord. (Voir le Tableau IV.5)

Des figures (IV.13, IV.14 et IV.15), il est visible que TmP, TmAs et TmSb se transigent de la forme NaCl vers CsCl à des pressions égales à 36.05 GPa, 26.10 GPa et 22.29 GPa respectivement. (Voir Tableau IV.5). Après une comparaison avec les données théorique [9, 10] et les données expérimental [50], nos résultats sont presque similaire.

La figure (IV.16) qui représente la transition de phase de TmBi, montre que la transition se fait à une basse pression de valeur 6.90 GPa. Ce résultat conduit à une supposition que le TmBi peut exister dans les deux phases B1 et B2, malgré que cela n'était démontré

expérimentalement. Due à l'absence des données théoriques et expérimentales, aucune comparaison n'était faite.

On remarque aussi que la pression de transition diminue avec l'augmentation du nombre atome Z_x , c.à.d. qu'avec l'augmentation de la taille de l'atome la pression diminue.

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

		TmN	TmP	TmAs	TmSb	TmBi
PT(GPa)	Nos calculs	Plus que 50	36.05	26.10	22.29	6.90
	Théo	68.0 [7]	40.0 [9]	31.0 [9]	21.74 [8] 29.80 [10]	-
	Exp	-	-	-	22 [50]	-

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

IV.5.1. Rappel de magnétisme :

Le moment magnétique est une grandeur vectorielle qui permet de caractériser l'intensité d'une source magnétique. Cette source peut être un courant électrique, ou bien un objet aimanté.

Dans la nature les électrons sont soumis à deux mouvements : une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital \vec{l} et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin \vec{s} . Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux (\vec{L}) ou de spins (\vec{S}) non nuls. Les propriétés magnétiques des composés

résultent des interactions agissant sur les moments (\vec{L}) et (\vec{S}) associés à chaque atome magnétique.

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

Le moment magnétique totale est donné par :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S}$$

Avec :

\vec{m}_0 : le moment magnétique orbitalaire.

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

μ_B : le magnéton de Bohr.

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

Les valeurs du moment magnétique total et locale des atomes Tm et X calculé par l'approximation GGA des composés TmN, TmP, TmAs, TmSb et TmBi pour la phase cristalline NaCl sont regroupées dans le Tableau IV.6.

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

Les composée	Méthodes	m_0 (Tm) (μ /atome)	m_0 (X) (μ /atome)	m_0 totale (μ 0/atome)
TmN	Nos calculs	1.752	0.134	1.941
	GGA-PBE [47]	-	-	1.94
TmP	Nos calculs	1.594	0.967	1.745
TmAs	Nos calculs	1.544	0.078	1.690
TmSb	Nos calculs	1.503	0.062	1.688
TmBi	Nos calculs	-0.002	-0.0003	-0.005

D'après le Tableau (IV.6) on remarque que le moment magnétique total des TmX ($X=N, P, As$ et Sb) est égal à $\approx 2 \mu B$. Alors que pour TmBi le moment est $\approx 0 \mu B$ ce qui est un comportement différent par rapport ou autre quatre TmX..

Après une comparaison avec le travail de Murugan et *al.* [47] fait sur TmN, on remarque que nos résultats sont les même. Donc nos résultats sont on bon accord. Pour les autres TmX, il n'existe aucune valeur théorique et expérimental pour faire la comparaison. Donc on peut dire que nous avons obtenu de nouveaux résultats.

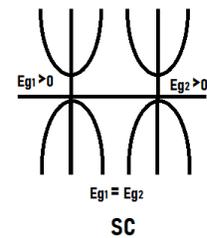
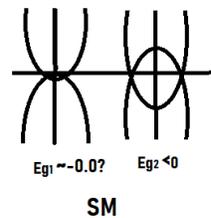
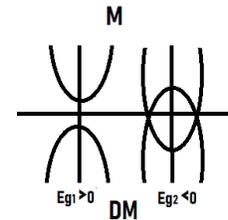
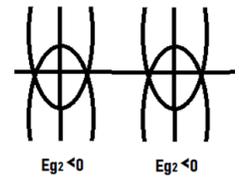
On constate aussi du Tableau (IV.6) que la contribution de l'atome Tm est beaucoup plus grande que celle de l'atome X au niveau de fermi donc on conclut que l'atome X n'a aucun effet sur le moment magnétique total.

Il est aussi visible du tableau que le moment magnétique des TmX ($X=N, P, As, Sb$ et Bi) diminue avec augmentation des nombres atomiques Z_x .

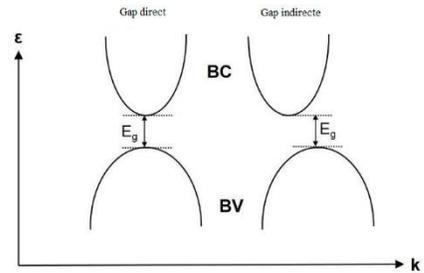
IV.6 Les Propriétés électronique des TmX ($X=N, P, As, Sb$ et Bi) :

Pour une compréhension exacte des propriétés électriques nous avons calculer les structures de bandes et la densité d'état pour le spin Up et Dn des composé TmX ($X=P, N, As, Sb, Bi$), le long de la ligne de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA, et pour vérifier si ces composé TmX ont un caractère métallique, semi métallique, semi métal ou semi-conducteur.

- ❖ **Les métaux** : sont des conducteurs ou leurs bandes de valence et de conduction se chevauche, donc pas de bande interdite.
- ❖ **Les demi-métaux** : contrairement aux métaux les demi-métaux ont un comportement métallique dans une direction de spin et un comportement isolant dans l'autre direction de spin.
- ❖ **Les semi-métaux** : par contre les semi-métaux sont des métaux ou les états d'énergie inférieure de la bande de conduction recouvre faiblement les états supérieurs de la bande valence dans une direction de spin et un comportement métallique dans l'autre direction de spin.
- ❖ **Les semi-conducteurs et les isolant** : pour les semi-conducteurs et les isolants les bandes de valence et de conduction sont séparée par la bande interdite ou sa largeur est appelé Gap. Le gap est plus large pour les isolants $> 6 eV$ que pour les semi-conducteurs environ $4eV$.



- ✚ Gap direct : si les maximums de la bande de valence et le minimum de la bande conduction au même vecteur d'onde K on dit qu'il y a gap directe.
- ✚ Gap indirecte : si les maximums de la bande de valence et le minimum de la bande conduction ne sont pas en même alignement du vecteur d'onde K on dit qu'il y a gap indirect.



Dans cette partie nous avons calculer les structures de bande de chaque composé TmX ($X=N, P, As, Sb, Bi$) en utilisant les approximation GGA et mBJ-GGA.

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

Dans cette partie, nous avons calculé les structures de bandes des composés TmX ($X=N, Sb, Bi, P, As$ et Bi) dans leur phase la plus stable NaCl et en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA. Les résultats sont illustrés dans les figures IV.17-IV.21. Et nos valeurs des gaps ainsi celles théoriques sont reportées dans le Tableau (IV.7).

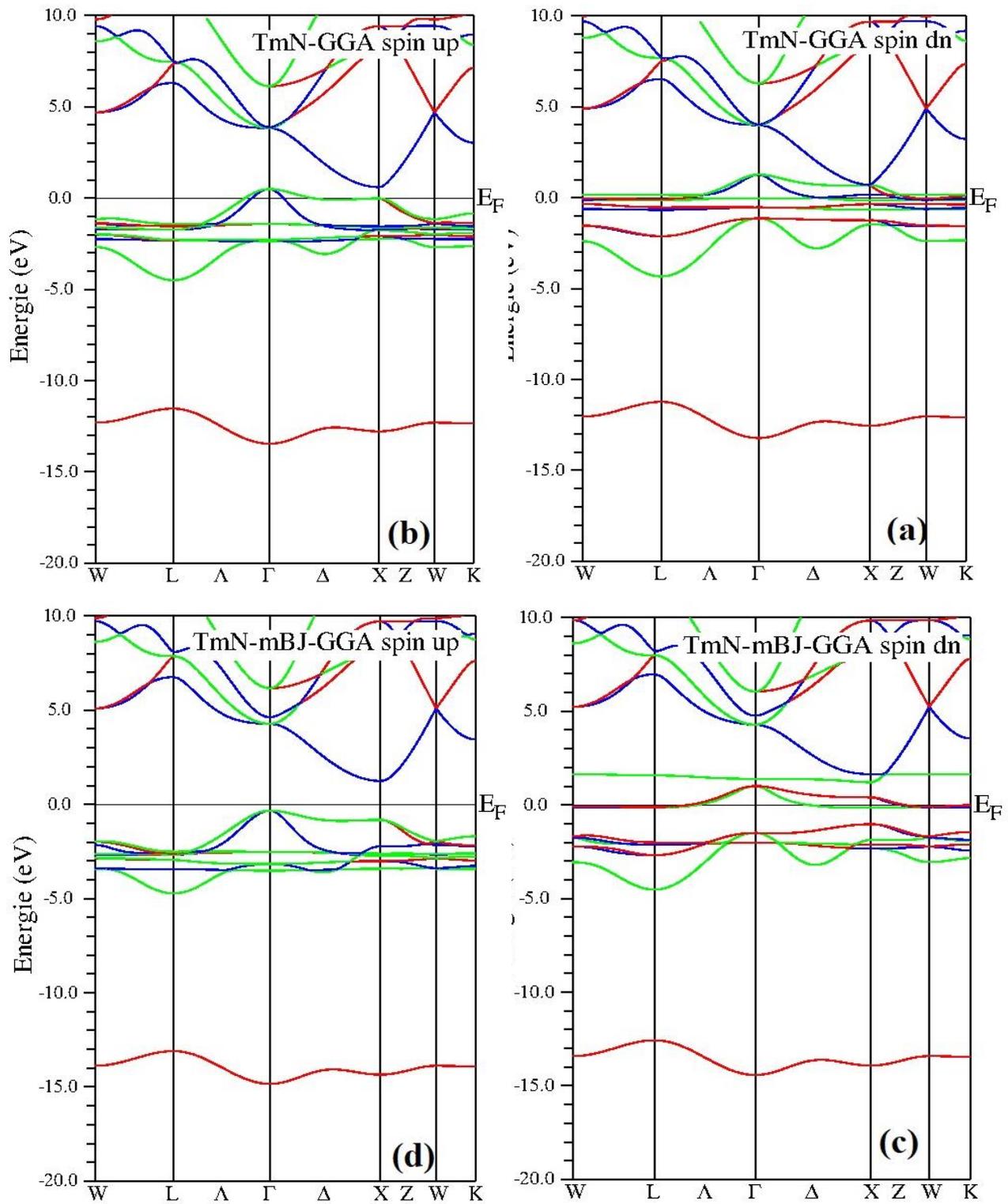


Figure IV. 17 Les Structure de bande de TmN dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up.

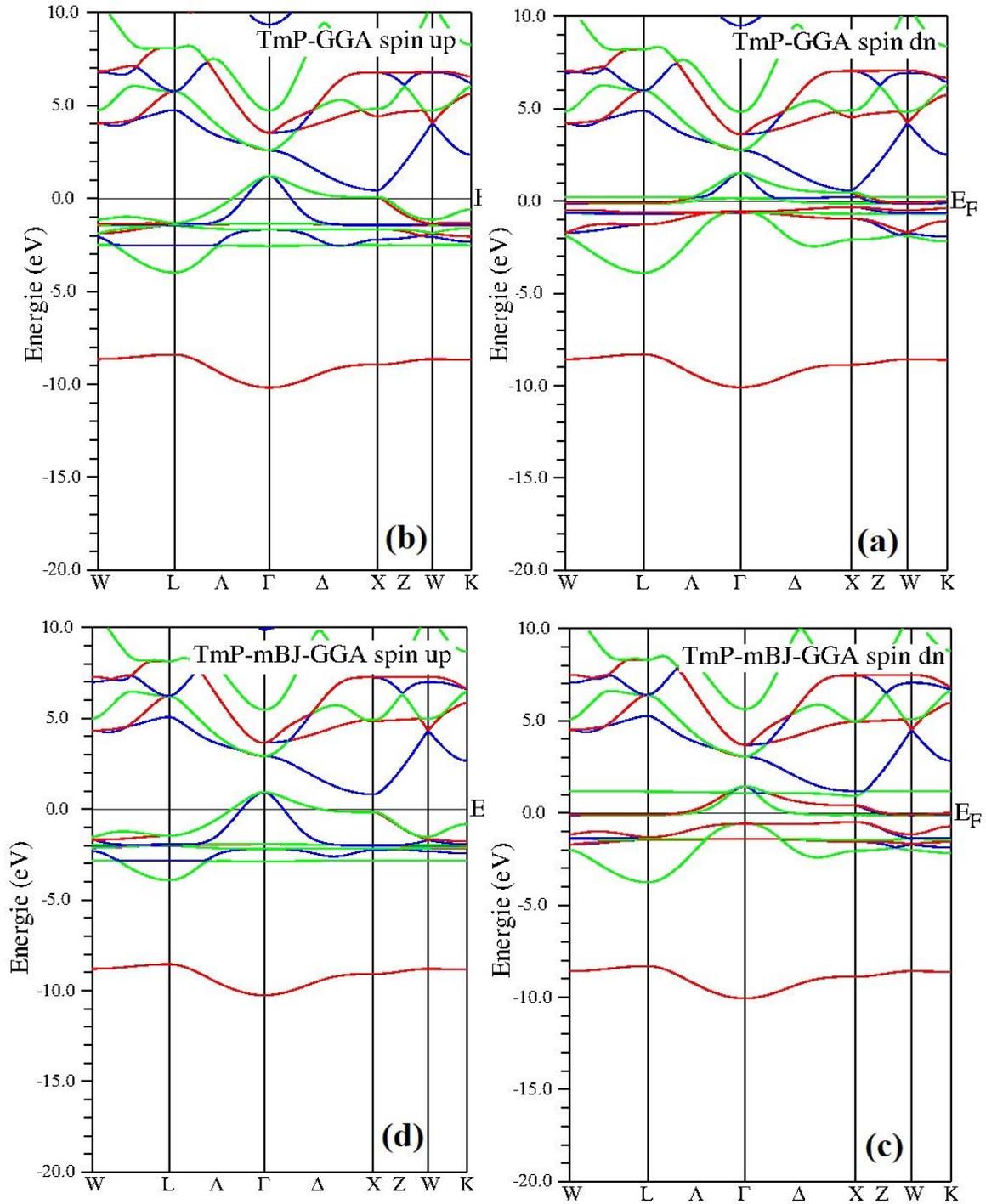


Figure IV. 18 Les Structure de bande de TmP dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

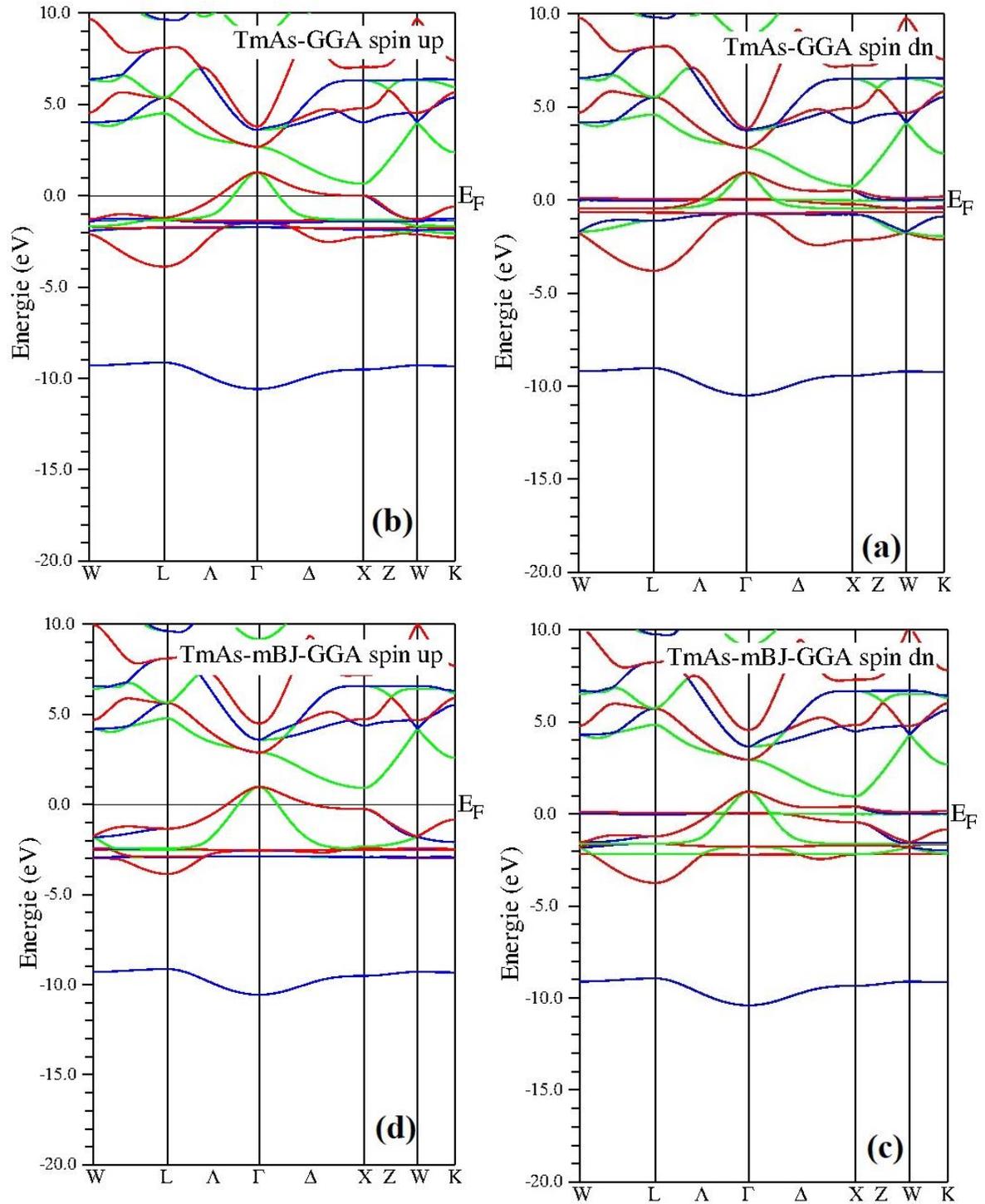


Figure IV. 19 Les Structure de bande de TmAs dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

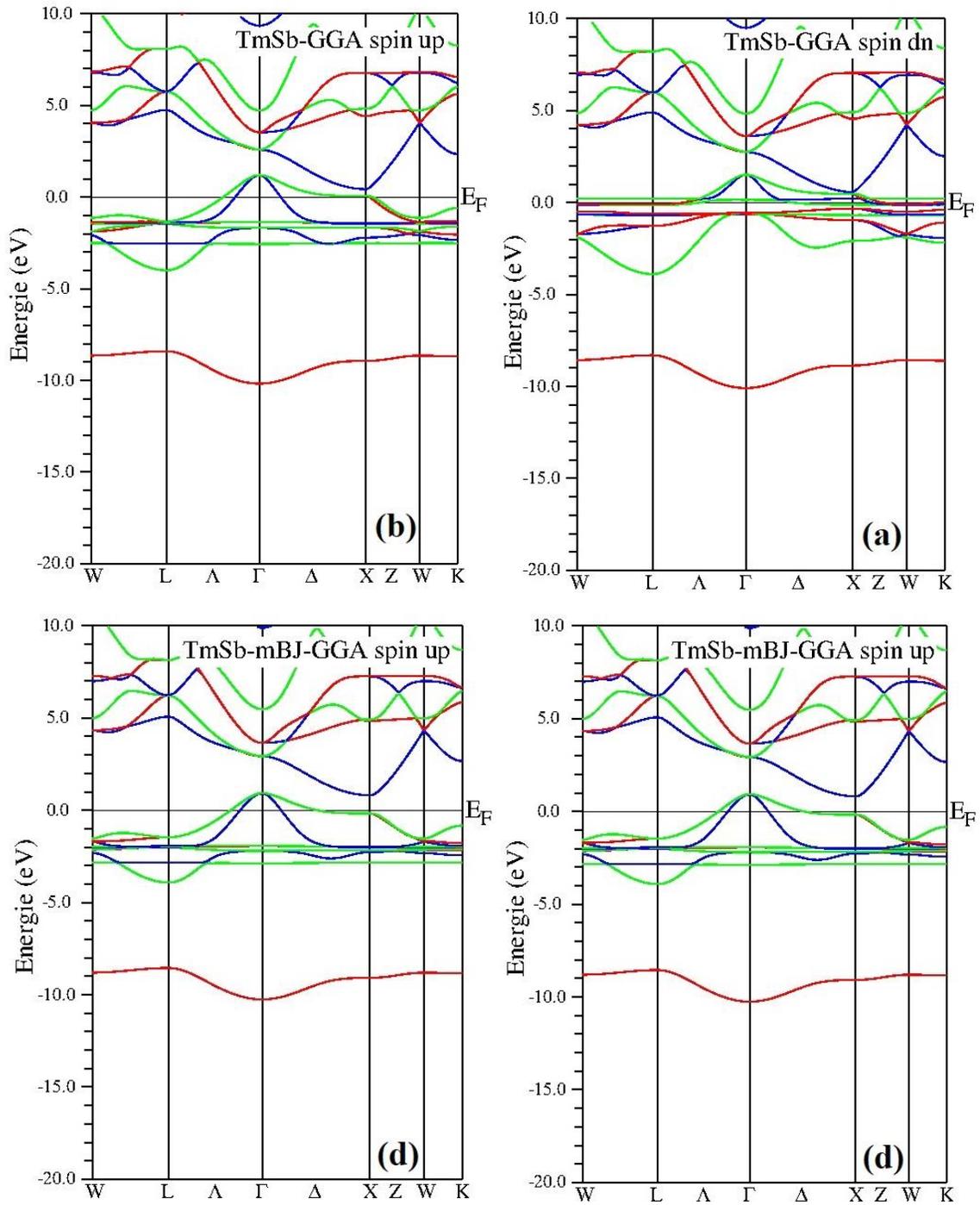


Figure IV. 20 Les Structure de bande de EuSb dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

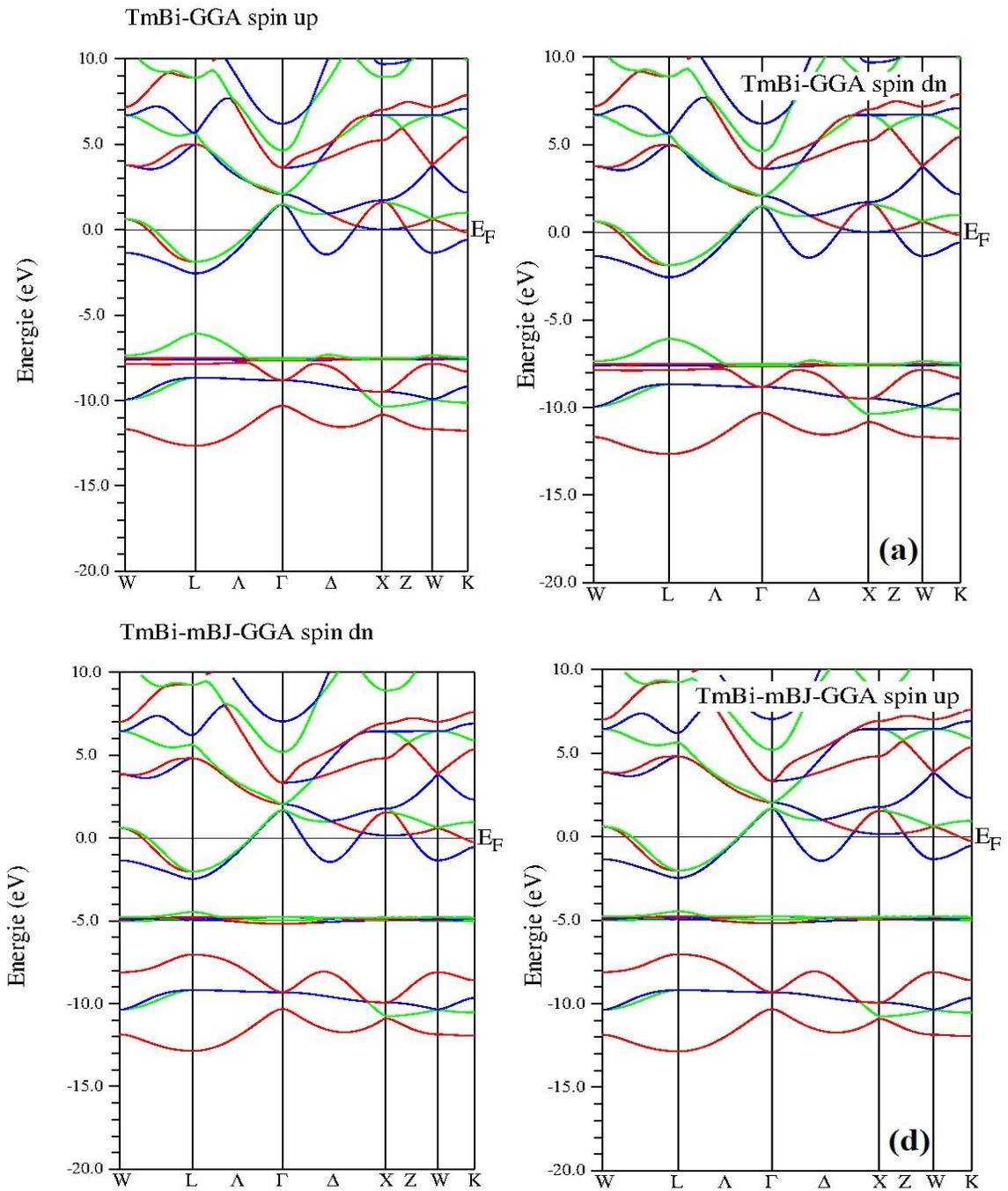


Figure IV. 21 Les Structure de bande de EuBi dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

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

		Méthode	Eg down (eV)	Eg up (eV)	Caractère
TmN		GGA	-	0.01	PDM
	Nos calcul	mBJ-GGA	-	1.6	DM
	[7]	TB-LMTO	-	-	M
	[11]	GGA-PBE	-	-	M
	[48]	GW	1.1	1.1	SC
TmP		GGA	-	-0.6	M
	Nos calcul	mBJ-GGA	-	-0.01	SM
	[9]	TBLMTO	-	-	M
TmAs		GGA	-	-0.7	M
	Nos calcul	mBJ-GGA	-	0.05	PDM
	[9]	TBLMTO	-	-	M
	[48]	GW	1.18	1.18	SC
TmSb		GGA	-	0.05	PDM
	Nos calcul	mBJ-GGA	-	1.5	DM
	[8]	LSDA+U	-	3.1	DM
TmBi		GGA	-	-	M
	Nos calcul	mBJ-GGA	-	-	M

D'après les figures (IV.17, IV.18, IV.19, IV.20 et IV.21), et le Tableau (IV.7) on constat que :

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

❖ La valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction sont situées au point Γ et X respectivement. Donc les TmX représentent un gap indirect Γ -X dans la direction de spin-up, alors que tous les TmX représente un caractère métallique suivant la direction de spin-dn .

❖ En utilisant l'approximation GGA, TmN et TmSb était trouvé presque demi-métal avec des gaps indirects de $E_g^{\Gamma-X} = 0.01$ et $eVE_g^{\Gamma-X} = 0.05$ eV respectivement. Ce résultat était modifier avec l'utilisation de l'approximation mBJ-GGA, et les deux composants (TmN, TmSb) était trouver demi-métal avec des gaps $E_g^{\Gamma-X} = 1.6$ eV et $E_g^{\Gamma-X} = 1.5$ eV respectivement. Après une comparaison avec les données disponibles en remarque que nos résultats sont carrément différents, sauf pour le travail fait par gupta qui a trouvé TmSb a un caractère demi-métallique ce qui ressemble à notre travail.

❖ Le TmP était trouvé métal avec l'utilisation de la GGA, ce qui est on bon accord avec le travail de Panwar et *al.* Tandis que par l'approximation mBJ-GGA, le TmP était trouvé semi-métal avec un gap de $E_g^{\Gamma-X} = -0.01$ eV.

❖ Avec l'utilisation de l'approximation GGA TmAs était trouvé métal ce qui en bon accord avec le travail de Panwar. Alors que par l'utilisation de mBJ-GGA ce composant était trouvé presque demi-métal avec un gap de $E_g^{\Gamma-X} = 0.05$ eV.

❖ Les résultats obtenus pour le TmBi sont différents des autre TmX. D'après la figure IV.21, qui contient des structures de bandes dn et up calculé par les deux approximations GGA et mBJ-GGA, on remarque que les structures de bande sont les mêmes et donc le TmBi ne représente pas un caractère magnétique et qu'il est un métal à cause de l'absence du gap.

Conclusion

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques des composés TmX ($X= P, N, As, Sb, \text{ et } Bi$).

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT), nous avons mené nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW). Les effets d'échanges et de corrélation quant à eux sont traités en premier lieu dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et (mBJ-GGA).

Ce travail a été divisé en deux parties. La première partie consiste à déterminer les propriétés structurales TmX en utilisant plusieurs approximations dans les deux structures (NaCl et CsCl) pour les cinq composés. Pour la deuxième partie, c'est la détermination des propriétés électroniques des TmX ($X=N, P, As, Sb, Bi$) dans la forme NaCl en utilisant deux approximations GGA-PBEsol et mBJ GGA-PBEsol.

Nous rapportons les propriétés électroniques et magnétiques dans la phase NaCl et CsCl des TmX .

Nos calculs ont été effectués par la méthode FP-L/APW+lo polarisée en spin dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code Wien2k.

L'énergie d'échange-corrélation d'électrons est décrite par approximation du gradient généralisé approximation (GGA) avec le schéma le plus populaire de Perdew, Brouke et Ernzerhof (PBE).

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à étudier la stabilité magnétique et structurale des composés $TmN, TmP, TmAs, TmSb$ et $TmBi$ ainsi la transition des phases NaCl et CsCl. On a déterminé les paramètres des réseaux, les modules des compressibilités, et sa dérivée des TmX dans leurs phases magnétiques.

Conclusion

Pour les propriétés magnétiques structurales en a trouvé que :

- La structure la plus stable dans toutes les composées EuX (X=N, P, As et Sb) est la phase B1(NaCl) par contre pour la structure EuBi est plus stable dans la phase B2 CsCl.
- Nos calculs sont en bon accord avec les études expérimentales et théoriques. Ce qui reflète que l'approximation GGA-PBEsol donne des valeurs de paramètres d'équilibre plus ou moins proches à l'expérimentale pour les cinq composés.
- Les modules de compressibilité prouvent que EuN est le moins compressible tandis que EuBi est le plus compressible.
- Le changement de structure de NaCl vers CsCl était observé à une pression de transition égales à 28.7 GPa, 17.85 GPa, 13.06 GPa et 4.5 GPa pour les structures EuN, EuP, EuAs, et EuSb respectivement. La structure EuBi existe en premier dans la structure CsCl puis elle transite à la phase NaCl et elle revient à la forme CsCl sous pression 46.78 GPa.
- Le moment magnétique était trouvé $\approx 6 \mu_B$ ce qui est en bon accord avec les données théoriques.

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 des matériaux TmX (X =N, P, As, Sb et Bi) dans la phase NaCl. Les résultats obtenus étaient les suivants :

- Les valeurs de gap calculés par la méthode GGA sont trouvées sous estimées par rapport à les valeurs calculées par la mBJ-GGA donc on dit que les valeurs de gap étaient modifiées. Et c'est tout à fait normal car la mBJ-GGA corrige la valeur du gap.
- Nos calculs des états spin-down et en utilisant la GGA et mBJ-GGA ont montré que tous les matériaux TmX présentent un caractère métallique.

Conclusion

- ✦ En utilisant l'approximation GGA, TmN et TmSb était trouvé presque demi-métal avec des gaps indirects de $E_g^{\Gamma-X} = 0.01$ et $eV E_g^{\Gamma-X} = 0.05$ eV respectivement. Ce résultat était modifier avec l'utilisation de l'approximation mBJ-GGA, et les deux composants (TmN, TmSb) était trouver demi-métal avec des gaps $E_g^{\Gamma-X} = 1.6$ eV et $E_g^{\Gamma-X} = 1.5$ eV respectivement. Après une comparaison avec les données disponibles en remarque que nos résultats sont carrément différents, sauf pour le travail fait par gupta qui a trouvé TmSb a un caractère demi-métallique ce qui ressemble à notre travail.
- ✦ Le TmP était trouvé métal avec l'utilisation de la GGA, ce qui est on bon accord avec le travail de Panwar et *al* . Tandis que par l'approximation mBJ-GGA, le TmP était trouvé semi-métal avec un gap de $E_g^{\Gamma-X} = -0.01$ eV.
- ✦ Avec l'utilisation de l'approximation GGA TmAs était trouvé métal et par l'utilisation de mBJ-GGA était trouvé presque demi-métal avec un gap de $E_g^{\Gamma-X} = 0.05$ eV.
- ✦ Le TmBi ne représente pas un caractère magnétique et il était trouvée un métal avec l'utilisation des deux approximations.

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.

Reference

1. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Density functional theory (DFT)*. Phys. Rev, 1964. **136**: p. B864.
2. Aerts, C., et al., *The Spintronic Properties of Rare Earth Nitrides*. arXiv preprint cond-mat/0308354, 2003.
3. Bonnelle, C. and N. Spector, *Electron Distributions and Physicochemical Properties*, in *Rare-Earths and Actinides in High Energy Spectroscopy* 2015, Springer. p. 79-157.
4. Didchenko, R. and F. Gortsema, *Some electric and magnetic properties of rare earth monosulfides and nitrides*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963. **24**(7): p. 863-870.
5. Evans, C.H., *Episodes from the history of the rare earth elements*. Vol. 15. 2012: Springer Science & Business Media.
6. Hulliger, F., *Rare earth pnictides*. Handbook on the physics and chemistry of rare earths, 1979. **4**: p. 153-236.
7. Panwar, Y.S., M. Aynyas, and S. Sanyal, *Pressure Induced Structural and Electronic Properties of Thulium Nitride*. Advanced Materials Research, 2014. **1047**: p. 147-150.
8. Gupta, D.C. and S.K. Singh, *Structural phase transition, elastic and electronic properties of TmSb and YbSb: A LSDA+ U study under pressure*. Journal of alloys and compounds, 2012. **515**: p. 26-31.
9. Panwar, Y.S., et al., *Structural and Electronic Properties of Thulium Compounds*. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2017. **28**: p. 59-64.
10. Soni, H.R., et al., *A first principles calculations of structural, electronic, magnetic and dynamical properties of mononitrides FeN and CoN*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **522**(0): p. 106-113.
11. Murugan, A., et al. *A first principles study of structural, electronic mechanical and magnetic properties of rare earth nitride: TmN*. in *AIP Conference Proceedings*. 2016. AIP Publishing LLC.

Reference

12. Gadolin, J., *Undersökning af en svart tung stenart ifrån Ytterby stenbrott i Roslagen*1794.
13. Berzelius, J.J., *Försök att, genom användandet af den elektrokemiska teorien och de kemiska proportionerna: grundlägga ett rent vetensk. system för mineralogien*1814.
14. G. Mosander, P.m., p. 241, Taylor & Francis., 1843.
15. Mosander, C.G., XXX. *On the new metals, lanthanum and didymium, which are associated with cerium; and on erbium and terbium, new metals associated with yttria*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1843. **23**(152): p. 241-254.
16. Mosander, C.G., *Untersuchung des sogenannten Eisen-Hammerschlags*. Annalen der Physik, 1826. **82**(1): p. 35-42.
17. de Boisbaudran, H.L., *Education de la mémoire pittoresque, application aux arts du dessin*1862: Bance.
18. De Boisbaudran, H.L., *The Training of the Memory in Art and the Education of the Artist*1914: Macmillan and Company, limited.
19. de Boisbaudran, H.L., *Coup d'oeil sur l'enseignement des Beaux-Arts*1872: A. Morel.
20. de Boisbaudran, F.L., *Spectres lumineux: spectres prismatiques et en longueurs d'ondes destinés aux recherches de chimie minérale*1874: Gauthier-Villars.
21. de Boisbaudran, L., *On the chemical and spectroscopic characters of a new metal (gallium)*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1875. **50**(332): p. 414-416.
22. Weidinger, I., *Carl Auer von Welsbach als Patentinhaber*. Vol. 62. 2011: Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften.
23. Wisniak, J., *EUGÈNE ANATOLE DEMARÇAY*. Revista CENIC Ciencias Químicas, 2021. **52**(2): p. 089-104.
24. Claro-Gomes, J.M., *Georges Urbain (1872-1938): chimie et philosophie*, 2003, Paris 10.
25. Schrödinger, E., *Der energieimpulssatz der materiewellen*. Annalen der Physik, 1927. **387**(2): p. 265-272.

Reference

26. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. *Annalen der Physik*, 1927. **389**(20): p. 457-484.
27. Hartree, D.R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge Univ Press.
28. Fock, V., *Self consistent field (mit Austausch für Natrium)*. *Zeitschrift für Physik*, 1930. **62**(11-12): p. 795-805.
29. Slater, J., *Wave functions in a periodic potential*. *Physical Review*, 1937. **51**(10): p. 846.
30. Thomas, L., *Pmt. Cambridge Philos. Sot., 23 (1926) 542. E. Fermi*. *Z. Phys*, 1928. **48**: p. 73.
31. Fermi, E., *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*. *Zeitschrift für Physik*, 1928. **48**(1-2): p. 73-79.
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., *1; L. Hedin and B. Lundqvist*. *J. Phys. C*, 1971. **4**: p. 2064.
35. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Physical Review*, 1965. **140**(4A): p. A1133.
36. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Physical Review Letters*, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
37. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]*. *Physical Review Letters*, 1997. **78**(7): p. 1396-1396.
38. Perdew, J.P., et al., *Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation*. *Physical Review Letters*, 1999. **82**(12): p. 2544-2547.

Reference

39. Tran, F., P. Blaha, and K. Schwarz, *Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(19): p. 196208.
40. Singh, D.J. and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*2005: Springer.
41. Anderson, P.W., *Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction*. Physical Review, 1950. **79**(2): p. 350-356.
42. Schwarz, K. and P. Blaha, *Solid state calculations using WIEN2k*. Computational Materials Science, 2003. **28**(2): p. 259-273.
43. Perdew, J.P., et al., *Erratum: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [Phys. Rev. Lett. $\text{\textit{100}}$, 136406 (2008)]*. Physical Review Letters, 2009. **102**(3): p. 039902.
44. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(22): p. 221101.
45. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188-5192.
46. Murnaghan, F.D., *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
47. Trofast, J., *The discovery of cerium—a fascinating story*. Episodes from the history of the rare earth elements, 1996: p. 13-36.
48. Duan, C.-G., et al., *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth mononictides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(31): p. 315220.
49. Vogt, O. and K. Mattenberger, *The magnetism of localized or nearly localized 4f and 5f shells*. Journal of alloys and compounds, 1995. **223**(2): p. 226-236.
50. Shirovani, I., et al., *Pressure-induced phase transitions in lanthanide monoantimonides with a NaCl-type structure*. Physical Review B, 2001. **64**(13): p. 132101.
51. Duan, C.-G., et al., *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth mononictides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(31): p. 315220.

Reference