

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

*Une investigation du premier principe des propriétés  
du Europium pnictides  $\text{EuX}$  ( $X=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  et  $\text{Bi}$ )*

**Présenté Par :**

1) Mlle. Amara Asmaa

Devant le jury composé de :

Dr. Fekih Zakia

M.C.B UAT.B.B Présidente.

Dr. Bendahah Abla

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

Dr. Mohamedi Mohamed Walid

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

Dr. Belkadi Amina

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

*Année Universitaire 2021/2022*



*La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information.*

*Albert Einstein, Physicien*

# Dédicaces :

*Je dédie ce modeste travail À :*

*Ma chère mère, et mon cher père,*

*Qui m'ont éclairé le chemin et qui m'ont encouragé et soutenue tout au long de mes études. Aucune dédicace ne serait exprimer l'amour, le respect que j'ai toujours eu pour eux.*

*À mes chers frères: Bouziane, Abd el Hadi et Adel :*

*Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'amour et l'affection que je porte pour vous, que dieu vous protège*

*À mes chères grand-mère et mon grand père*

*Qui je souhaite une bonne santé*

*Tous mes tantes et mes oncles*

*Pour leur soutien moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.*

*Mes chères cousines et mes cousins,*

*Tous les enseignants qu'ont contribué à ma formation depuis l'école primaire jusqu'aux études universitaires.*

*À mes chers collèges*

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

*À toute ma famille Amara*

## **Remerciement :**

*Je remercie mon dieu « ALLAH » qui est toujours présent avec moi dans les milliers et dans le Pire. Et qui m'a donnée la volonté et la force, la santé pour mener à bien ce modeste travail. C'est par sa bénédiction que j'ai pu aboutir à mon but.*

*Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes ma profonde estimation à mon encadreur Dr. **Belkadi Amina** Docteur à l'université Belhadj Bouchaib qui a dirigé qui m'a fait bénéficier de ses compétences scientifiques et qui m'a proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je la remercie de m'avoir orienté pour la réalisation de ce travail.*

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

*Mes vifs remerciements vont également à Dr : **Bendahah Abla** docteur à l'université Belhadj Bouchaib pour avoir accepté d'être parties du jury.*

*Mes vifs remerciements vont également à Dr : **Mohamedi Mohamed Walid** docteur à l'université Belhadj Bouchaib pour avoir accepté d'être parties du jury.*

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

*Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce mémoire.*

# Contents

## Contents

<b>Remerciement :</b>	<b>3</b>
<b>Liste des Figures</b>	<b>8</b>
<b>Liste des Tableaux</b>	<b>10</b>
<b>Introduction générale :</b>	<b>12</b>
<b>I. Généralité sur les terres rares :</b>	<b>19</b>
<b>I.1 Les terres rares (lanthanides) :</b>	<b>19</b>
<b>I.1.1 Historique :</b>	<b>19</b>
<b>I.1.1.a Degré d'oxydation :</b>	<b>21</b>
<b>I.1.1.b Propriétés:</b>	<b>21</b>
<b>I.1.1.c L'application terre rares :</b>	<b>22</b>
<b>I.1.1. d Séparation progressive des différents éléments des terres rares et leur production:</b>	<b>22</b>
<b>I.1.1.e Réserves en éléments terres rares :</b>	<b>23</b>
<b>I.2 Propriétés de l'euporium</b>	<b>24</b>
<b>I.2.1 Historique de l'euporium et configuration électronique:</b>	<b>24</b>
<b>I.2.2 Définition :</b>	<b>25</b>
<b>I.2.3 La découverte de l'euporium :</b>	<b>26</b>
<b>I.2.4 Utilisation de Euporium :</b>	<b>26</b>
<b>I.3 Les différents comportements magnétiques de la matière :</b>	<b>27</b>
<b>I.3.1 Le matériau Ferromagnétisme:</b>	<b>27</b>
<b>I.3.2 Le matériau Paramagnétisme:</b>	<b>27</b>
<b>I.4 Structure cristalline de type EuX :( X=N, P, As, Sb, Bi) :</b>	<b>28</b>
<b>I.4.1 Euporium-Nitruire (EuN):</b>	<b>29</b>
<b>I.4.2 Euporium-Phosphure (EuP) :</b>	<b>30</b>

# Contents

I.4.3 Europium-L 'Arseniure (EuAs):	30
I.4.4 Europium- l'intimoine (EuSb):	31
I.4.5 Europium-Bismuth (EuBi):	31
<b>II. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):</b>	<b>33</b>
II.1. Introduction :	33
II.2 Equation de Schrödinger :	34
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :	36
II. 4 Approximation Hartree (des électrons libres) :	36
II.5 Approximation de Hartee-Fock :	37
II.6 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :	38
II.7 Théoriques Fondamentale de la DFT :	39
II.7. 1 Hamiltonien et densité électronique :	39
II.7. 2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	40
1 <sup>er</sup> théorème de Hohenberg et Kohn :	40
2 <sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn :	41
II.8 L'approche de Kohn et Sham:	42
II.9 La fonctionnelle d'échange-corrélation :	45
II.10 Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation :	46
II. 10.1 Approximation de la densité locale (LDA):	46
II. 10. 2 L'approximation du spin (LSDA) :	48
II. 10. 3 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	48
II. 10. 4 La méthode mBJ :	49
II. 11 Solution de l'équation de Kohn et Sham :	51
<b>III La méthode des ondes planes augmentées linéarisée</b> <b>(FPLAPW) :</b>	<b>54</b>
III.1 Introduction :	54

# Contents

<b>III.2 Les types de base des méthodes de premier principe :</b>	<b>55</b>
III.2.1 La base localisée autour d'un site atomique :	55
III.2.2 La base délocalisée :	55
III.2.3 La base mixte :	56
<b>III.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) :</b>	<b>56</b>
III.3.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :	57
III.3.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW) :	60
III.3.2.1 Principe de la méthode LAPW :	60
III.3.4 Les énergies de linéarisation ( $El$ ) :	61
III.3.5 Détermination des fonctions de base :	62
III.3.6 Les fonctions radiales non relativistes :	62
III.3.6.1 Détermination des coefficients $Almet Blm$ :	64
III.3.6.2 Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :	65
III.3.7 Développement en orbitales locales :	65
III.3.7.1 La méthode LAPW avec les orbitales locales LAPW+LO:	66
III.3.7.2 La méthode APW+lo :	67
<b>III.4 Le code WIEN2k :</b>	<b>67</b>
III.4.1 Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k :	68
III.4.1.1 La première étape c'est l'initialisation:	68
III.4.1.2 la deuxième étape les calcule SCF :	68
III.4.1.3 La troisième étape : exploration des propriétés des matériaux :	71
<b>IV. Résultats et discussion</b>	<b>73</b>
<b>IV.1 Introduction:</b>	<b>73</b>
<b>IV.2 Détails de calcul:</b>	<b>74</b>
<b>IV.3 Propriétés structurales et état magnétique :</b>	<b>74</b>
IV.3.1 Etude de La stabilité de phase magnétique et non magnétique :	75
IV.3.2 Etude de La stabilité de phase :	79
<b>IV.4 transformation structurales à des pressions différentes:</b>	<b>85</b>
IV.4.1 Rappel sur les propriétés thermodynamiques :	85

## Contents

IV.4.2 Etude de la pression de transition des composés EuX: _____	86
<b>III.5. Les propriétés magnétiques des EuX (N, P, As, Sb et Bi): _____</b>	<b>90</b>
III.5.1. Rappel de magnétisme: _____	90
III.5.2. Les Propriétés magnétique des EuX (X=N, P, As, Sb et Bi) : _____	91
<b>IV.6 Les Propriétés électronique des EuX (X=N, P, As, Sb et Bi) : _____</b>	<b>92</b>
IV.6.1. Structure de bande des ErX : _____	93
<b>Conclusion : _____</b>	<b>101</b>
<b>REFENRECE _____</b>	<b>103</b>
<b>Abstract _____</b>	<b>108</b>
<b>Résumé _____</b>	<b>109</b>
<b>ملخص _____</b>	<b>110</b>

# Liste des Figures

## Liste des Figures

Figure I. 1 Les éléments terres rares dans le tableau de Mendeleïev ( <a href="https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tableau_periodique_base.svg">https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Tableau_periodique_base.svg</a> ) .....	19
Figure I. 2 Diagrammes des découvertes des terres rares. Les dates entre parenthèses sont les dates d'annonces des découvertes [27]. Les branches représentent les séparations des éléments à partir d'un ancien (l'un des nouveaux éléments conservant le nom de l'ancien, sauf pour le didyme). .....	20
Figure I. 3 Représentation des structures cellulaires unitaires d'EuN (a) structure B2 et (b) structure B1 et (c) structure B3 ). .....	29
Figure II. 1 Passage d'un problème à ( $N$ noyaux + $M$ électrons) à un problème à $N$ électrons. ....	35
Figure II. 2 Premier théorème de Hohenberg et Kohn. ....	41
Figure II. 3 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn. ....	42
Figure II. 4 Procédure numérique de résolution des équations de Kohn-Sham. ....	45
Figure II. 5 Approximations et méthodes utilisées pour traiter les différents termes intervenant dans la seconde équation de Kohn-Sham. ....	49
Figure II. 6 Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité.....	52
Figure III. 1 Schéma de la répartition de la maille élémentaire sphères atomiques et en région interstitielle.....	58
Figure III. 2 Schéma du code WIEN2k.....	70
Figure IV. 1 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de EuN dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA). ....	76
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 EuP dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA). ....	76
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 EuAs dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA). ....	77

## Liste des Figures

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 EuSb dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA). .....	77
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 EuBi dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA). .....	78
Figure IV. 6 La variation de l'énergie en fonction de volume du EuN dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA). .....	79
Figure IV. 7 La variation de l'énergie en fonction de volume du EuP dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA). .....	80
Figure IV. 8 La variation de l'énergie en fonction de volume du EuAs dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA) .....	80
Figure IV. 9 La variation de l'énergie en fonction de volume du EuSb dans la structures B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA). .....	81
Figure IV. 10 La variation de l'énergie en fonction de volume du EuBi dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA). .....	81
Figure IV. 11 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du EuN dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA. ....	86
Figure IV. 12 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du EuP dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA. ....	87
Figure IV. 13 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du EuAs dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA. ....	87
Figure IV. 14 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du EuSb dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA. ....	88
Figure IV. 15 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du EuBi dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA. ....	88
Figure IV. 16 Les Structure de bande de EuN 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). ....	94
Figure IV. 17 Les Structure de bande de EuP 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). ....	95
Figure IV. 18 Les Structure de bande de EuAs 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). ....	96
Figure IV. 19 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). ....	97
Figure IV. 20 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). ....	98

# Liste des Tableaux

## Liste des Tableaux

Tableau I. 1 : Degrés d'oxydation des lanthanides et des actinides [41].	21
Tableau I. 2 Principales utilisations des différents ETR [29].	22
Tableau I. 3: Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents	25
Tableau I. 4 Sections efficaces de capture thermique.	26
Tableau I. 5 Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'EuN.	30
Tableau I. 6: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'EuP	30
Tableau I. 7: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'EuAS	30
Tableau I. 8: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'EuSb	31
Tableau I. 9: Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'EuBi	31
Tableau IV. 1 Les valeurs de, <b>RMT * Kmax</b> , <b>RMTEu</b> , <b>RMTX</b> , <b>Imax</b> , <b>Gmax</b> pour EuX (X= N, P, As, Sb et Bi). Dans les phases B1 et B2.	74
Tableau IV. 2 La différence d'énergie ferromagnétique et antiferromagnétique des EuX (X=N, P, As, Sb, Bi) dans la structure NaCl.	78
Tableau IV. 3 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau $a$ (Å), le module de compressibilité $B$ (GPa) et sa dérivée $B'$ de EuX (X=N et P) dans les deux différentes structures B1 et B2.	83
Tableau IV. 4 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau $a$ (Å), le module de compressibilité $B$ (GPa) et sa dérivée $B'$ de EuX (X= As, Sb et Bi) dans les deux différentes structures B1 et B2	84
Tableau IV. 5 Les valeurs de la pression de transition (PT) calculées par la méthode de l'enthalpie en utilisant la GGA.	89
Tableau IV. 6 Moment atomique ( $m_0$ ) et moments magnétiques totaux ( $M_{tot}$ ) des composés EuX (X = N, P, As Sb, et Bi) calculé par l'approximation GGA.	91
Tableau IV. 7 Les valeurs des énergies de gap $E_g$ (eV) et les caractères des matériaux EuX dans la structure NaCl en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M : métal ; SM : semi-métal ; DM : demi-métal et SSC : semi-semiconducteur).	99

# Introduction Introduction Générale :

## *Introduction générale :*

La physique des matériaux consiste à l'étude des propriétés physiques de la matière solide à partir d'une description à l'échelle atomique. Le prototype du matériau solide (cristal) est un objet ordonné et périodique dans les trois directions de l'espace. Cette périodicité est la propriété la plus importante pour élaborer les propriétés structurales, thermiques, électriques, optiques ou magnétiques des matériaux solides.

La physique des matériaux a joué un rôle fondamental dans le développement de la société en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques : l'électronique, la production de l'énergie, la métallurgie, le stockage de données, les télécommunications, les capteurs, l'évolution des performances de ces technologies reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés bien spécifiques.

Les composés à base de terres rares sont aujourd'hui largement utilisés dans plusieurs domaines de recherche, en électronique et en spintronique [1]. L'industrie des composants électroniques et la technologie spintronique reposent essentiellement sur ces composés; cela est dû à leurs comportements électroniques et surtout magnétiques [2]. Pour toutes ces raisons, les chercheurs ont concentré leurs travaux sur l'exploration de ces composés afin de mettre en évidence une éventuelle utilisation nouvelle qui représente l'une des raisons du progrès technologique actuel. La prédiction théorique faisait partie de ces contributions par la proposition de plusieurs composés innovants basés sur des éléments de terres rares [3].

Il a été démontré que les composés RE-V peuvent être développés par épitaxie sur des semi-conducteurs (III-V), aux quels (RE-V) ont été explorés comme les contacts ohmiques ultimes avec une qualité structurale élevée en raison de la petite discordance de réseau [4].

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

# Introduction générale

lanthane permettent de stocker l'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques stables. Leurs propriétés magnétiques peuvent être très différentes. A cause de leurs structures Électronique qui est incomplète au niveau  $4f$ , il y a un remplissage progressif de cette couche interne avec des électrons, ce qui fait que les moments cinétiques de spin et orbital varient beaucoup le long de la série [5]. Les moments magnétiques théoriques des lanthanides peuvent être significativement différents de ceux expérimentaux, ceci à cause de l'influence du réseau métallique (effet de champ cristallin par exemple).

Les études de la structure cristalline a fait apparaitre une corrélation entre les propriétés structurales et les propriétés magnétiques qui donne une meilleure compréhension de changements magnétiques et structural de matériaux à base terres rares type  $\text{EuX}$  ( $X = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ ). Plusieurs études ont été réalisées sur l'influence de concentration des atomes  $X$  sur les différents propriétés (structurales, électroniques, magnétiques). Ces travaux effectués en utilisant des techniques de modélisations informatiques ont ainsi permis d'obtenir des informations cruciales sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques (Le changement des phases : ferromagnétique et antiferromagnétique) et optiques des matériaux à base terres rares telle que le travail fait par Hulliger et *al.* [6] . Les composés pnictures d'Europium ( $\text{EuN}$  et  $\text{EuP}$ ) cristallisent dans la structure de type  $(\text{NaCl})$  dans des conditions ambiantes avec le groupe spatial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  , et avec le  $\text{CsCl}$  groupe spatial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  sous pression et avec le  $\text{Na}_2\text{O}_2$  groupe spatial  $(\text{P6}\bar{2}\text{m})$  .

Dans un écart par rapport à la directe normale synthèse (haute température), Cravan et Ostertag [7] ont préparé  $\text{EuAs}$  par une réaction entre  $\text{Eu}$  et  $\text{As}$ , dans ammoniac liquide. Le produit été reporté d'avoir la structure de type  $\text{NaCl}$  avec  $a = 5,75 \text{ \AA}$ , ce qui correspond à la littérature sur d'autres arséniures de terres rares équiatomiques [8]. Sinha et *al.* [9] ont déclarés également que  $\text{EuAs}$  a la structure  $\text{NaCl}$  ce qui ne correspond pas au travail des autres auteurs Bruuone, Ruggiero et Olcese [10] qui déclarent définitivement que  $\text{EuAs}$  est « non cubique ». Hiscocks et Mullin [11] ont préparé  $\text{EuAs}$  par réaction directe des éléments, et ils ont obtenus un échantillon qui n'avait pas la structure  $\text{NaCl}$ . Busch et *al.* [12] ont également signalés que les  $\text{EuAs}$  n'avaient pas la structure du rocksalt, mais ils n'en avaient pas élaboré.

La structure cristalline des composés  $\text{EuAs}$  a été déterminée à partir des données de poudre. Ces composés se cristallisent dans la structure  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , caractérisé par des groupes  $\text{P}$ , ou  $\text{As}$ . La susceptibilité magnétique et les constantes de réseau de  $\text{EuAs}$  montrent que  $\text{Eu}$  est divalent dans ce composé. [13]. La même remarque été observé par Ono et *al.* [10] ont démontré

## Introduction générale

que la phase équiatomique EuAs ne possède pas la structure NaCl observée pour les autres pnictures de terres rares (RE) [8, 14, 15] et cela par l'utilisation de la méthode de diffraction de poudre ce qui a été confirmé par Iandelli et *al.* en 1973 [13] en utilisant la même méthode.

Une analyse complète de la structure, basée sur des données monocristallines, a donc été jugée souhaitable. La structure de rocksalt est caractérisée par six fois coordination octaédrique pour les deux atomes, les octaèdres de n'importe quel type partageant des arêtes avec des octaèdres adjacents du même type. EuAs avec le type Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> structure, est caractérisée par la coordination trigonale-prismatique de Eu par six atomes d'As et la coordination d'As par six atomes d'Eu disposés octaédriquement, plus deux As atomes. La caractéristique qui distingue le structure NaCl et les structures de type Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est que, dans ces dernières, les octaèdres partagent des faces, amenant ainsi les atomes centraux à distance de liaison. Un diagrammes proches voisins (Pearson, 1968 [16]) montrent que ces liens sont les principales caractéristiques de ce type de structure.[17]

Horne et *al.* [18] ont démontrés que tous les chalcogénures se trouvent à être isolants à l'état ferromagnétique et à avoir une configuration divalente et cela à l'aide de l'utilisation de la densité de spin locale corrigée de l'auto-interaction approximation (SIC-LSD). Aussi dans leurs travaux ils ont constaté que EuN est un demi-métal et le reste (EuP et EuAs) sont des métaux. Cependant, un changement de valence se produit au fur et à mesure que l'on descend la colonne des pnictures du tableau périodique. EuN et EuP sont trivalents, EuAs est tout juste trivalent, et EuSb est divalent. Leurs résultats suggèrent que ces matériaux pourraient utiliser dans les applications des dispositifs de spintronique et de filtrage de spin.

Hulliger et *al.* [24], qui ont confirmés les résultats de Horne c.-à-d. que EuN et EuP sont connus pour être trivalents, tandis que EuAs est connu pour contenir des ions divalents. Leurs travaux ne donnent idée sur l'état de valence d'EuSb, mais clairement si la tendance continue, il sera divalent. En réalité, leur étude prouve que EuAs n'a pas la structure cristalline du NaCl et elle adopte le Structure cristalline de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, qui est une distorsion de la structure de NiAs due à la formation de paires anion-anion [18, 19]. Ils étaient incapables de découvrir la véritable structure cristalline de EuSb. EuAs.

Aerts et *al.* [20, 21] ont calculé la structure électronique des nitrures de terres rares ont utilisant l'approximation de la densité de spin locale corrigée avec l'auto-interaction SIC-LSD qui permet à la fois de donner une description localisée des électrons *f* des terres rares et une

# Introduction générale

description itinérante des électrons de valence. Ils ont montré que ces matériaux ont une large gamme de propriétés électroniques, y compris la formation d'une classe différente d'aimants demi-métalliques avec des moments magnétiques élevés. Ils ont prouvé que et le EuN est un bon candidat pour des applications dans des dispositifs de filtrage de spin.

Johannes *et al.* [22] ont calcul la structure électronique des composés EuN et EuP dans la structure de Rocksalt et l'ont trouvé des semi-métaux avec un chevauchement de bandes Eu 5d avec le pnictide 2p ou 3p de 0, 1 eV pour EuN et 1, 0 eV pour EuP. Le module de compressibilité était trouvé 130 et 86 GPa pour EuN et EuP respectivement.

Larson *et al.* [23] ont effectué un calcul avec la théorie fonctionnelle de la densité dans le cadre de l'approximation de la densité de spin locale de l'approche LSDA + U avec des corrections Hubbard-U des EuN dans la structure NaCl et ils ont trouvé qu'il est à une hybridation compliquée qui se produit entre un niveau f épinglé à EF et les états N 2p, conduisant à une structure de bande métallique.

Des calculs de premier principes des structures de bande électronique, de la densité d'états et de l'énergie de gap ainsi que les constantes de réseau d'équilibre, les énergies de cohésion, les modules de compressibilité et des moments magnétiques sont effectuées pour l'EuN dans la structure NaCl et CsCl par Srivastava *et al.* [24]. Ils ont aussi fait des calculs avec spin-polarisés et sans spin-polarisés en spin sont effectués. Les stabilités magnétique et structurelle sont déterminées à partir des calculs d'énergie totale pour les états non magnétiques (NM) et ferro magnétiques (FM). Leur travail montre que EuN illustre un caractère demi-métallique et la phase FM est plus stable que la phase NM. Ils ont prévu en outre que EuN subit une transition de phase de la structure de type NaCl (B1) à la structure de type CsCl (B2) à 14,6 GPa. De plus, le moment magnétique était estimé égal à 6  $\mu$ B.

Un résultat équivalent été trouvé par Pagare *et al.* [25] qui ont étudié théoriquement les propriétés électroniques, magnétiques et structurales d'EuN en utilisant la méthode orbitale d'étain muffin linéaire à liaison serrée auto-cohérente (TBLMTO). Magnétiquement, EuN été trouvé stable à l'état ferromagnétique (FM), tandis que sa structure ambiante s'avère stable dans la structure de type NaCl (B1). Ils ont prédit une transition de phase de la structure de type NaCl à la structure plus dense de type CsCl à une pression de 14, 6 GPa. Ils ont trouvé que EuN a un caractère forme demi-métallique.

Huleil *et al.*[26] ont rapporté les propriétés électroniques et magnétiques des phases de NaCl et de CsCl de EuN. Leur calcul a été effectué dans le cadre de la théorie fonctionnelle de

# Introduction générale

la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le package Wien2k. ils ont utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le potentiel de corrélation d'échange et, dans certains cas, l'approximation de la densité de spin locale (LSDA), en tenant compte de l'interaction de Hubbard. Ils ont démontré qu'il y a une présence d'un écart d'énergie dans les deux structures NaCl et CsCl lorsque seul le calcul polarisé en spin est utilisé. Cependant, la prise en compte du potentiel de Hubbard, via le schéma LSDA+U, conduit à la disparition de l'écart d'énergie, et donc à l'absence du comportement semi-métallique dans ce système.

En utilisant la LSDA+U, Richter et *al.* [27] ont donné une étude détaillée de la structure électronique du nitrure d'euprium (EuN), et ils ont trouvé que EuN est un demi-métal avec un gap de 0.94 eV suivant l'état de spin minoritaire.

Plusieurs autres travaux ont été réalisées pour le but de la compréhension des composants EuN et EuP, comme le travail fait par Gordienko et *al.* en 1983 [28], celui de Duan et *al.* [29, 30] en 2005 et 2007, puis celui de Bonnelle et *al.* en 2015 [31].

L'objectif principal de ce manuscrit est de fournir un compte rendu détaillé des propriétés des mononictides de terres rares, EuX (X = N, P, Sb, Bi). Dans ce travail, nous utilisons la méthode FP-LAPW polarisée en spin dans la densité fonctionnelle théorie (DFT) telle qu'implémentée dans le package Wien2k [32]. L'énergie d'échange-corrélation d'électrons est décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec le schéma le plus populaire de Perdew, Brouke et Ernzerhof (PBE) [33].

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

Dans le chapitre I, nous introduirons quelques définitions des matériaux à base 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 EuX.

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).

# Introduction générale

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

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

Enfin une conclusion générale où nous résumant nos résultats et les perspectives.

Chapitre I :  
Chapitre I :  
Généralité sur les  
terres rares.



# Généralité sur les terres rares

limités jusqu'à les années 1960 (ferrocérium des pierres à briquet), puis divers usages technologiques ont commencé à apparaître dans les années 1970 (europium pour les écrans cathodiques couleur, lasers, etc.) puis se sont diversifiés et étendus. Ils sont un groupe de 17 éléments lourds fermement liés, il existe Sc, Y et lanthanides. Ils sont représentés par le système périodique des éléments et encadrés en rouge. Le lanthanide (lanthanide un nom collectif donné pour les terre rare) et qui est situé entre le baryum (Ba) et ha (Hf) [39]

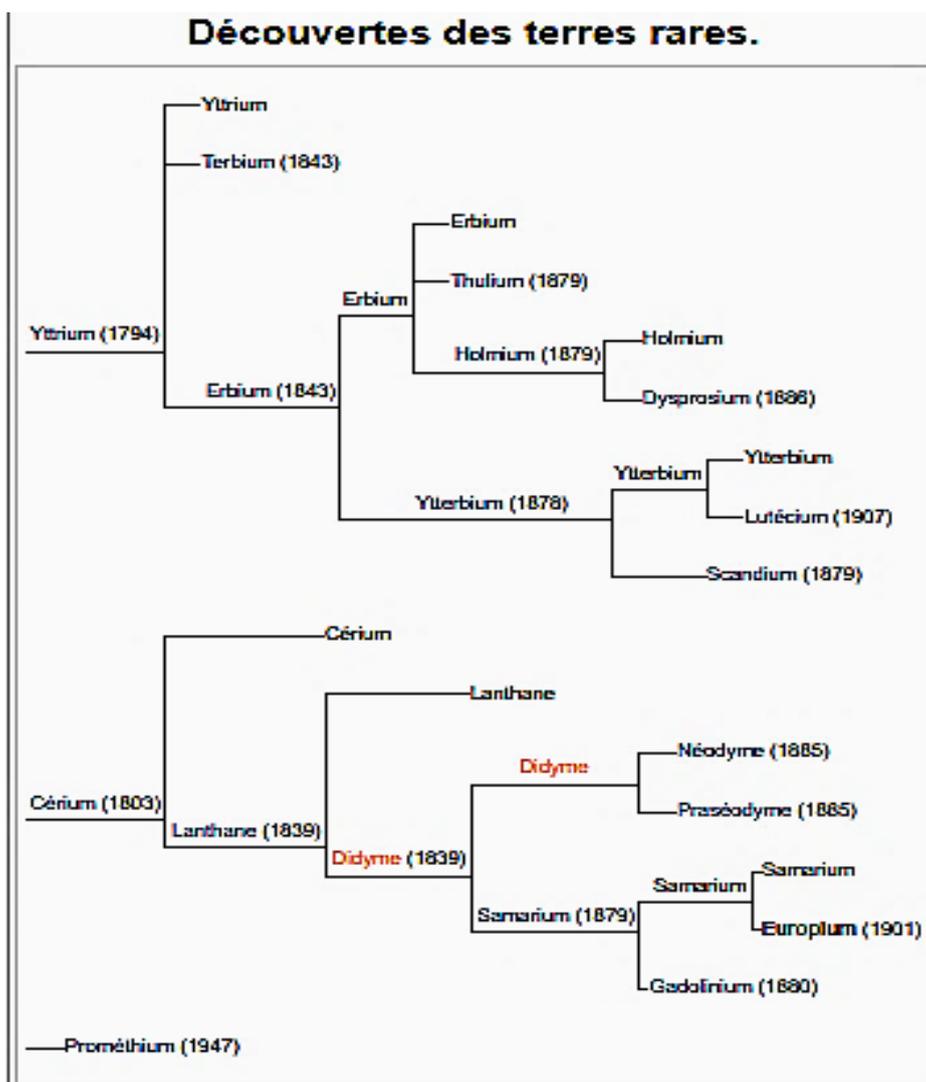


Figure I. 2 Diagrammes des découvertes des terres rares. Les dates entre parenthèses sont les dates d'annonces des découvertes [27]. Les branches représentent les séparations des éléments à partir d'un ancien (l'un des nouveaux éléments conservant le nom de l'ancien, sauf pour le didyme).

# Généralité sur les terres rares

## *1.1.1.a Degré d'oxydation :*

Les électrons  $4f$  des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable +III est homogène pour toute la série et résulte de la perte des électrons  $6s$  et  $5d$  [40]. Certains lanthanides présentent des états d'oxydation autres que +III à savoir +II. Ce comportement s'explique par la contribution des orbitales  $f$  inoccupées, demi remplies ou totalement remplies sur la stabilité de l'élément considéré (Tableaux I .2).

*Tableau I. 1 : Degrés d'oxydation des lanthanides et des actinides [41].*

<i>Lanthanide</i>								
<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>
<b>II</b>		<b>II</b>	<b>II</b>			<b>II</b>	<b>II</b>	
<b>III</b>	<b>III</b>	<b>III</b>	<b>III</b>	<b>III</b>	<b>III</b>	<b>III</b>	<b>III</b>	<b>III</b>

## *1.1.1.b Propriétés:*

Les éléments des Terres Rares ont des propriétés spectrales remarquables, tant en absorption (coloration) qu'en émission (luminescence), utilisées dans les applications de luminophores (écrans, éclairage) et de lasers. Les plus utilisés sont les ions d'yttrium, d'europium (rouge et bleu), de terbium et de thulium (vert), ainsi que de cérium (jaune). Plusieurs éléments des Terres Rares ont des propriétés magnétiques remarquables, à l'origine d'une de leurs applications majeures, les aimants permanents de haute performance (Samarium-Cobalt et Néodyme-Fer-Bore).

Sous forme métallique, les Terres Rares s'oxydent plus ou moins rapidement à l'air à température ambiante (l'europium exposé à l'air ambiant s'oxyde complètement en quelques jours, les Terres Rares les plus lourdes sont relativement stables à l'air sec). Elles ont tous une tendance à s'oxyder avec un degré d'oxydation de +III, quelques-unes ayant aussi des degrés d'oxydation +II (Eu, Sm) ou +IV (Ce, Pr, Tb).

# Généralité sur les terres rares

Dans la nature, les terres rares sont sous forme de cation trivalent. Pour les lanthanides, le rayon du cation trivalent décroît avec l'accroissement du numéro atomique, tandis que l'yttrium a un rayon proche de celui des lanthanides lourds.

## *1.1.1.c L'application terre rares :*

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

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

**Tableau I. 2 Principales utilisations des différents ETR [29].**

Éléments	Principales utilisations
<i>Europium (Eu)</i>	Luminophores, couleur rouge et Blue pour la télévision et les écrans d'ordinateurs.
<i>Terbium (Tb)</i>	Luminophores, aimants permanents, alliages métalliques.
<i>Erbium (Er)</i>	Luminophores, fibres optiques, lasers.
<i>Lutétium (Lu)</i>	Catalyseurs pour l'industrie pétrolière.
<i>Scandium (Sc)</i>	alliages métalliques, éclairages, des alliages d'aluminium.

## *1.1.1. d Séparation progressive des différents éléments des terres rares et leur production:*

On distingue les terres rares, légères (lanthane, praséodyme, néodyme, europium et lutétium). Dans la classification périodique de Mendeleïev, les terres rares légers sont les lanthanides avant l'europium des terres yttriques, plus lourds (les autres terres rares), l'europium, erbium et le gadolinium étant parfois classés comme terres rares lourds. [41]. Malgré leur nom,

# Généralité sur les terres rares

les éléments constituant les terres rares ne sont pas rares. Le plus abondant est le cérium qui est plus répandu dans l'écorce terrestre que le cuivre, le plus rare est le thulium qui est 4 fois plus abondant que l'argent. Les teneurs sont, en général, exprimées sous forme d'oxydes.

Les statistiques de production de terres rares sont inexactes et les détails ne sont pas satisfaisants. En 2014, la production mondiale de terres rares atteindra 137 KT à 143 KT [42].

## I.1.1.e Réserves en éléments terres rares :

Comme indiqué précédemment, ces métaux, même s'ils sont qualifiés de « rares », sont en réalité assez répandus dans l'écorce terrestre. Les réserves mondiales prouvées sont estimées à environ 100 million de tonnes [35], réparties dans 34 pays [43, 44]. Parmi ceux-ci, 6 sont situés en Europe (dont le Groenland), 14 se trouvent en Asie, 10 sont des pays africains, auxquels s'ajoutent les États-Unis, le Canada, le Brésil et l'Australie [43]. La figure (I.1) illustre la répartition des gisements, réserves et mines de terres rares au niveau mondial et met en évidence les pays avec des ressources importantes.



Réserves mondiales de terres rares	En tonnes
Chine	55.000.000
Brésil	22.000.000
Etats-Unis	13.000.000
Inde	3.100.000
Australie	2.100.000
Malaisie	30.000
Autres	41.000.000
<b>Total</b>	<b>136.230.000</b>

Figure I. 1 Réserves mondiales de terres rares, en 2013 [29] et [32].

# Généralité sur les terres rares

L'institut d'études géologiques des Etats-Unis (USGS - United States Geological Survey) estimait les réserves mondiales de terres rares à près de 140 million de tonnes en 2013 (USGS, 2014) [45]. Parmi celles-ci, 40% sont détenus par la Chine, 16% par le Brésil, 10% par les Etats-Unis, 2% par l'Inde et 1,5% par l'Australie. Les 30% restants sont répartis entre plusieurs pays dont font parties la Malaisie, le Canada, le Groenland, l'Afrique du Sud, le Malawi ou encore le Vietnam (USGS, 2014) [45]. La figure (I.1) reprend les données chiffrées des réserves globales de terres rares pour différents pays.

## *1.2 Propriétés de l'euporium*

### *1.2.1 Historique de l'euporium et configuration électronique:*



L'euporium est une terre rare principalement connue pour ses applications en phosphorescence au sein de divers composés. Il ne possède pas de rôle biologique connu.

En 1890, Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran a obtenu une fraction concentrée de samarium et de gadolinium qui affichait des lignes spectrales n'appartenant à aucun des deux éléments. La découverte effective de l'euporium est attribuée à Demarçay, chimiste qui eut l'intuition en 1896 que certains échantillons de samarium étaient contaminés par un élément alors inconnu. C'est également lui quiisola l'euporium en 1901.

La configuration électronique des terres rares correspond au remplissage des orbitales  $f$ , en désignant par  $[Xe]$ , l'euporium est présenté par:  $[Xe] 4f^7 6s^2$  (Tableau I.1). [40]

# Généralité sur les terres rares

Tableau I. 3: Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents

Numéro atomique	Nom	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln <sup>3+</sup>
57	Lanthane	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]
58	Cérium	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>
59	Praséodyme	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>
60	Néodyme	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
61	Prométhium	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>
62	Samarium	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>
63	Europium	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>

## I.2.2 Définition :

L'europium (**Eu**) est un métal le plus réactif de la série des terres rares appartenant à la série Des lanthanides du tableau périodique se présentant sous la forme d'un métal argenté, très ductile. Il a un numéro atomique de **Z = 63** et une masse atomique de 151,964±0,001 u , L'atome d'europium a un rayon de 185 pm et un rayon de Van der Waal de 247 pm et a un électronégativité 1,2. il a une masse volumique 5,244 g.cm<sup>-3</sup>



L'europium solide est un métal gris clair et il s'agit d'un élément chimique très réactif qui s'oxyde rapidement dans l'air mais qui est également très soluble dans l'acide sulfurique.

# Généralité sur les terres rares

## *1.2.3 La découverte de l'euporium :*

L'euporium fut découvert par Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran en 1890, qui obtient une fraction concentrée de samarium-gadolinium possédant des lignes spectrales n'appartenant ni au samarium ni au gadolinium. Toutefois, le crédit de la découverte est généralement attribué au chimiste français Eugène Anatole Demarçay, qui suspecta en 1896 que des échantillons de samarium récemment découverts étaient contaminés par un élément inconnu. Il fut capable d'isoler l'euporium en 1901.

Des clathrates d'euporium ont été synthétisés dans l'espoir qu'ils aient des propriétés thermoélectriques intéressantes.

*Tableau I. 4 Sections efficaces de capture thermique.*

Isotope	<sup>151</sup> Eu	<sup>152</sup> Eu	<sup>153</sup> Eu	<sup>154</sup> Eu	<sup>155</sup> Eu	<sup>156</sup> Eu
Rendement	<<0,45%	neg.	0,14 %	neg.	0,03%	0,01 %
Barns	5 900	12 800	312	1 340	3 950	

## *1.2.4 Utilisation de Euporium :*

Pauvre en neutrons, l'euporium est un bon absorbent de ces particules. Cet élément dope aussi certains verres destinés aux lasers. Comme élément dopant dans les tubes cathodiques, l'euporium permet d'obtenir différentes couleurs du bleu au rouge en passant par le vert. La variation de son taux dans les roches lunaires est un élément étudié en géochimie. L'euporium a également des applications en résonance magnétique nucléaire (RMN).

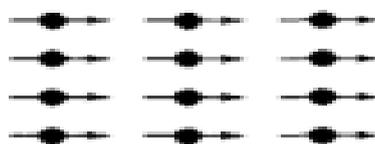
# Généralité sur les terres rares

## *1.3 Les différents comportements magnétiques de la matière :*

Les propriétés magnétiques des matériaux sont d'origine presque purement électronique et résultent de la contribution de deux phénomènes [46]: Le ferromagnétisme et le paramagnétisme.

### *1.3.1 Le matériau Ferromagnétisme:*

Contrairement au cas précédent, des interactions dites d'échange positives favorisent, dans une substance ferromagnétique, le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins). Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, alignait les moments (ce champ fictif nous sera utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique). Comme pour l'antiferromagnétisme, à haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique : c'est la loi de Curie-Weiss

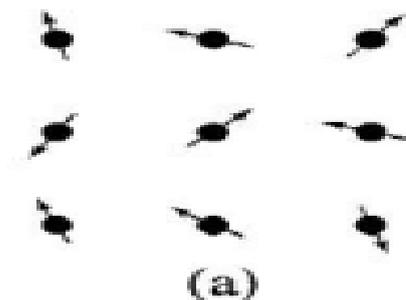


(a)

### *1.3.2 Le matériau Paramagnétisme:*

Dans un grand nombre de cas, le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tous les atomes ou une partie des atomes. Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction, on parle alors de paramagnétisme des atomes libres.

# Généralité sur les terres rares



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

## *1.4 Structure cristalline de type EuX : ( X=N, P, As, Sb, Bi ) :*

Dans notre travail nous avons étudié deux phases cubique NaCl (B1) (Figure I.3.b) et la structure CsCl (B2) (Figure I.3.a) pour les composés EuX : (N, P, As, Sb et Bi). Pour la structure  $Na_2O_2$  nos calculs étaient incomplets donc on n'a pas présenté les résultats dans ce manuscrit.

La structure B1 (de type NaCl) a un réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC) et B2 (de type CsCl) Le réseau de Bravais de cette structure est cubique simple (CS), avec des groupes d'espace  $Fm\bar{3}m$  (225),  $Pm\bar{3}m$  (221), respectivement.

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

Pour la structure  $Na_2O_2$  adopte une structure cristalline hexagonale (groupe d'espace  $P6\bar{2}m$ ) avec réseau constantes  $a = 6,21 \text{ \AA}$  et  $c = 4,47 \text{ \AA}$ . Les cations de sodium dans la structure du peroxyde résident dans un trigone déformé sites prismatiques, avec de l'oxygène formant les sommets du prisme (Figure I.3.c). Les unités  $Na_2O_2$  présentent une séquence d'empilement  $\cdots ABAB \cdots$  le long de l'axe  $c$  : chaque couche a la même densité d'atomes de Na ; cependant, la densité d'oxygène présente une valeur plus élevée dans les couches "A" (couche « riche en oxygène », avec une longueur de liaison O–O de  $1,49 \text{ \AA}$ ) et couches "B" (couche "pauvre en oxygène", avec une longueur de liaison O–O de  $1,48 \text{ \AA}$ ) [47]

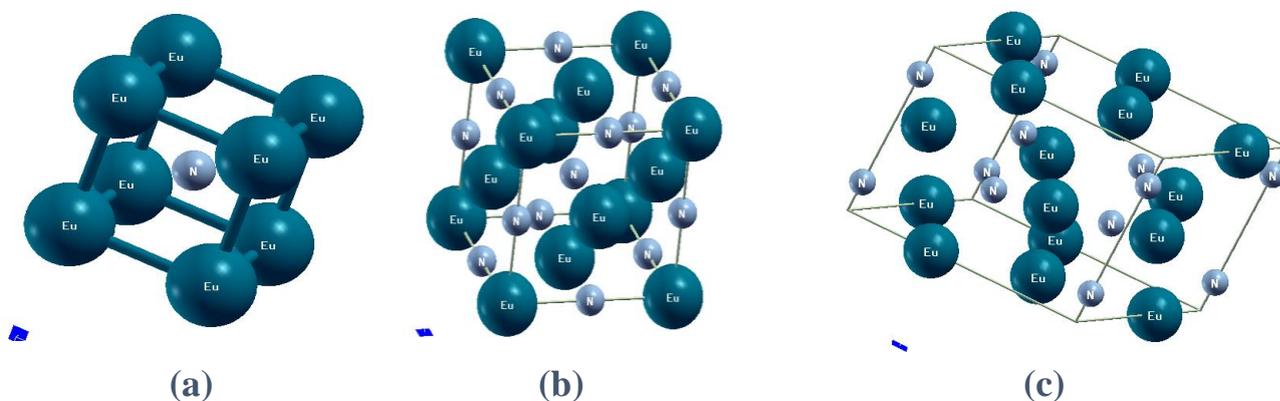


Figure I. 3 Représentation des structures cellulaires unitaires d'EuN (a) structure B2 et (b) structure B1 et (c) structure B3 ).

## I.4.1 Europium-Nitride (EuN):

Le nitride d'europium appartient à la famille des nitrides de terres rares (RN). Cette classe de matériaux présente un fort couplage entre les propriétés électroniques et magnétiques. Une description précise de leur structure électronique est un problème difficile en raison de leurs couches 4f partiellement remplies. Le comportement demi-métallique (HM) de ces composés est discuté par Duan et *al.* [30] . sa structure la plus stable EuN est NaCl [48] . Ses propriétés structurales et son comportement ferromagnétique ainsi son caractère demi-métallique ont été discutées à pression ambiante et à haute pression pour les deux phases NaCl et CsCl par Pagare et *al.* [25]. Pour EuN, une hybridation compliquée se produit entre un niveau f épinglé à  $E_f$  et les états 2p d'azote N, conduisant à une structure de bande métallique pour les spin-up [23] .

# Généralité sur les terres rares

**Tableau I. 5 Paramètres de réseau des phases intermédiaires d'EuN.**

<i>phase</i>	<i>structure</i>	<i>Type</i>	<i>Groupe d'espace</i>
<i>EuN</i>	cubique	NaCl	(Fm $\bar{3}$ m)
		CsCl	(Pm $\bar{3}$ m)

## I.4.2 Europium-Phosphure (EuP) :

Le phosphure d'euprimum est un composé inorganique d'euprimum et de phosphore de formule chimique EuP il a une forme trivalente. Le phosphure d'euprimum(III) prend la forme des cristaux sombres d'un système cubique, groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m. Le composé est utilisé dans les applications haute puissance et haute fréquence et dans les diodes laser.

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

<i>phase</i>	<i>structure</i>	<i>Type</i>	<i>Groupe d'espace</i>
<i>EuP</i>	cubique	NaCl	(Fm $\bar{3}$ m)
		CsCl	(Pm $\bar{3}$ m)

## I.4.3 Europium-L 'Arseniure (EuAs):

EuAs a une structure NiAs distordue de type Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, groupe d'espace de P6 $\bar{2}$ m,  $a = 8,1575 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,1378 \text{ \AA}$ .

EuAs a été déterminée à partir des Données de poudre [10]. La susceptibilité magnétique et les constantes de réseau de EuAs montrent que Eu est divalent au lieu de trivalent.

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

<i>Phase</i>	<i>structure</i>	<i>type</i>	<i>Groupe d'espace</i>
<i>EuAS</i>	hexagonal	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(P6 $\bar{2}$ m)

# Généralité sur les terres rares

## I.4.4 Europium- l'intimoine (EuSb):

Nous n'avons pas pu trouver des valeurs expérimentales pour EuSb. L'énergie calculée indique la différence entre les formes divalentes et trivalentes (carrés) démontré par Strange et al. [18].

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

<i>phase</i>	<i>structure</i>	<i>Type</i>	<i>Groupe d'espace</i>
<i>EuSb</i>	inconnue		

## I.4.5 Europium-Bismuth (EuBi):

Le bismuth est un élément chimique de numéro atomique 83, c'est le cinquième et dernier élément du groupe de pnictogènes. Il est toxique mais moins que le plomb.

Le bismuth d'euporium est un composé de formule chimique EuBi. Il n'existe aucun travail fait pour comprendre cette structure. Dans ce travail on a étudié ce composé dans les deux formes NaCl et CsCl.

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

<i>phase</i>	<i>structure</i>	<i>Type</i>	<i>Group d'espace</i>
<i>EuBi</i>	inconnue		

# Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité

# La Théorie de DFT

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

### *II.1. Introduction :*

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été fait en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg [49] puis par Kohn et Sham [50]. Dans un système à plusieurs corps (ou particules) ou siègent de fortes interactions entre électrons, la solution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'aux près de certaines approximations.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience. Les méthodes ab-initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux. Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire la théorie sur laquelle repose le code WIEN2K utilisé tout au long de cette thèse. Nous donnerons tout d'abord les principes de base des calculs de premier principe puis nous présenterons les méthodes d'approximation utilisées: l'approximation de la densité locale LDA et l'approximation du gradient généralisé GGA ainsi que l'approximation mBJ-GGA. Après, on présente la méthode des ondes planes augmentés linéarisées et les différentes améliorations de cette méthode. Nous présenterons enfin une brève description du code Wien2K.

# La Théorie de DFT

## II.2 Equation de Schrödinger :

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement des très petites particules comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est traité par les lois de la mécanique quantique, précisément par l'équation fondamentale « L'équation de Schrödinger », Cette équation a été proposée par Schrödinger en 1926 [51]. Lorsqu'on veut étudier la matière, on peut, en principe, calculer toutes les propriétés d'un ensemble d'atomes. Ces propriétés sont définies par la fonction d'onde,  $\Psi$ , qui doit satisfaire l'équation de Schrödinger [52] à N particules :

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

Avec :

$E$  : L'énergie totale du système.

$\Psi$  : Fonction d'onde (fonction propre).

$H$  : Hamiltonien.

Hamiltonien ( $H$ ) exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,... etc.) [51]. Lorsque la partie potentielle de Hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

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

Avec :

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

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

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

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

# La Théorie de DFT

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

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

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

Tel que :

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

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

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

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.

$T_n$  : L'énergie cinétique des noyaux.

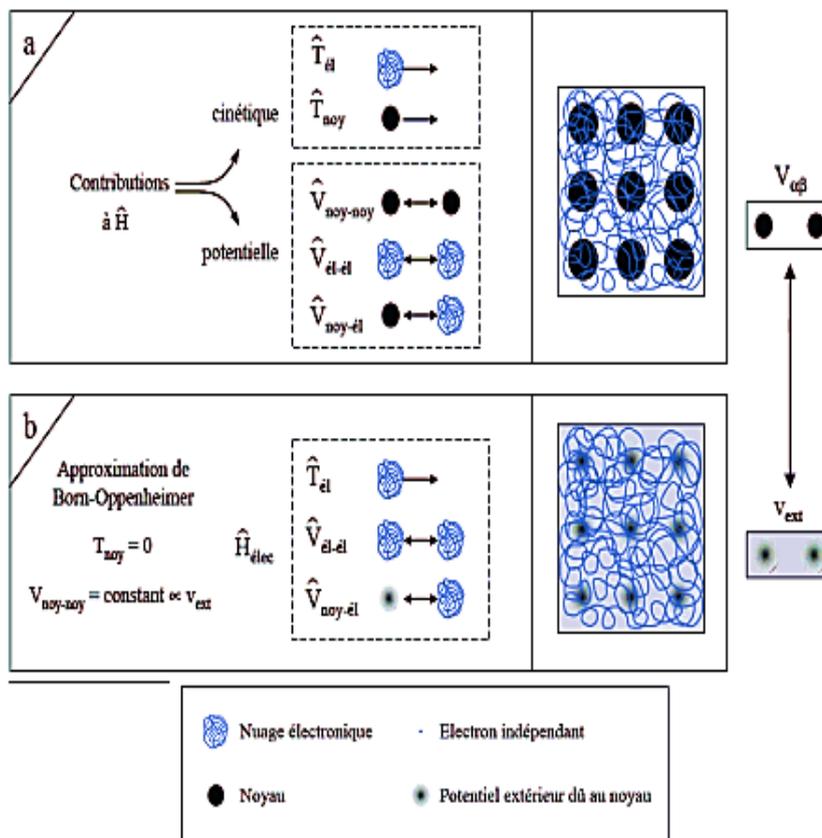


Figure II. 1 Passage d'un problème à  $(N \text{ noyaux} + M \text{ électrons})$  à un problème à  $N \text{ électrons}$ .

# La Théorie de DFT

## II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique. [53] et qui traite surtout la grande différence de masse entre les électrons et noyaux [54]. Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [55].

Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [56] .

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

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

Avec :

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

C'est -à-dire:

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

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

L'Approximation de Hartree [57] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien sous la forme approchée :

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

# La Théorie de DFT

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

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

- Seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [49] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode vibrationnelle:

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

## II.5 Approximation de Hartree-Fock :

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

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

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger [58]. La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par Fock [59], Slater est connue par la méthode de Hartree Fock [60]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin Cottenie [61]. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [61]. c.-à-d : le déterminant comprend

# La Théorie de DFT

les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [61].

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

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

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

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

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

Où :

$P_q$ : est un opérateur de permutation.

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

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [62], et Fermi [63] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [49] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

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

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

$$n(r) = N_e \int \Psi^*(r, r_2, \dots, r_n) \Psi(r, r_2, \dots, r_n) dr_2 \dots dr_n \quad (\text{II-17})$$

L' énergie cinétique est écrite [64] come une fonctionnelle de la densité  $n(r)$ :

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

# La Théorie de DFT

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

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

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

## II.7 Théoriques Fondamentale de la DFT :

### II.7.1 Hamiltonien et densité électronique :

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

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

Au sein d'un système, les électrons sont indissociables et indiscernables, ils doivent donc être traités de manière collective, en tant que *nuage électronique*. Et bien qu'on ne puisse pas localiser individuellement un électron, il est possible d'estimer sa probabilité de présence à l'intérieur d'un élément de volume  $dr$ , correspondant à la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [65] :

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

# La Théorie de DFT

La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N nombre total d'électrons lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [66].

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

## II.7. 2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

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

### 1<sup>er</sup> théorème de Hohenberg et Kohn :

Enoncé « pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\mathbf{r})$ .

Ce théorème montre que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque.

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

Avec :

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

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

$T[\rho]$  : L'énergie cinétique.

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

# La Théorie de DFT

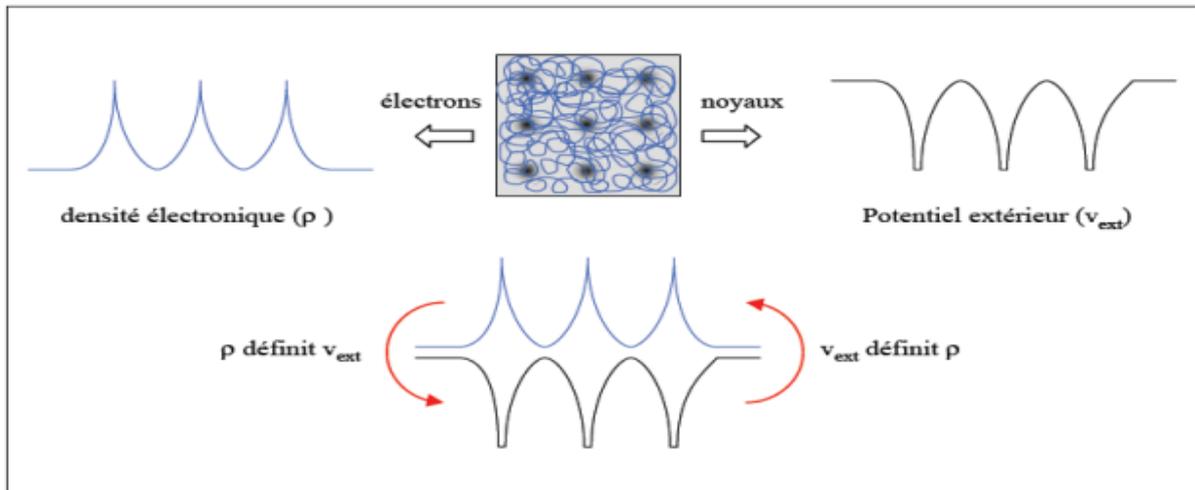


Figure II. 2 Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

## 2<sup>ème</sup> théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

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

# La Théorie de DFT

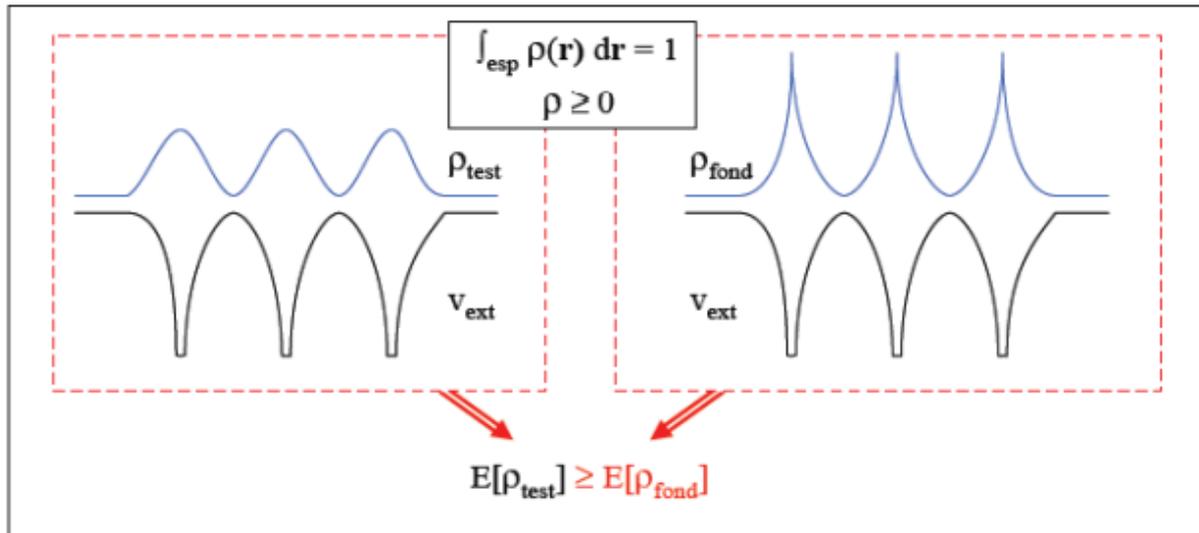


Figure II. 3 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

## En résumé :

Premièrement, toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

Deuxièmement, L'énergie du système  $E(\rho)$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche vibrationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental et, pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

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

L'idée de Walter Kohn et Lu Sham [67] en 1965 est de ramener le système de  $N_e$  électrons interagissant à un système fictif de  $N_e$  électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde  $\psi(r)$  à  $N_e$  électrons à un problème à  $N_e$  fonctions d'ondes nanoélectroniques  $\Phi(r)$  appelées états de Kohn-Sham.

# La Théorie de DFT

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

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

L'énergie du système devient donc :

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

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

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

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

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

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

Avec le nombre de particules constant, on a :

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

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

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

Avec le potentiel de Hartree :

# La Théorie de DFT

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

Et l'énergie d'échange et corrélation défini par :

$$X_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r})\phi_{XC}[\rho(\mathbf{r})]d^3 r \quad (\text{II-34})$$

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

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

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

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

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces trois équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn-Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde  $\phi_i$  de  $Ne$  électrons du système.

# La Théorie de DFT

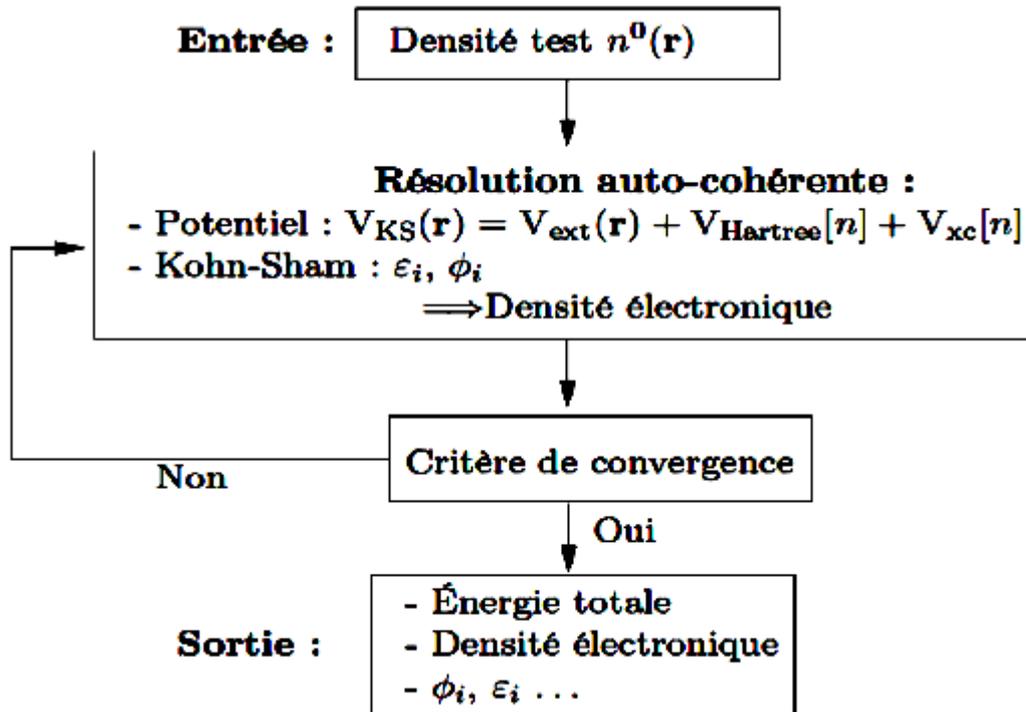


Figure II. 4 Procédure numérique de résolution des équations de Kohn-Sham.

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

L'élaboration des équations de *Kohn* et *Sham* a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation de  $E_{xc}$ . Ainsi, pour résoudre les équations de *Kohn* et *Sham*, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de *Pauli* qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde. L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$  il correspond essentiellement

# La Théorie de DFT

à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

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

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

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

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

L'approximation de la densité locale (LDA) [68] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où  $\rho$  est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point  $r$ , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$  s'exprime alors de la manière suivant [69] :

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

Où  $\epsilon_{xc}$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$  et Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (II-35) devient :

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

# La Théorie de DFT

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors :

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

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

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [62] :

$$\epsilon(\rho) = \epsilon_c(\rho) + \epsilon_x(\rho) \quad (\text{II-40})$$

Des valeurs précises de  $\epsilon_c(\rho)$  sont disponibles par des calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [70]. Il existe aujourd'hui dans la littérature, différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de  $\epsilon_c(\rho)$  dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [71]. En utilisant la LDA (II-38) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles  $\rho(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}(\rho)$  donner une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène. Il va de soi que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années (1977) avec les travaux de Zunger et Freeman [72], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [73].

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

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{X}\alpha}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-41})$$

Avec le potentiel local  $V_X(r)$  :

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

# La Théorie de DFT

Dans l'équation (II-44),  $\alpha$  : désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [74] . Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation  $X\alpha$  était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus  $\alpha=2/3$  .

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

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

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

## II. 10. 2 L'approximation du spin (LSDA) :

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la LSDA. L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice densité. Le système et  $\epsilon_{xc}$  sont alors décrits par ces deux fonctions. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [75, 76] :

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

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

## II. 10. 3 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisée a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $|\nabla \rho(r)|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

# La Théorie de DFT

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

La GGA est donnée par différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [77, 78]. La figure 5, ci-dessous, présente une illustration de la seconde équation de Kohn-Sham avec les différentes approximations et méthodes utilisées pour traiter les différents termes intervenant dans cette équation.

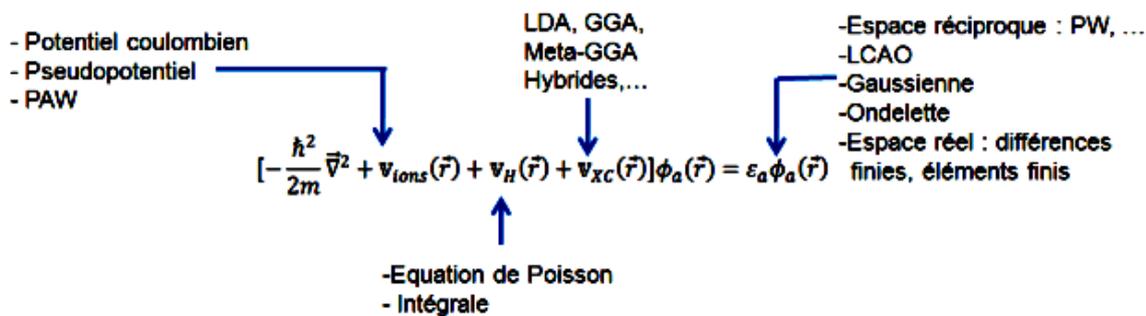


Figure II. 5 Approximations et méthodes utilisées pour traiter les différents termes intervenant dans la seconde équation de Kohn-Sham.

## II. 10. 4 La méthode mBJ :

Une nouvelle version du potentiel d'échange proposée pour la première fois par Becke et Johnson [79] a été récemment publiée par Tran et Blaha [80]. Il s'agit du potentiel mBJ «modified Becke Johnson Potential» (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab-initio Wien2k. Tran et Blaha [80] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ)[81] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la GGA donne toujours des énergies de gap surestimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur

## La Théorie de DFT

grande auto-cohérence). Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

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

Où  $\rho$ : est la densité électronique écrite comme suit :

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

$t_{\sigma}$ : Est la densité de l'énergie cinétique donner par :

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

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

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

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

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

Le paramètre  $c$  est donné par :

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

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

# La Théorie de DFT

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

La résolution des équations de Kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham(KS) [82] écrites sous la forme :

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

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

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

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

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.52). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

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

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative.

Peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

# La Théorie de DFT

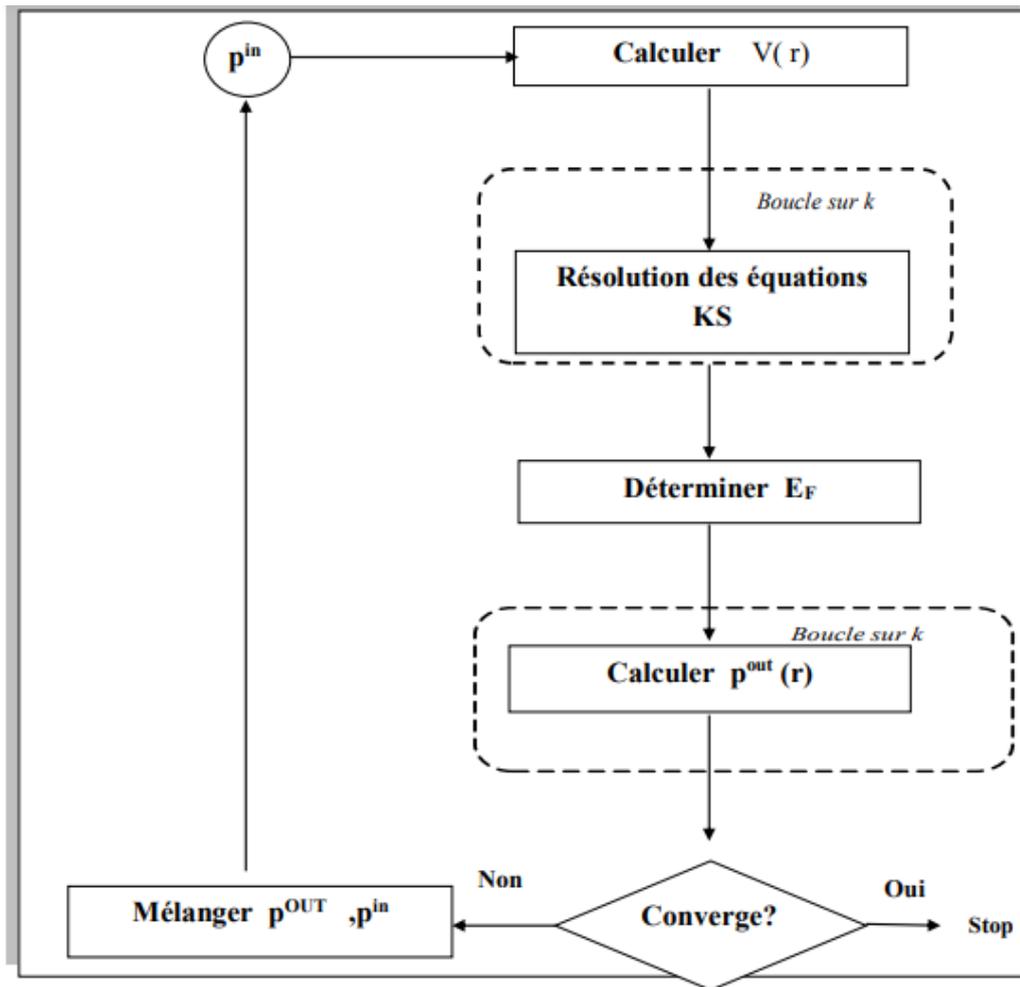


Figure II. 6 Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité.

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

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

# Chapitre III : La méthode FP-LAPW

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

### *III.1 Introduction :*

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

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

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

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

Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1] est fondamentalement une modification de la

méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

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

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories: les bases empreintes de la chimie, de la physique et mixtes [83].

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

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

### *III.2.2 La base délocalisée :*

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles n'entrevoient en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham définies à partir du théorème de Bloch :

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

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

### *III.2.3 La base mixte :*

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

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

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

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

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [68] . Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils 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 ».

La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [84] est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [85] cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [85] .

# FPLAPW

Dans cette approche, l'espace de la matière est divisé en deux régions : une région Sphérique proche du noyau des atomes dite sphère MT « muffin-tin » et une région interstitielle (voir la figure III.1)

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

$$V(\mathbf{r}) \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_K(\mathbf{r}) e^{iK\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

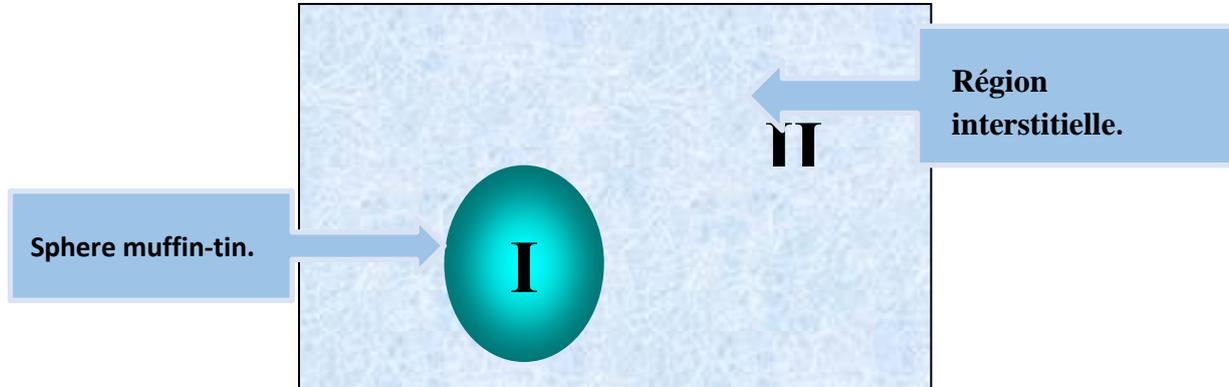
Ce qui est l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ». Ainsi avant décrire la méthode FP-LAPW, et d'exposer leur principe, nous allons voir les différents aspects de la méthode APW, nous rappellerons les bases de cette dernière.

### *III.3. 1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :*

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [86] . Elle repose sur un principe que l'espace est divisé en deux types de régions :

1. une région interne des sphères atomiques S de rayon  $R_{mt}$  qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère est souvent appelée sphère muffin-tin (nid d'abeille).

2. la région complémentaire hors des sphères, appelée région interstitielle I [86] Au voisinage d'un noyau atomique le potentiel et les fonctions d'ondes sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_{mt}$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (voir Figure III. 1).



**Figure III. 1** Schéma de la répartition de la maille élémentaire sphères atomiques et en région interstitielle.

Dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

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

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes  $\varphi_I$  et  $\varphi_S$  qui sont écrites sous la forme suivante :

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

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

$\Omega$ : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^\alpha(r, E_l)$ : La fonction radiale.

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

$A_{lm}$  et  $C_G$  : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

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

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

$r$  : Les positions à l'intérieur des sphères  $\alpha$  et  $\beta$ .

$R_\alpha$  et  $R_\beta$  : Les sphères Muffin tin  $\alpha$  et  $\beta$ .

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

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

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

$V(r)$  Représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II-60) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [87]. comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_1 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad \text{(III-5)}$$

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

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

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction  $\Psi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$ , doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

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

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

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

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

# FPLAPW

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $(R)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-63) En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U(R)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par [88] par Andersen [87] La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

## *III.3.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW) :*

### *III.3.2. 1 Principe de la méthode LAPW :*

La méthode LAPW constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins, et comme nous avons déjà mentionné dans les paragraphes précédents que cette dernière utilise une description du potentiel de type Muffin-Tin et correspond à une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [87] et Koelling et Arbman [88]. basé sur l'idée de Marcus. la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$  par rapport à l'énergie, Les fonctions  $U_l$  comme dans la méthode APW (III-63) et la fonction  $(U_l(r)Y_{lm})$  doivent satisfaire la condition suivante :

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

Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes.

Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW[56]. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les

fonctions APW. Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [89].

$U_l(r)$  Peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$  et de l'énergie  $U_l$ .

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

Où :

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

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées par Takeda et Kubler [90]. Pour Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{l1}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l2}$ , proche de  $E_{l1}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées.

### *III.3.4 Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ) :*

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

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

Les fonctions  $U_l(r)Y_{lm}(r)$ , et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ , sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où

il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $(E_l)$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $(E_l)$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales.

Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

### *III.3.5 Détermination des fonctions de base :*

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

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

### *III.3.6 Les fonctions radiales non relativistes :*

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

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

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

À l'intérieur des sphères muffin-tin :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad \text{(III-10)}$$

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

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_1(r) \dot{U}_1 dr = 0 \quad (\text{III-11})$$

La fonction  $\dot{U}_1(r)$  est normalisée :

$$N_1 = \int_0^{R_\alpha} [r \dot{U}_1(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{III-12})$$

12)

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

$$R_\alpha^2 [U_1'(R_\alpha) \dot{U}_1(R_\alpha) - U_1(R_\alpha) \dot{U}_1'(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III-13})$$

Ou :

$$U_1'(\mathbf{E}, \mathbf{r}) \equiv \left( \frac{\partial U_1(\mathbf{E}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right) \quad (\text{III-14})$$

$$\dot{U}_1'(\mathbf{E}, \mathbf{r}) \equiv \left( \frac{\partial U_1(\mathbf{E}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{E}} \right) \quad (\text{III-15})$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions  $U_1(r)$  et  $\dot{U}_1(r)$  numériquement et la fonction  $U_1$  peut être développée sous la forme :

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

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_1$ , soit,  $\|\dot{U}_1\|_l$  indique l'ordre de grandeur de l'énergie

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

$$\|\dot{U}_1\|_l |E_1 - E| \leq 1 \quad (\text{III-17})$$

On adopte d'autres options à savoir :

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

### III.3.6.1 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ :

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont construites de façon qu'elles soient continuées aux limites des sphères muffin-tin ainsi que leurs dérivées premières. Ceci permet de déterminer les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  pour chaque onde plane et atome. Pour atteindre ce but, on utilise :

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

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

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

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

- Dans la région sphérique :

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

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

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

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

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

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

Et

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

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

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

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

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

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

### *III.3.6.2 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 décuplement des ondes planes et les orbitales locales ;
- ✓ Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté vibrationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être vibrationnel.
- ✓ Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

### *III.3.7 Développement en orbitales locales :*

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

Plusieurs propositions ont été faites par Takeda et J.Kubler[90], Smrcka [91]. Petru[92] et Schanghnessy [93], Récemment, Singh [94], a proposé une combinaison linéaire de deux

fonctions radiales, correspondant à deux énergies différentes, et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

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

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

### III.3.7.1 La méthode LAPW avec les orbitales locales LAPW+LO:

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

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

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

Afin d'améliorer la linéarisation (c.-à-d. pour augmenter la flexibilité de la base) et rendre le traitement le plus cohérent possible, on ajoute une base composée par des orbitales locales (LO) [95], et qui sont des combinaisons linéaires de deux fonctions Radiales à deux énergies différentes (par exemple au 3s et 4s) :

$$\Phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \mathbf{0}, & r \notin S_{\alpha} \\ \left[ \begin{array}{l} A_{lm}^{\alpha',LO} U_1^{\alpha'}(\mathbf{r}') \\ + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{U}_1^{\alpha'}(\mathbf{r}', E_{1,l}^{\alpha'}) \\ + C_{lm}^{\alpha',LO} U_1^{\alpha'}(\mathbf{r}', E_{2,l}^{\alpha'}) \end{array} \right] Y_{lm}^l(\mathbf{r}') , & \mathbf{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III -29})$$

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

## FPLAPW

Les trois coefficients :  $A_{lm}^{\alpha',LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha',LO}$ ,  $C_{lm}^{\alpha',LO}$  sont déterminés comme suit : les fonctions doivent être normalisées et la valeur de la pente à la frontière de la sphère est null. L'addition des orbitales locales augmente la dimension de la base LAPW. Le temps de calcul est légèrement augmenté ce qui permet d'obtenir une meilleure précision.

### III.3.7.2 La méthode APW+lo :

Sjöstedt et al [96], Ont prouvé que la méthode standard LAPW avec l'addition d'orbitales locales sur les ondes planes n'est pas la manière la plus efficace pour linéariser la méthode APW de Slater. En ajoutant une base lo (orbitales locales), l'ensemble sera indépendant d'énergie  $E_\ell$  et de la même dimension que la méthode APW, dans ce sens APW+lo combine les deux bases APW et LAPW+LO :

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

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

- 2- Des orbitales locales :

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

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

Dans le calcul, on peut utiliser un mélange de bases LAPW de APW+lo pour différents atomes Madsen, et al. , *Efficient linearization of the augmented plane-wave method*.

### III.4 Le code WIEN2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode

FPLAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [97].

### *III.4.1 Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k :*

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-(L) APW+lo, dans le code Wien2k [98]. nous avons passé généralement par trois étapes:

#### *III.4.1.1 La première étape c'est l'initialisation:*

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants (figure (II-6)) qui sont liés par C. Shell Script :

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

**LSTART:** Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales [99].

**SYMMETRY:** Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

**KGEN:** Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

**DSTART:** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

#### *III.4.1.2 la deuxième étape les calcule SCF :*

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0:** Génère le potentiel à partir de la densité.

# FPLAPW

**LAPW1:** Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER:** Mélange les densités d'entrée et de sortie..

# FPLAPW

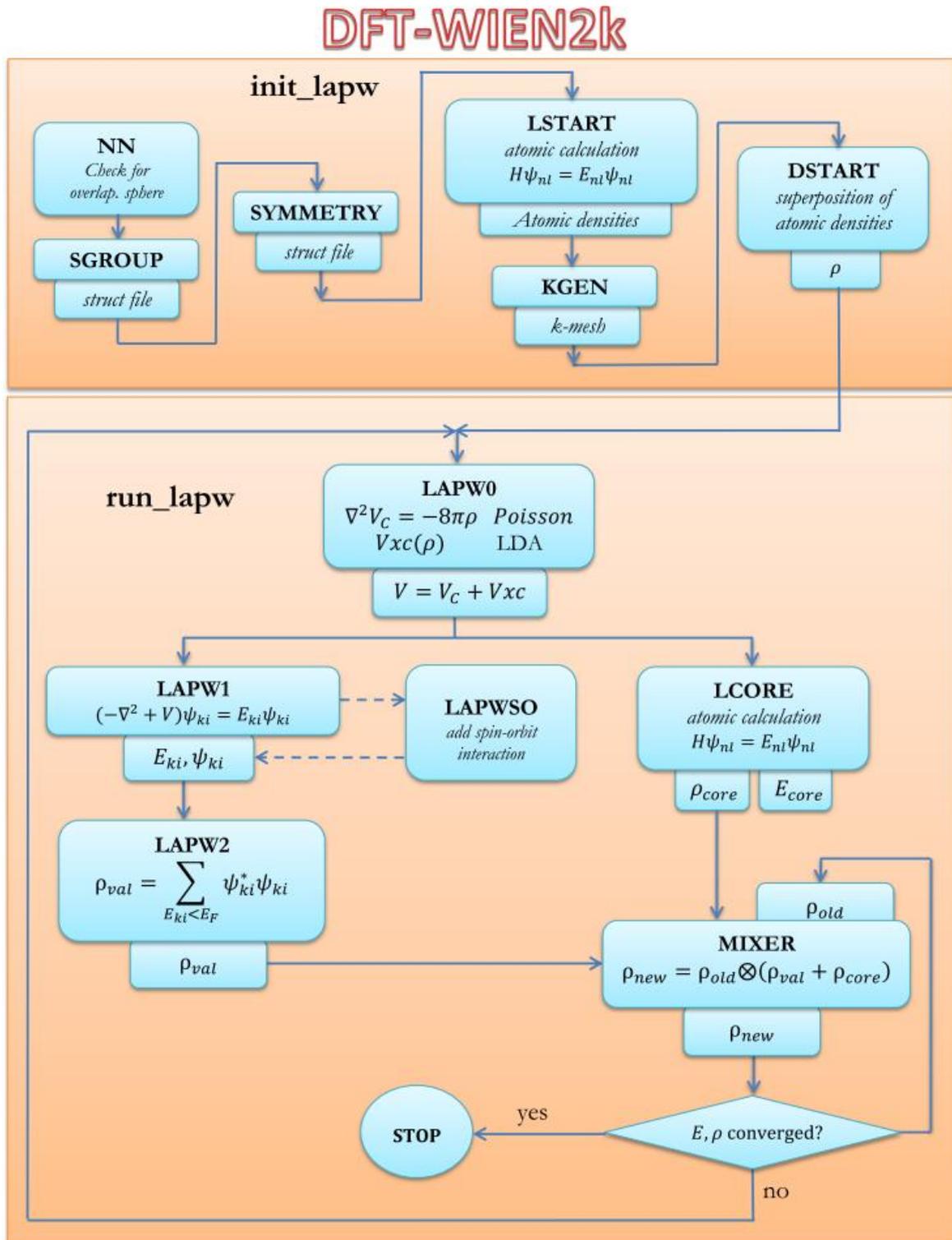


Figure III. 2 Schéma du code WIEN2k.

### *III.4.1.3 La troisième étape : exploration des propriétés des matériaux :*

Après le calcul SCF, on peut utiliser :

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

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

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

# Chapitre IV: Résultats et discussion

## *IV. Résultats et discussion*

### *IV.1 Introduction:*

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

Dans ce travail, nous avons effectué un calcul basé sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisée FPLAPW. Et pour le traitement du potentiel d'échange et de corrélation l'approximation GGA-PBEsol [33] (notée par la suite par GGA) et l'approximation mBJ-GGA-PBEsol (notée par la suite par mBJ-GGA) ont été utilisées.

Ce chapitre est organisé comme suit :

Après une introduction nous avons reporté les détails théoriques et les valeurs des paramètres d'entrée utilisés dans cette étude ainsi que les résultats obtenus avec leurs interprétations détaillées des matériaux EuX (X= N, P, As, Sb et Bi). Commencant par la première partie qui consiste à étudier les propriétés structurales et la pression de transition des Eux en utilisant l'approximation GGA dans les deux formes NaCl et CsCl ; suivi par la deuxième partie qui consiste à calculer les propriétés magnétiques des Eux dans la forme NaCl et en utilisant la GGA. Et terminant par la troisième partie qui consiste à calculer les propriétés électroniques des EuX en utilisant l'approximation GGA [33] et l'approximation mBJ-GGA [100] dans la forme NaCl.

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé le code Wien2K basé sur la méthode des ondes planes linéarisées avec le potentiel total (*FP-LAPW*)

# Résultats et discussion

## IV.2 Détails de calcul:

Dans cette mémoire de fin d'étude les calculs sont effectués à l'aide du code *Wien2K*. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la *DFT* de la méthode des ondes planes augmentées linéarisée avec un potentiel total (*FP-LAPW*). L'objectif principal de nos travaux est l'étude de l'état magnétique et des propriétés électroniques des composées *EuX* ( $X= N, P, As, Sb$  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.

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

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

	L'approximation	$R_{MT} * K_{max}$	$I_{max}$	$R_{MT}Eu$	$R_{MT}X$	$G_{max}$
<b>EuN</b>	<b>GGA</b>	9	10	2.4	1.8	24
<b>EuP</b>	<b>GGA</b>	9	10	2.4	1.8	24
<b>EuAs</b>	<b>GGA</b>	9	10	2.4	1.8	24
<b>EuSb</b>	<b>GGA</b>	9	10	2.4	2.2	24
<b>EuBi</b>	<b>GGA</b>	9	10	2.4	3	24

## IV.3 Propriétés structurales et état magnétique :

La description la plus significative des propriétés de l'états fondamentale de ce type de méthodes est consacrée à la détermination des paramètres des réseaux, du module de compressibilité (B) de sa dérivée. Le calcul des états des énergies fondamentales est rapporté

## Résultats et discussion

pour différentes 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 [101] 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  $E_{\text{tot}}$  en fonction du volume :

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

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

Le but de cette partie du travail est de décrire la stabilité magnétiques de  $\text{EuX}$  ( $X = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  et  $\text{Bi}$ ). C- à-d obtenir des informations sur le comportement magnétique de l'état fondamental de ces composés.

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

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

## Résultats et discussion

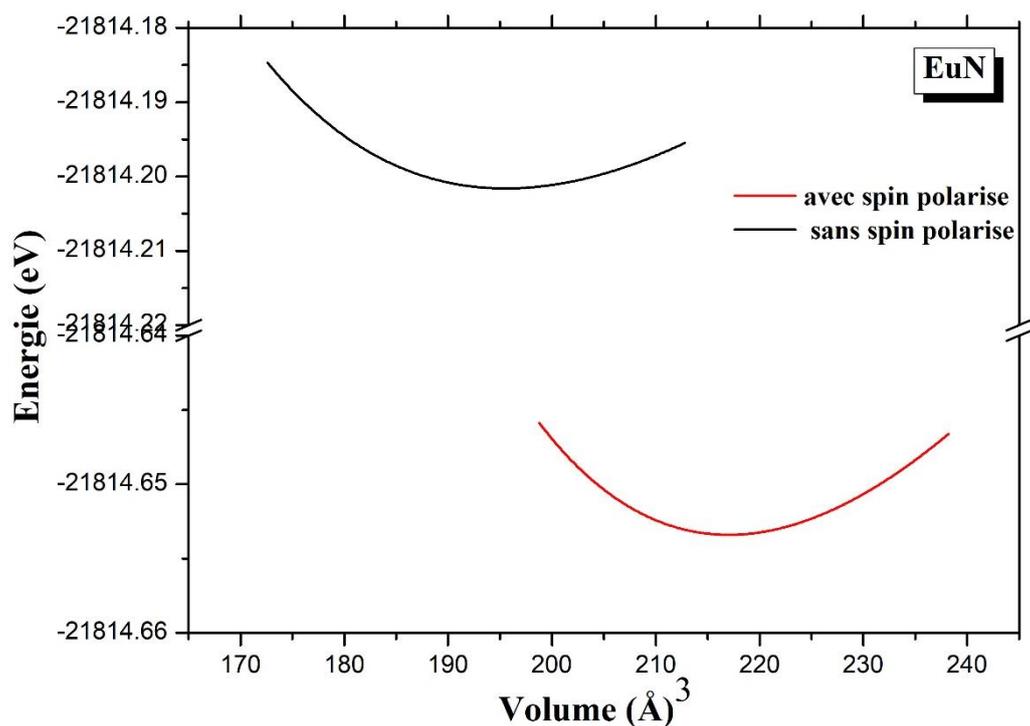


Figure IV. 1 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de EuN dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

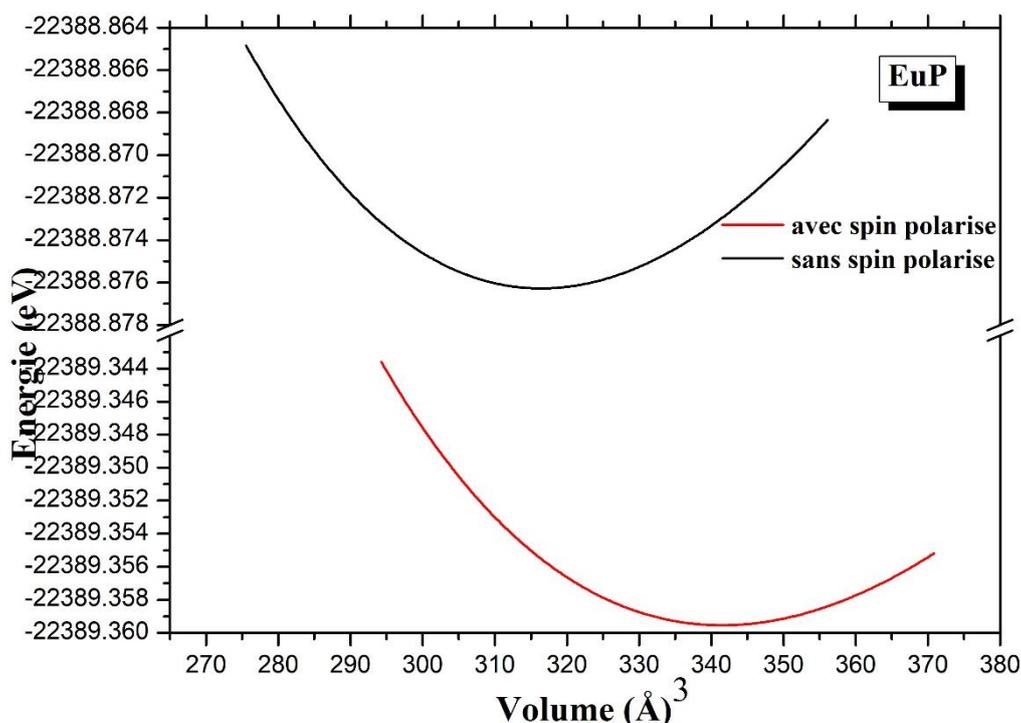
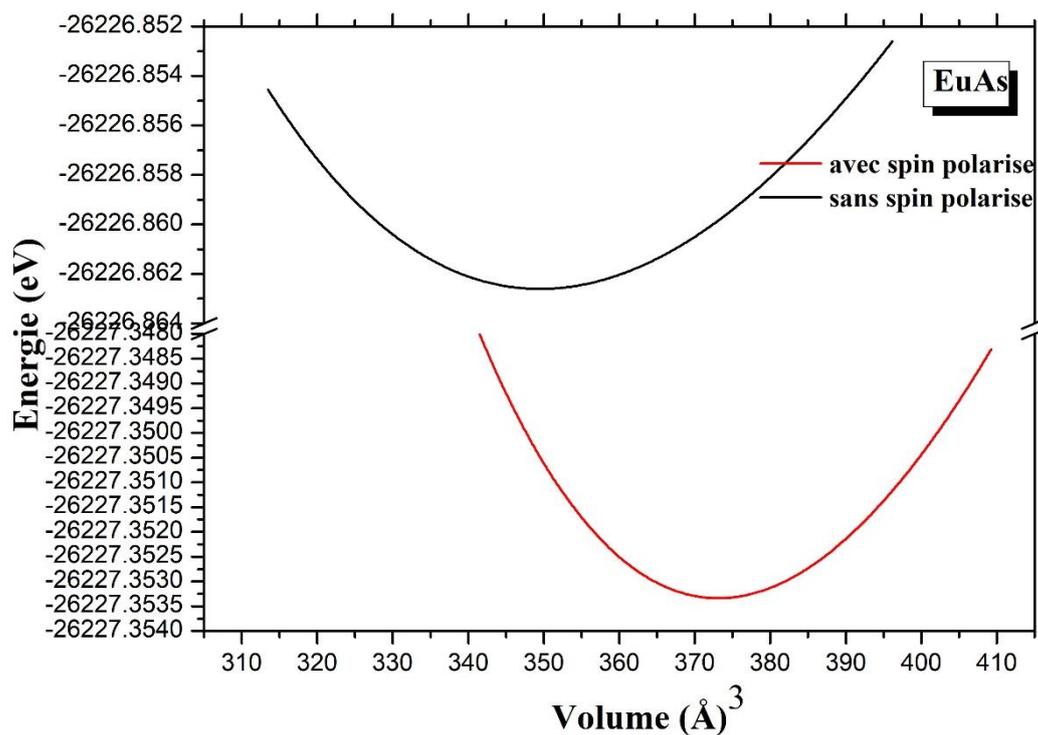
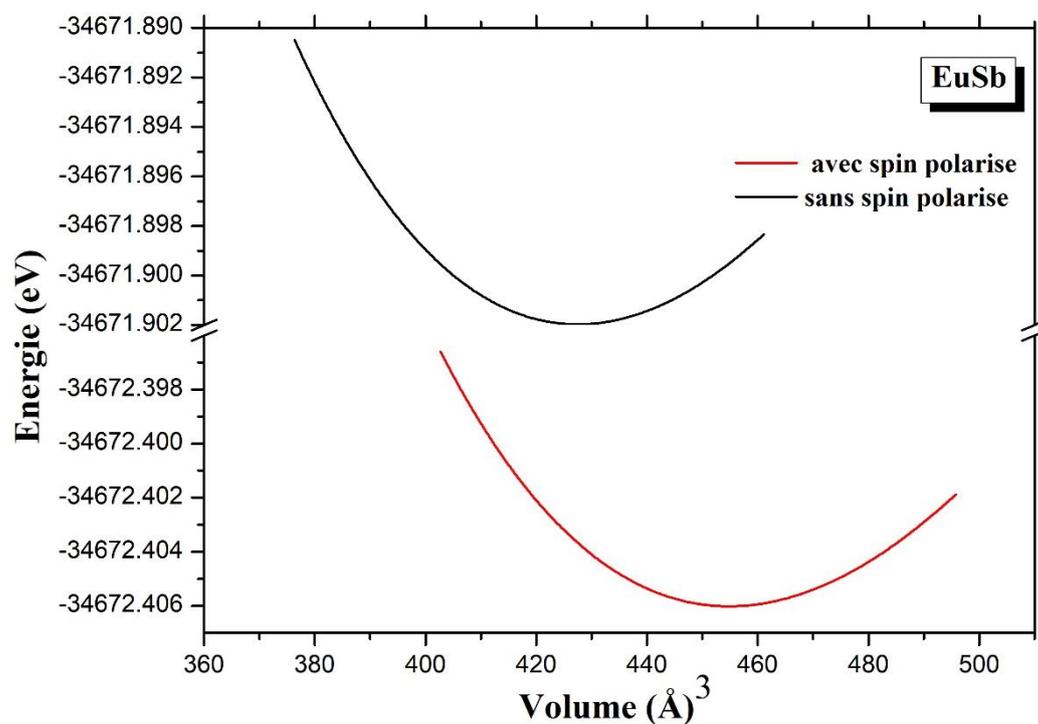


Figure IV. 2 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de EuP dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

## Résultats et discussion

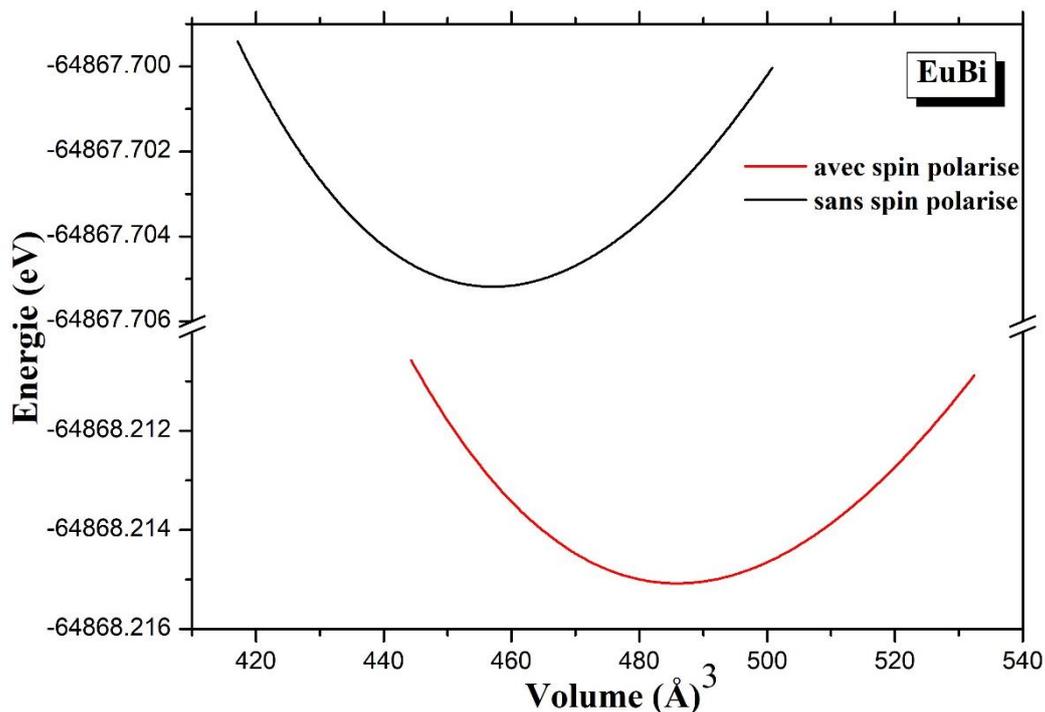


**Figure IV. 3** Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de EuAs dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).



**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 EuSb dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

## Résultats et discussion



**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 EuBi dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

On a calculé la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et antiferromagnétique des composants EuX (X=N, P, As, Sb et Bi) dans la structure NaCl et en utilisant l'approximation GGA. Les résultats sont regroupés dans le Tableau (IV. 2).

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

	EuN	EuP	EuAs	EuSb	EuBi
$\Delta E_{FM-AFM}(eV)$	- 45.182 %	- 45.184%	-49.07%	- 50.41%	- 50.54%
$\Delta E_{FM-AFM}(eV)$	-49% [22]	-	-	-	-

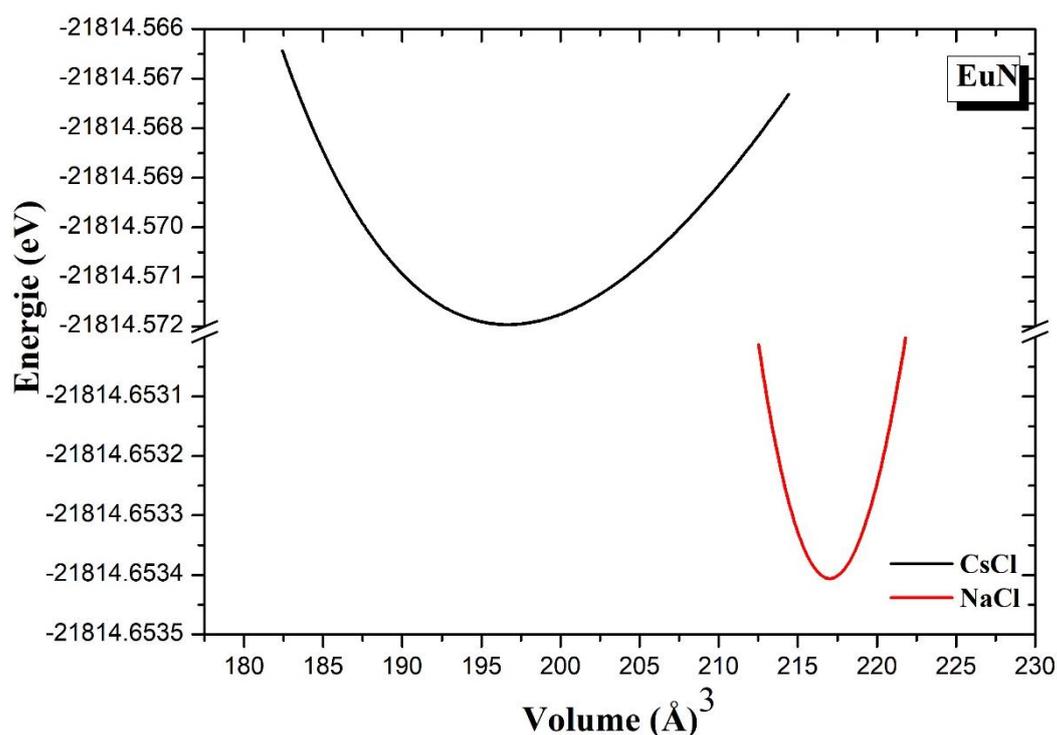
Pour des paramètres du réseau différent du EuX, la différence d'énergie  $\Delta E_{FM-AFM}(eV)$  est trop faible  $\approx -4.5$  meV pour EuN et EuP,  $\approx -4.9$  meV pour EuAs et  $\approx -5$  meV pour EuSb et EuBi. La  $\Delta E$  augmente en valeur absolue avec l'augmentation du nombre

## Résultats et discussion

atomic Zx. On conclue aussi du Tableau (IV. 2) que l'état le plus favoris des EuX est l'état FM pour tous les cinq composants. Après une comparaison avec le travail fait par Johannes et *al.* [22], nos résultats sont plus au moins comparable.

### IV.3.2 Etude de La stabilité de phase :

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



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

## Résultats et discussion

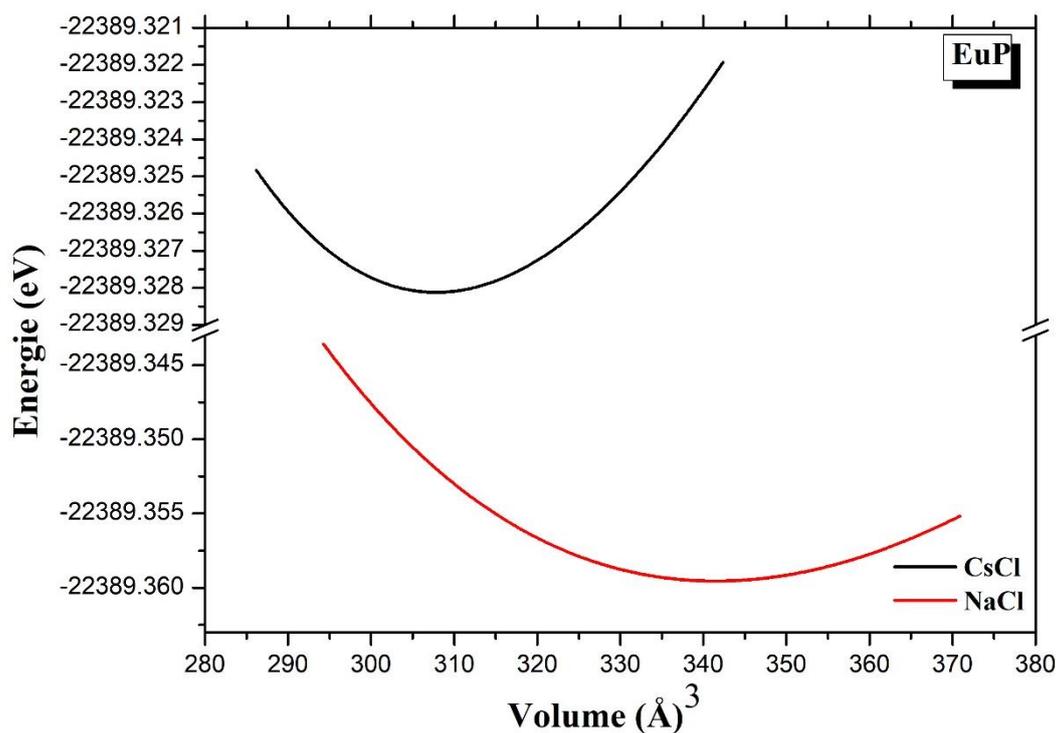


Figure IV. 7 La variation de l'énergie en fonction de volume du EuP dans la structures B1 et B2 en Utilisant l'approximation (GGA).

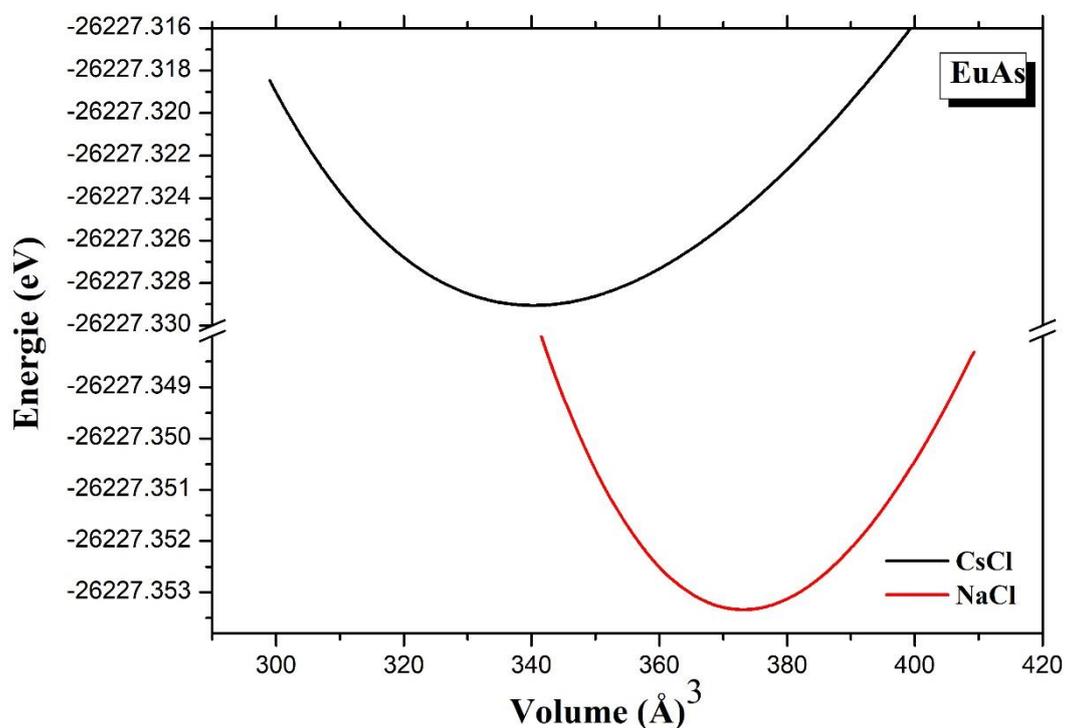


Figure IV. 8 La variation de l'énergie en fonction de volume du EuAs dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA)

## Résultats et discussion

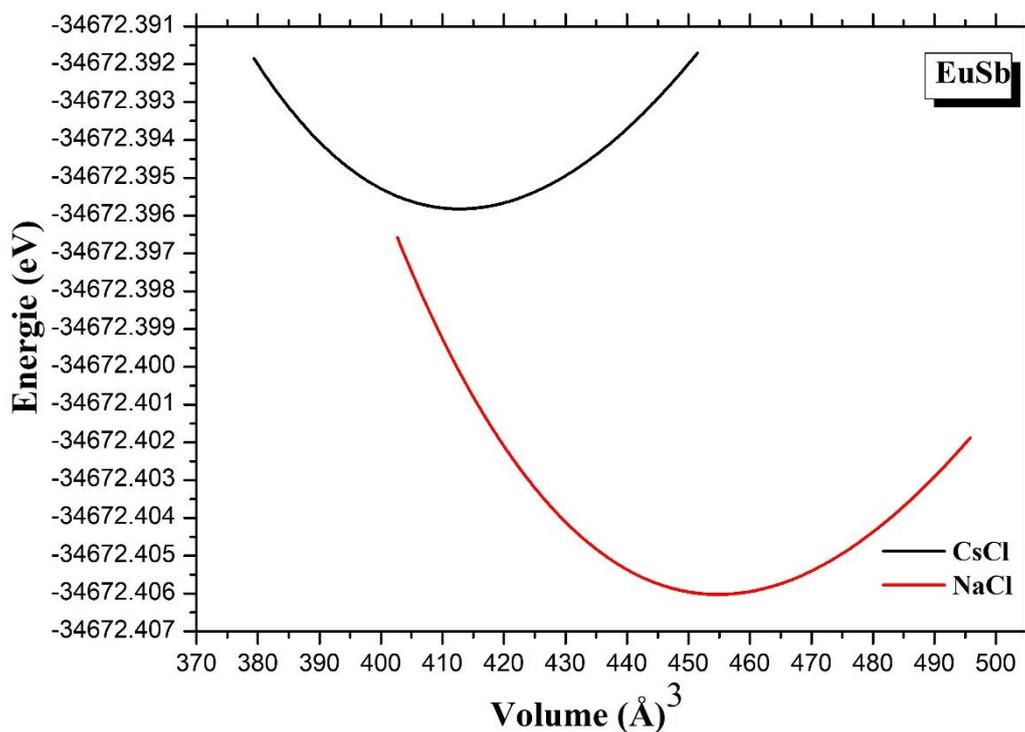


Figure IV. 9 La variation de l'énergie en fonction de volume du EuSb dans la structures B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).

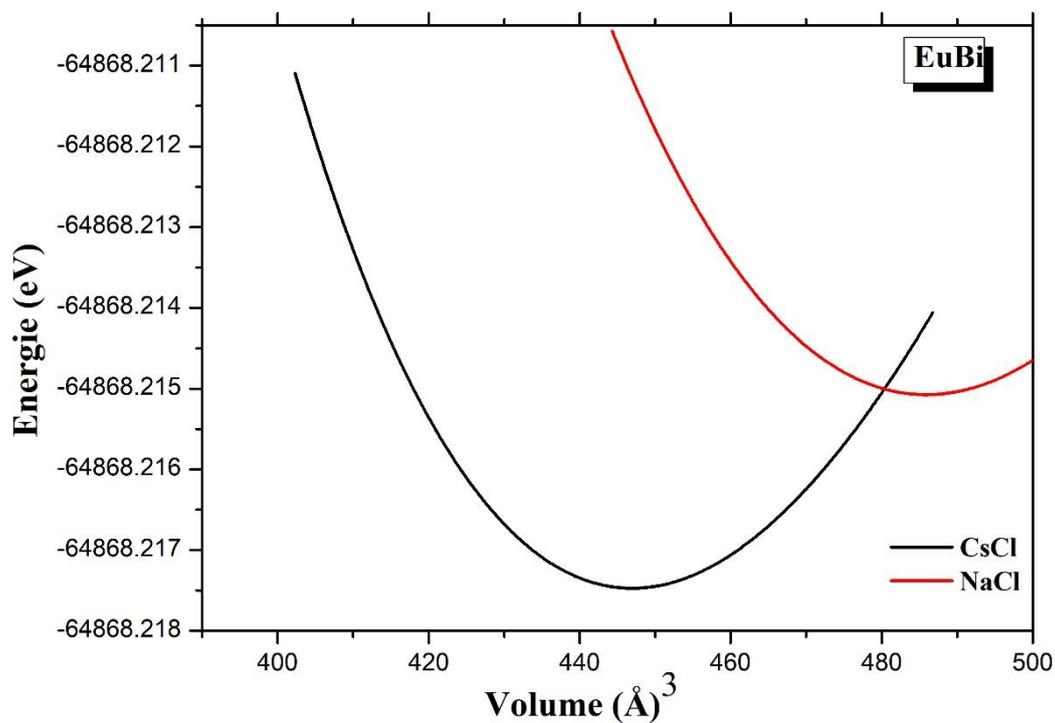


Figure IV. 10 La variation de l'énergie en fonction de volume du EuBi dans la phase B1 et B2 en utilisant l'approximation (GGA).

## Résultats et discussion

D'après les Figures (IV.6, IV.7, IV.8 et IV.9) on observe que :

- La valeur de l'énergie la plus faible correspond à la structure B1 (NaCl). Ce qu'il n'est pas le cas pour la structure EuBi Figure (IV10).
- EuN et EuP se cristallisent dans la structure NaCl ce qui est en bon accord avec la littérature.
- Pour la structure EuAs on a fait un calcul dans la structure NaCl et CsCl mais il a fallu aussi faire un calcul dans la structure Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ce qu'il n'était pas possible à cause du matériel disponible. Mais d'après le résultat obtenu, EuAs est plus stable dans la structure NaCl que dans la structure CsCl, ce qui est la même remarque pour EuSb.
- La structure EuBi, un comportement différent est obtenu. Cette structure a été trouvée plus stable dans la forme CsCl que celle de la forme NaCl. Et à cause de l'absence des données théorique et expérimentales aucune comparaison ne peut être effectuée.

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

## Résultats et discussion

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

	La phase		$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
EuN	B1	Nos calculs	<b>5.041</b>	<b>118.1348</b>	<b>5.688</b>
		Théo	5.017 [30]		
			5.022 [22]	130	
			5.14 [23]	110	-
			5.14 [31]		
			5.0 [18]		
			5.00[29]	-	-
			4.98 [25]	164.95	-
	Exp	5.0 [16]			
	B2	Nos calculs	<b>3.081</b>	<b>113.051</b>	<b>4.62</b>
theo		2.873 [25]	154.4	-	
EuP	B1	Nos calculs	<b>5.871</b>	<b>57.249</b>	<b>3.504</b>
		Théo	5.7 [18]		
			5.754 [22]	86	-
			5.756 [28]		
	Exp	5.75 [16]			
	B2	Nos calculs	3.5731	56.099	4.055

## Résultats et discussion

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

	La phase		$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$
EuAs	B1	Nos calculs	6.047	49.774	4.44
		Théo	5.9 [18]	-	-
		Exp	5.75 [10]		
	6.18 [16]				
B2	Nos calculs	3.69	49.202	4.273	
EuSb	B1	Nos calculs	6.46	37.89	3.91
		Théo	6.1 [18]	-	-
	B2	Nos calculs	3.940	38.088	3.374
EuBi	B1	Nos calculs	6.604	32.09	3.83
	B2	Nos calculs	4.046	33.625	5.228

Des Tableaux On constat que :

- Dans les deux forme NaCl et CsCl, le module de compressibilité  $B$  des  $\text{EuX}$  ( $X = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) diminue avec la diminution du nombre atomique  $Z_X$  ( $Z_N < Z_P < Z_{\text{AS}} < Z_{\text{Sb}} < Z_{\text{Bi}}$ ).
- Le paramètre de réseau augmente avec l'augmentation de  $Z_X$  ce qui est opposé à la remarque faite pour  $B$  et cela est normale puisque la variation entre ( $V_0$ ) et ( $B$ ) est proportionnel au volume de la maille élémentaire ( $V_0$ ) [101].
- Pour  $\text{EuN}$ ,  $\text{EuP}$  et  $\text{EuAs}$ , nos résultats sont en bon accord avec le travail théorique et l'expérimental. Alors que pour  $\text{EuSb}$  et  $\text{EuBi}$ , 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  $\text{EuSb}$  et  $\text{EuBi}$ , n'est pas définis ni expérimentalement ni théoriquement.

## Résultats et discussion

### *IV.4 transformation structurales à des pressions différentes:*

#### *IV.4.1 Rappel sur les propriétés thermodynamiques :*

L'enthalpie (H) est l'énergie totale d'un système, soit la somme de tous les types d'énergie qu'il contient à pression constante. Elle est exprimée en joules (J) ou en kilojoules (kJ).

L'enthalpie H est définie par la relation :

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

Avec :

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

**P**: La pression

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

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

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

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

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

## Résultats et discussion

### IV.4.2 Etude de la pression de transition des composés EuX:

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

Nous avons utilisé GGA pour approximer le changement d'enthalpie des composés EuX dans les phases B1 et B2 en fonction de la pression. Le changement de phase de B1 à B2 est montré dans les figures (IV.11, IV.12, IV.13, IV.4 et IV.5) pour EuN, EuP, EuAs, EuSb et EuBi, respectivement. Et aussi les résultats sont regroupés dans le Tableau (IV.5).

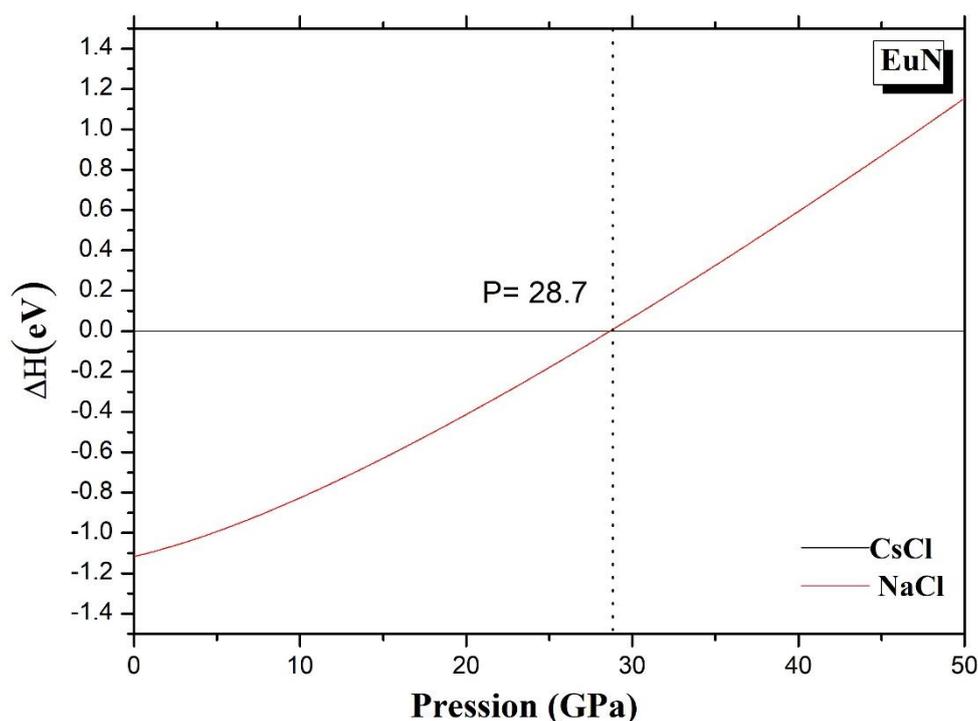


Figure IV. 11 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du EuN dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

## Résultats et discussion

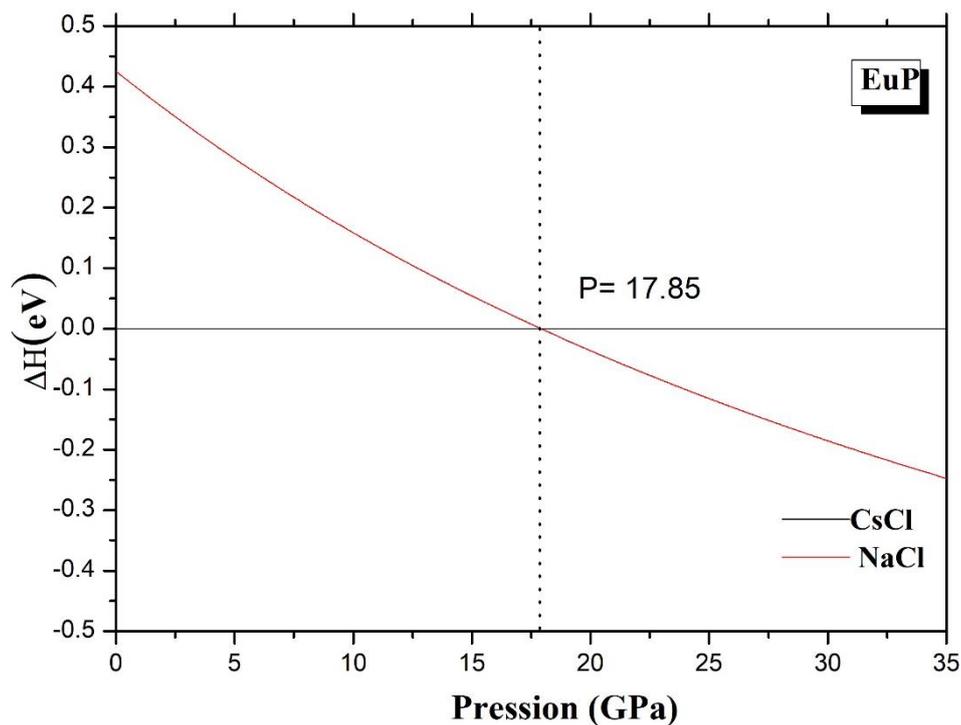


Figure IV. 12 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du EuP dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

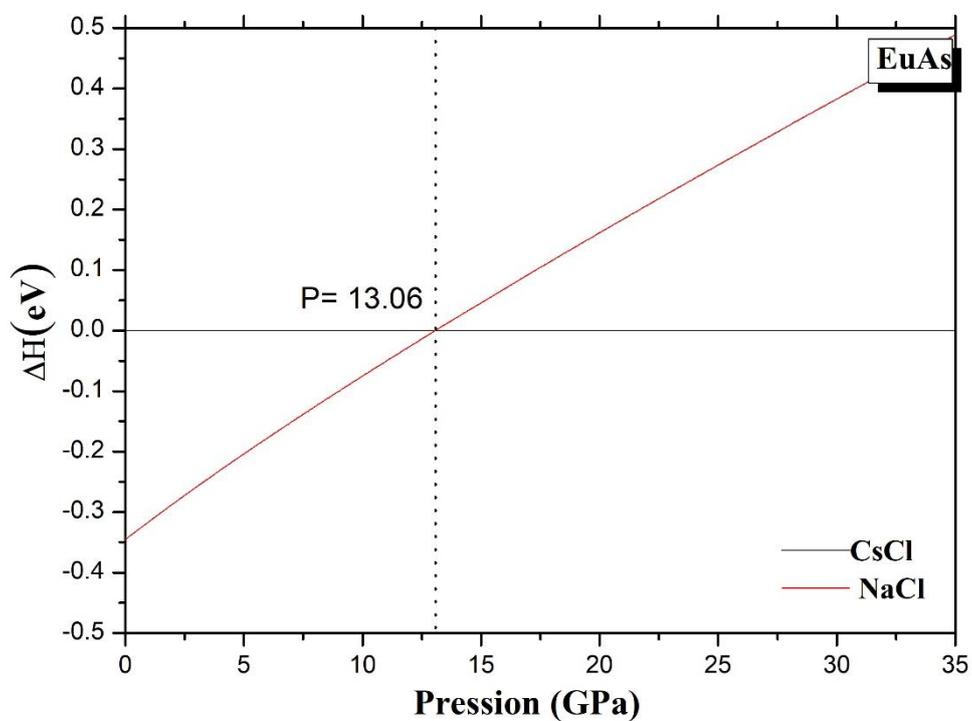


Figure IV. 13 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du EuAs dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

## Résultats et discussion

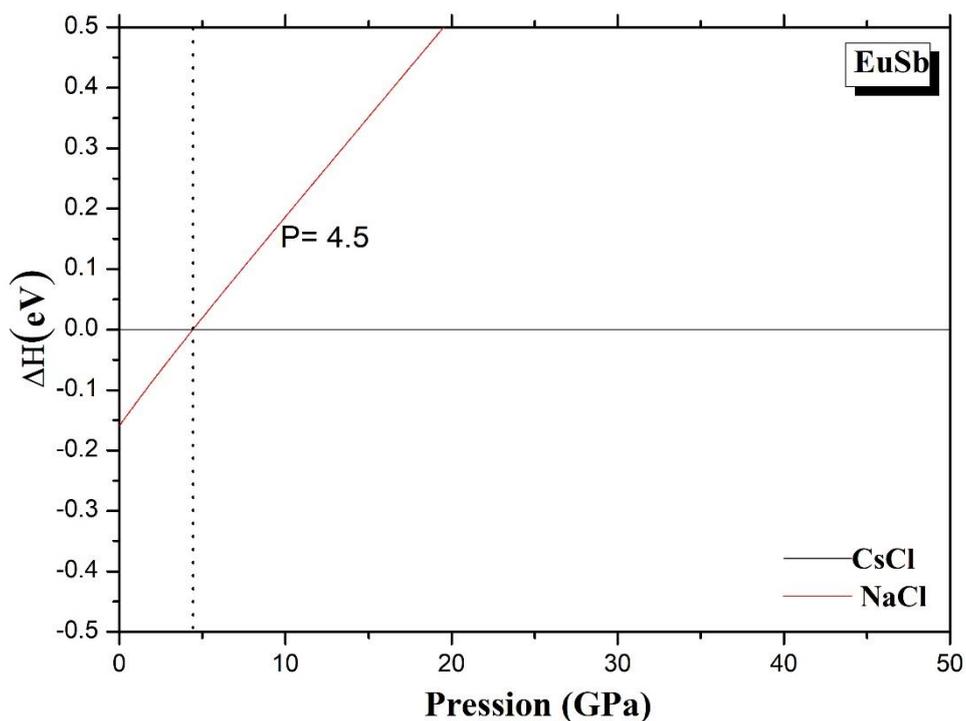


Figure IV. 14 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du EuSb dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

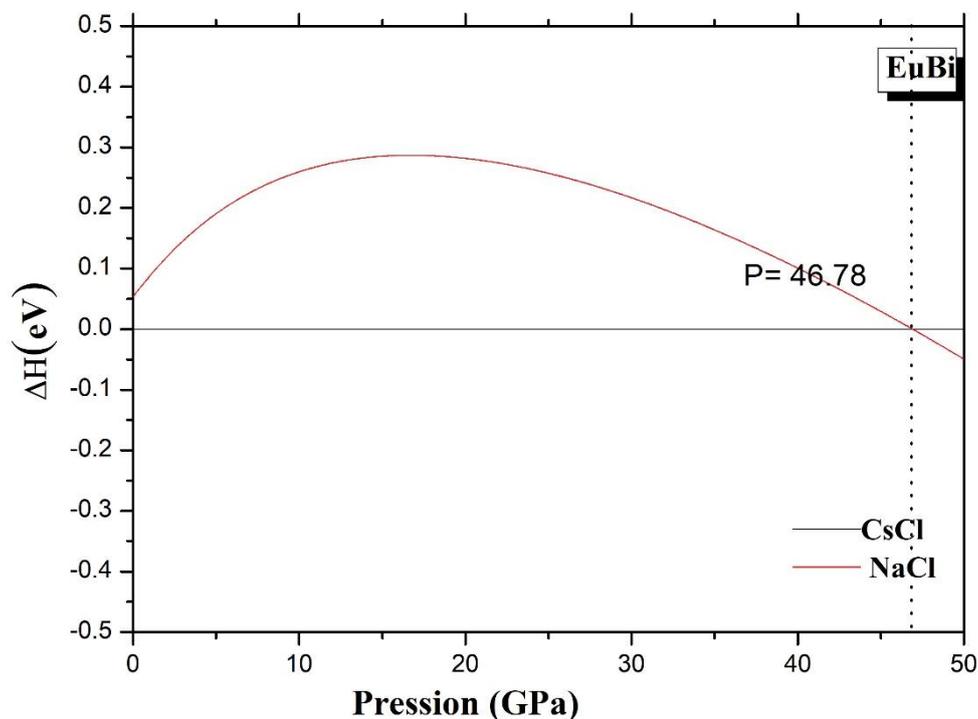


Figure IV. 15 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du EuBi dans les deux phases « B1 et B2 » calculée par l'approximation de GGA.

## Résultats et discussion

D'après la figure IV.11 qui correspond à la structure EuN on remarque que la transition de phase de la structure NaCl vers CsCl se fait à une pression de 28.7 GPa ce qui ne correspond pas au travail théorique fait par Pagare et *al.* [25] qui ont trouvés une valeurs de 14.6 GPa, cela peut être due à la méthode utilisée.

Des figure (IV.12, IV.13 et IV.14), il est visible que EuP, EuAs et EuSb se transitent de la forme NaCl vers CsCl à des pressions égales à 17.85 GPa, 13.06 GPa et 4.5 GPa respectivement. (Voir Tableau IV.5).

Par contre la figure (IV.15) qui représente la transition de phase de EuBi, montre un comportement différent. Le EuBi est plus stable dans la structure CsCl puis il transite vers NaCl et il revient à la forme CsCl à la pression 46.78 GPa.

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

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

	<b>EuN</b>	<b>EuP</b>	<b>EuAs</b>	<b>EuSb</b>	<b>EuBi</b>
<b>PT(GPa)</b>	28.7	17.85	13.06	4.5	-Une valeur négative -Puis la pression 46.78
	14.6 [25]				

## Résultats et discussion

### III.5. Les propriétés magnétiques des $\text{EuX}$ ( $\text{N}$ , $\text{P}$ , $\text{As}$ , $\text{Sb}$ et $\text{Bi}$ ):

#### III.5.1. Rappel de magnétisme:

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

D'après la mécanique quantique, l'origine du magnétisme dans la matière est due au mouvement orbitalaire des électrons autour du noyau, ce mouvement circulaire est associé à un moment cinétique orbitalaire  $L$  et un moment magnétique dipolaire orbitalaire  $\vec{m}_0$  et mouvement de l'électron autour de lui-même crée un moment cinétique de spin  $S$  et un moment dipolaire magnétique de spin  $\vec{m}_s$ .

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 orbitale

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

**Paramagnétique** : indépendante du champ extérieur ; le matériau est légèrement attiré vers le champ magnétique extérieur.

**Ferromagnétique** : dépendante du champ extérieur ; le matériau est très fortement attiré vers le champ magnétique extérieur.

## Résultats et discussion

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

Dans le Tableau IV.6 nous présentons les valeurs du moment magnétique total et locale calculé par l'approximation GGA des composés EuN, EuP, EuAs, EuSb et EuBi pour la phase cristalline NaCl.

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

<i>Les composé</i>	<i>Methods</i>	$m_0$ (Eu) ( $\mu$ /atome)	$m_0$ (X) ( $\mu$ /atome)	$m_0$ totale ( $\mu$ 0/atome)
<i>EuN</i>	<i>Nos calculs</i>	6.245	-0.369	5.998
	<i>SIC-LSD [20, 21]</i>	6.302	-0.301	6.000
	<i>SP [26]</i>	6.246	-0.396	5.996
	<i>LSDA [26]</i>	6.563	-0.645	6.000
	<i>SIC-LSD [18]</i>	-	-	6.98
<i>EuP</i>	<i>Nos calculs</i>	6.370	-0.142	6.16
	<i>SIC-LSD [18]</i>	-	-	7.03
<i>EuAs</i>	<i>Nos calculs</i>	6.442	-0.216	6.241
	<i>SIC-LSD [18]</i>	-	-	7.05
<i>EuSb</i>	<i>Nos calculs</i>	6.500	-0.091	6.300
	<i>SIC-LSD [18]</i>	-	-	7.06
<i>EuBi</i>	<i>Nos calculs</i>	6.55	0.092	6.4

On note que le moment magnétique total des EuX (X=N, P, As, Sb et Bi) est égal à  $\approx 6 \mu_B$  ce qui est le même résultat obtenu par les deux travaux théorique de Huleil et *al.* [26] et

## Résultats et discussion

Aerts et *al.*[20] . On constate aussi du Tableau (IV.6) que la contribution de l'atome Eu 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 EuX (X=N, P, As, Sb et Bi) augmente avec augmentation des nombres atomiques  $Z_x$  ce qui est en bon accord avec le travail théorique de Aerts et *al.* [20] et Huleil et *al.* [26]. Mais si on compare avec le travail fait par Horne et *al.* [18], nos valeurs sont un peu loin par rapport à leurs

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

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

**Les métaux :** sont des matériaux dont les atomes sont unis par des liaisons métalliques. Il s'agit de corps simples ou d'alliages le plus souvent durs, opaques, brillants, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont généralement malléables. Les bande dans ce genre de type de matériau se chevauchent.

**Un semi-conducteur :** est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants. Le gap pour ce genre de type de matériau ne dépasse pas 6 eV.

**Un semi métal :** Un élément ayant certaines propriétés caractéristiques des métaux et d'autres des non-métaux. De nombreux métalloïdes donnent naissance à un oxyde amphotère (par exemple l'arsenic ou l'antimoine) et beaucoup sont des semi-conducteurs. Les bandes dans ce genre de matériau se chevauchent suivant une direction de spin et elles se recouvrent très faiblement dans l'autre direction de spin.

## Résultats et discussion

*Un demi-métal* : est un matériau qui se comporte comme un conducteur électrique vis-à-vis des électrons dont le spin est orienté le long d'une direction donnée et comme un isolant électrique ou un semiconducteur vis-à-vis des électrons dont le spin est orienté vers la direction opposée.

### IV.6.1. Structure de bande des $ErX$ :

Dans cette partie nous avons calculer les structure de bande de chaque composé  $EuX$  ( $X=N,P,As,Sb,Bi$ ) 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.

Les études expérimentales sur la structure électronique des composés  $EuX$  ( $X = N, P$ ) sont très rares. Les calculs théoriques sont également limités. D'après notre connaissance, et Jusqu'à présent, il n'y a eu que deux calculs publiés sur les mononictides d'euporium. Comme indiqué précédemment, Horne et *al.* [18] ont rapporté que  $EuN$  était demi-métallique sur la base de la méthode SIC-LSDA, et a été confirmé par Johannes et Pickett [22] qui ont utilisés la LDA+U.

Dans cette partie, nous avons calculé les structures de bandes des lanthanides  $EuX$  ( $X=N, Sb, Bi, P, As$  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.16- IV.20. Et nos valeurs des gaps ainsi celles théoriques sont reportées dans le Tableau (IV.7).

## Résultats et discussion

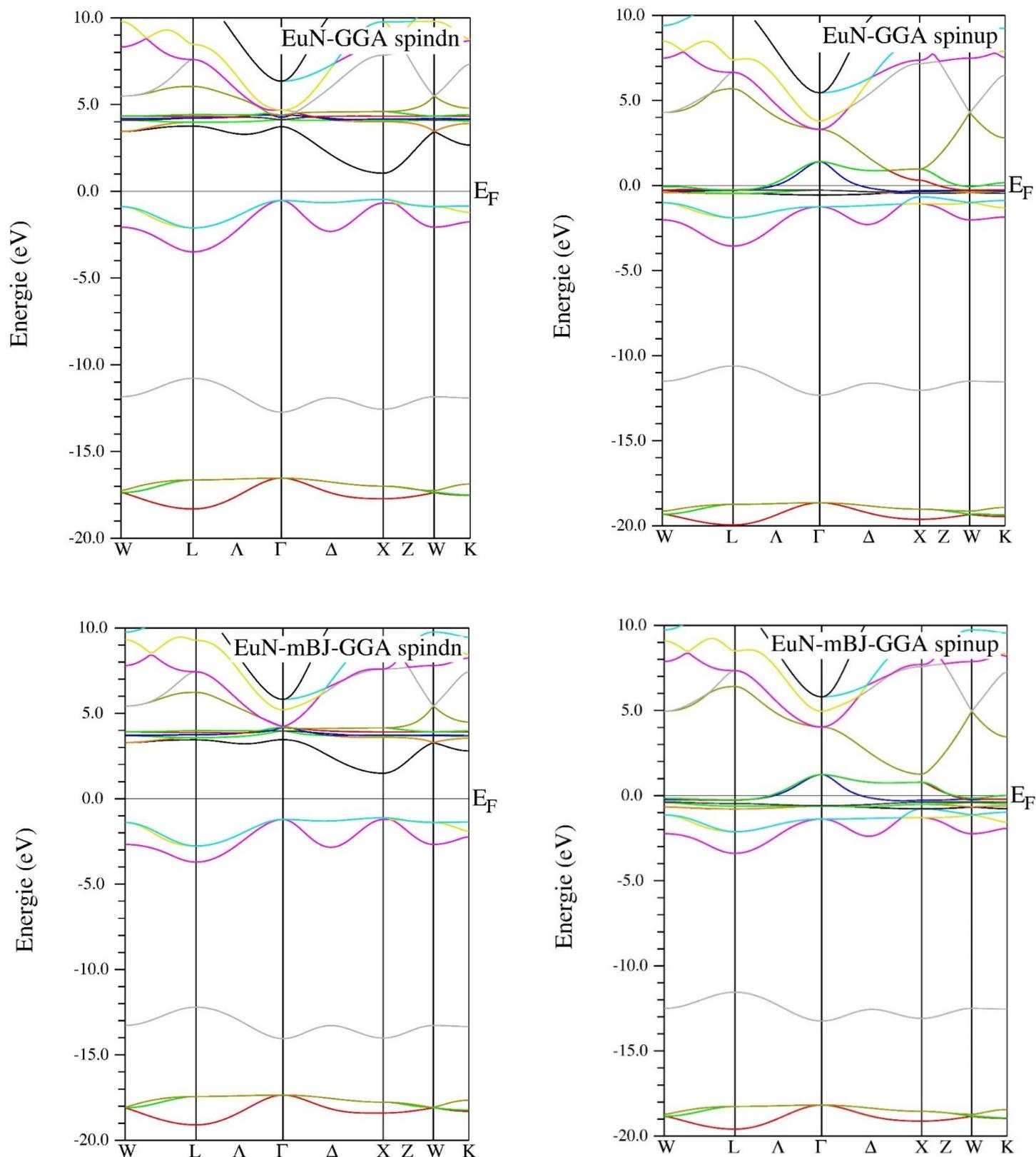
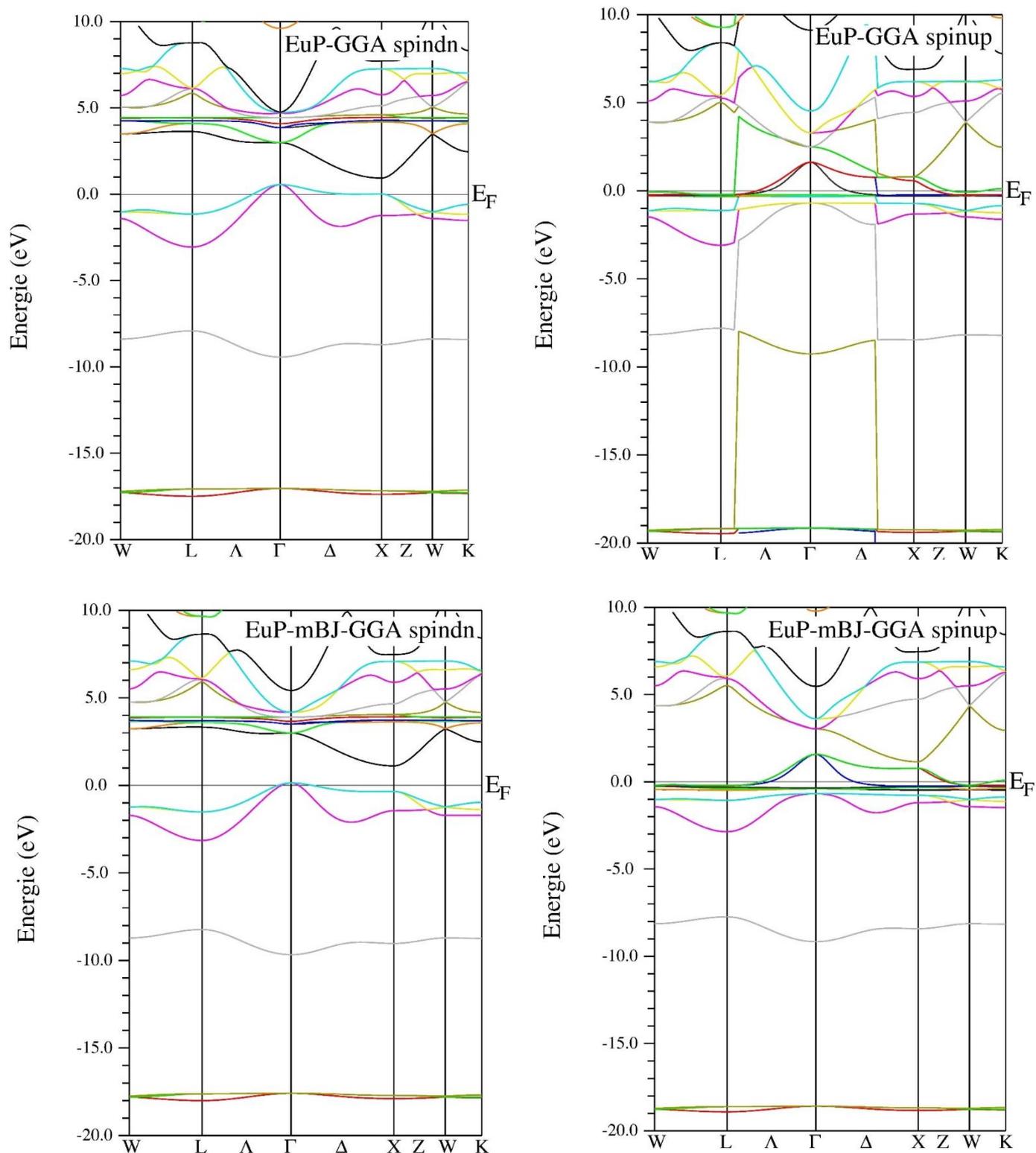


Figure IV. 16 Les Structure de bande de EuN dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

## Résultats et discussion



**Figure IV. 17** Les Structure de bande de EuP 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).

## Résultats et discussion

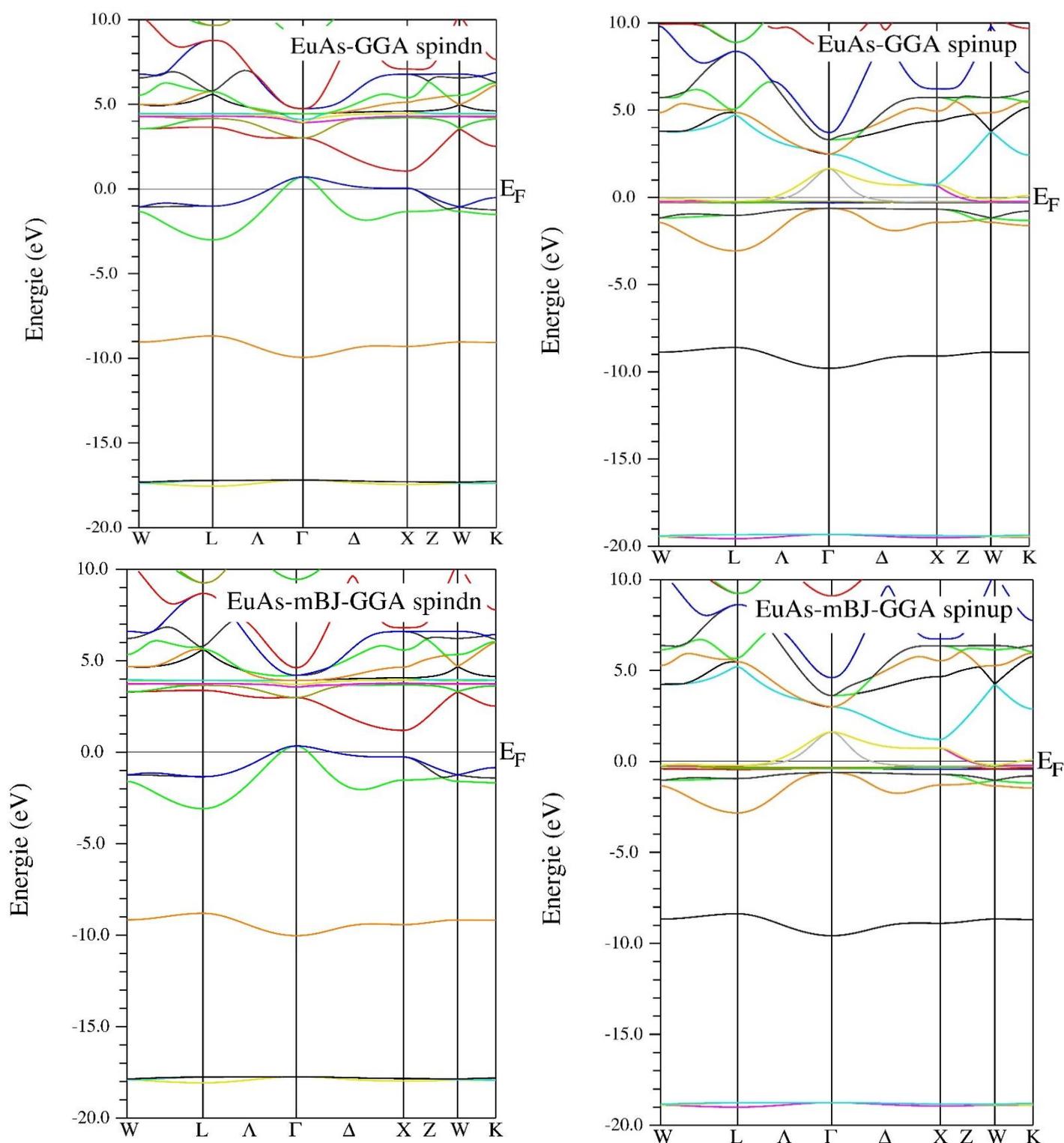
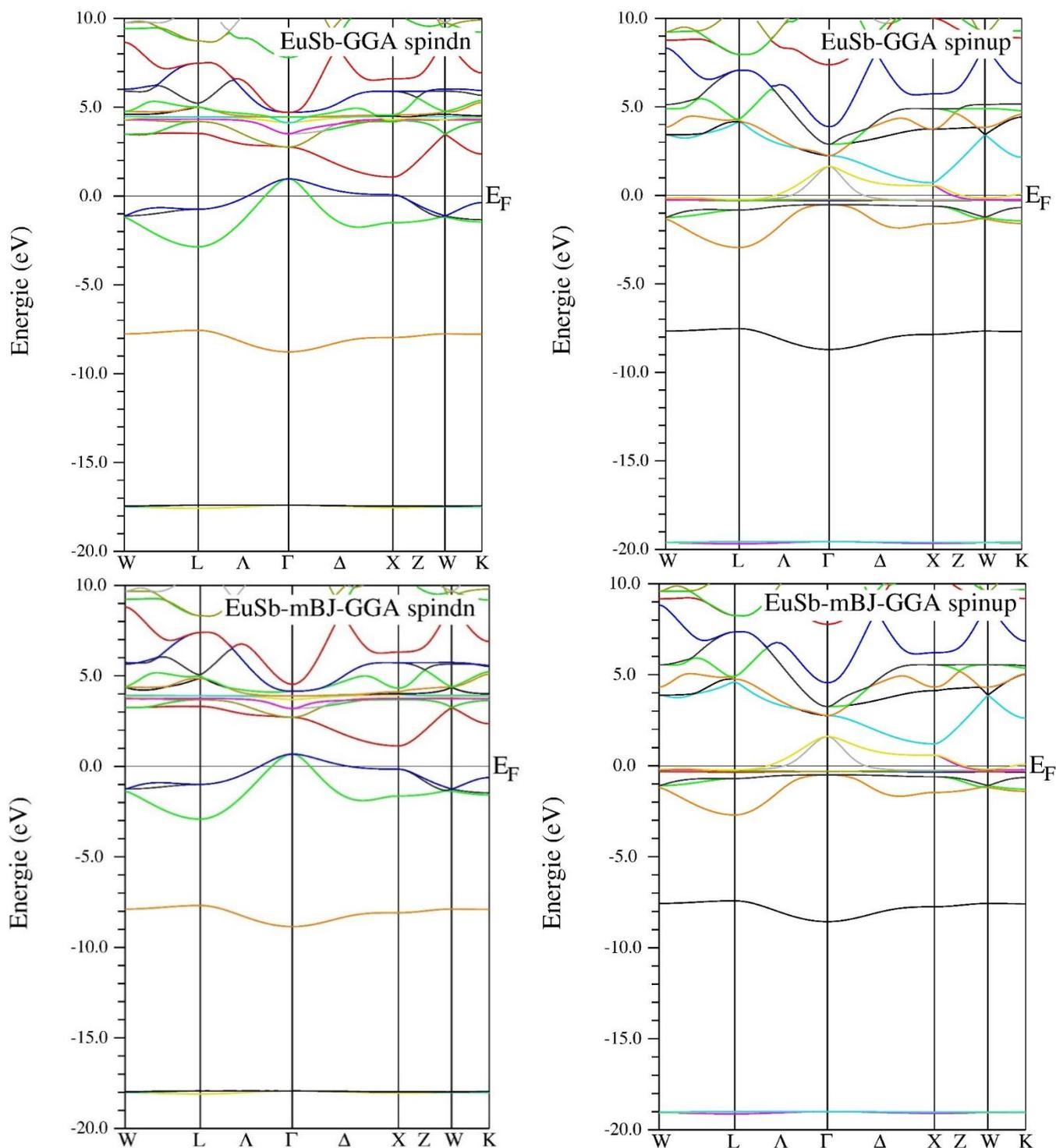


Figure IV. 18 Les Structure de bande de EuAs dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

## Résultats et discussion



**Figure IV. 19** 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).

## Résultats et discussion

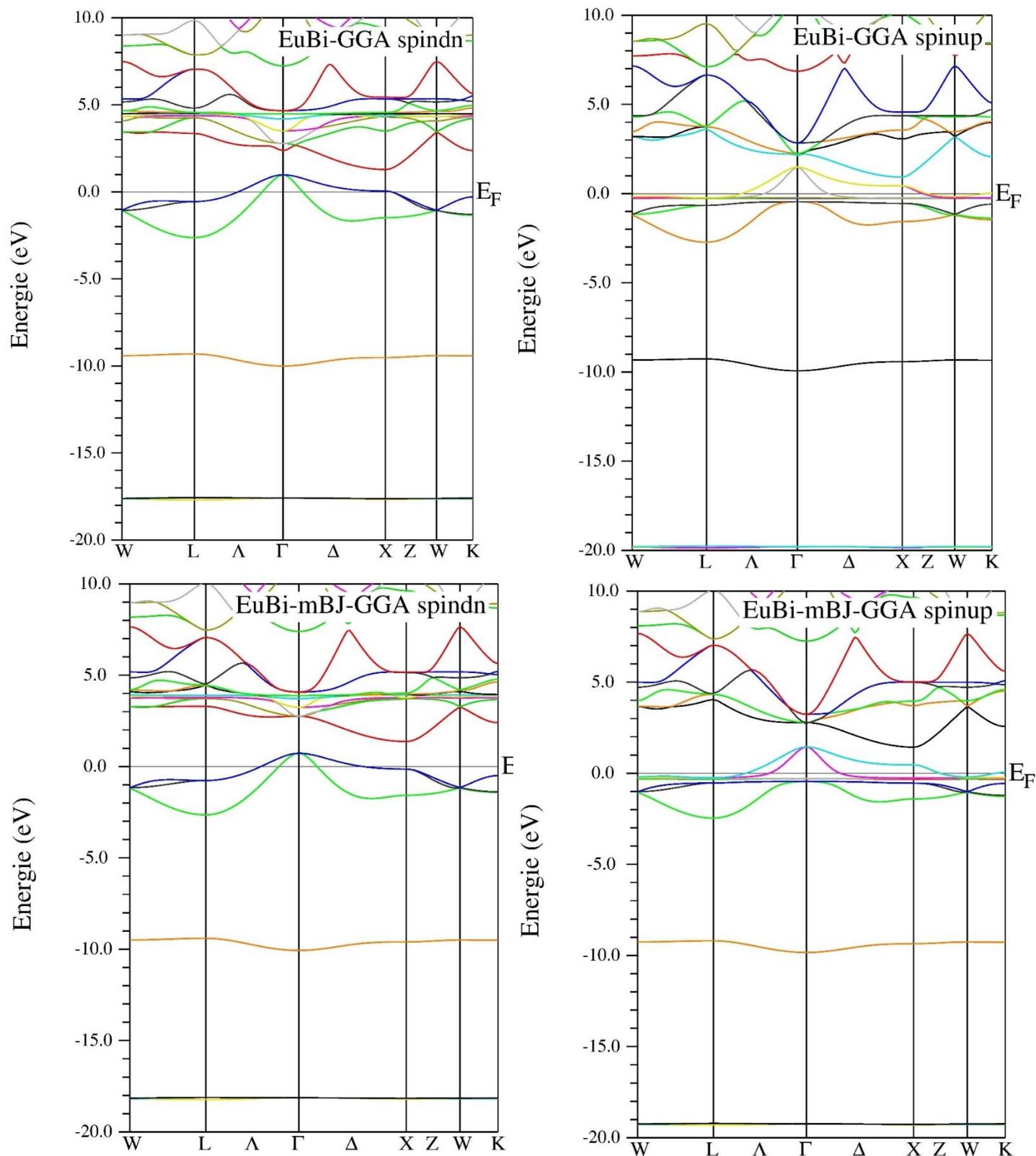


Figure IV. 20 Les Structure de bande de EuBi dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

## Résultats et discussion

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

		Méthode	Eg down (eV)	Eg up (eV)	Caractère
<b>EuN</b>	<b>Nos calcul</b>	<b>GGA</b>	1.57	-	<b>DM</b>
		<b>mBJ-GGA</b>	2.704	0.024	<b>Presque SSC</b>
	[20]	<b>SIC-LSD</b>	0.107	-	<b>DM</b>
	[18]	<b>SIC-LSD</b>	1.4	-	<b>DM</b>
	[26]	<b>SP</b>	1.4	-	<b>DM</b>
		<b>LSDA+U</b>	-	-	<b>M</b>
	[25]	<b>TBLMTO</b>	1.414	-	<b>DM</b>
	[102]	<b>LSDA+U</b>	0.5	-	<b>DM</b>
	[27]	<b>QSGW</b>	0.31	-	<b>DM</b>
[22]	<b>LDA+U</b>	-0.1	-	<b>Presque DM</b>	
<b>EuP</b>	<b>Nos calcul</b>	<b>GGA</b>	0.37	-	<b>DM</b>
		<b>mBJ-GGA</b>	1.19	-0.43	<b>SM</b>
	[18]	<b>SIC-LSD</b>	-	-	<b>M</b>
	[22]	<b>LDA+U</b>	-1	-	<b>M</b>
<b>EuAs</b>	<b>Nos calcul</b>	<b>GGA</b>	0.346	-	<b>DM</b>
		<b>mBJ-GGA</b>	0.85	-0.41	<b>SM</b>
	[18]	<b>SIC-LSD</b>	-	-	<b>M</b>
<b>EuSb</b>	<b>Nos calcul</b>	<b>GGA</b>	0.1	-	<b>Presque DM</b>
		<b>mBJ-GGA</b>	0.45	0.40	<b>SSC</b>
	[18]	<b>SIC-LSD</b>	-	-	<b>M</b>
<b>EuBi</b>	<b>Nos calcul</b>	<b>GGA</b>	0.30	-	<b>DM</b>
		<b>mBJ-GGA</b>	0.64	-0.01	<b>SM</b>

D'après les figures (IV.16, IV.17, IV.18, IV.19 et IV.20), et le Tableau (IV.5) on constat que :

- Le gap obtenu par l'approximation mBJ-GGA est plus grand par rapport à celui calculé par l'approximation GGA. Et cela est tout à fait normal puisque l'approximation mBJ-GGA corrige le gap.
- Les cinq composant EuX présente un caractère semi-conducteur suivant l'état de spin-dn en utilisant les deux approximations.
- La valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction sont situées au point  $\Gamma$  et X respectivement. Donc les EuX représentent un gap indirect  $\Gamma$ -X.
- Le EuN était trouvé demi-métal en utilisant l'approximation GGA avec un gap de  $E_g^{\Gamma-X} = 1.57$  eV, ce qui est en bon accord avec le travail de Horne et *al.* [18], Huleil [26]

## Résultats et discussion

et pagare [25] . Tandis que par l'approximation mBJ-GGA, le EuN était trouvé presque semi-semi-conducteur avec des gaps de  $E_g^{\Gamma-X} = 2.704$  eV et  $E_g^{\Gamma-X} = 0.024$  eV pour les états de spin-dn et spin-up respectivement.

- EuP et EuAs et EuBi ont un caractère demi-métallique avec l'utilisation de l'approximation GGA et un caractère semi-métallique avec l'utilisation de la mBJ-GGA puisque les bandes au niveau de Fermi des états de spin-up se chevauchent à peine ( $E_g^{\Gamma-X} = -0.43$  eV,  $E_g^{\Gamma-X} = -0.41$  eV et  $E_g^{\Gamma-X} = -0.01$  eV pour EuP, EuAs et EuBi respectivement). En comparant avec le travail théorique [18] et [22], nos résultats sont complètement différents.
- EuSb a un caractère presque demi-métallique en utilisant l'approximation GGA parce que le gap trouvé pour l'état de spin-dn est presque nulle  $E_g^{\Gamma-X}=0.1$  eV. Tandis que par l'utilisation de mBJ-GGA, le EuSb était trouvé un semi-semi-conducteur puisque il a deux gap différents  $E_g^{\Gamma-X}=0.45$  eV et  $E_g^{\Gamma-X}=0.4$  eV pour les états de spin-dn et spin-up respectivement.

# Conclusion

## Conclusion :

Le but principale de notre travail consiste à obtenir les propriétés structurales et les propriétés magnétique et électronique de cinq composés d'euporium pnictide  $\text{EuX}$  ( $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) qui est de la famille terre rares qui sont devenues incontournables dans nombreuses d'application (véhicules, production d'énergie verte..).

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

Nous rapportons les propriétés électroniques et magnétiques dans la phase  $\text{NaCl}$  et  $\text{CsCl}$  des  $\text{EuX}$ .

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  $\text{EuN}$ ,  $\text{EuP}$ ,  $\text{EuAs}$ ,  $\text{EuSb}$  et  $\text{EuBi}$  ainsi la transition des phases  $\text{NaCl}$  et  $\text{CsCl}$ . On a déterminé les paramètres des réseaux, les modules des compressibilités, et sa dérivée des  $\text{ErX}$  dans leurs phases magnétiques.

Pour les propriétés magnétiques structurales on a trouvé que :

- La structure la plus stable dans tous les composés  $\text{EuX}$  ( $\text{X}=\text{N}, \text{P}, \text{As}$  et  $\text{Sb}$ ) est la phase  $\text{B1}(\text{NaCl})$  par contre pour la structure  $\text{EuBi}$  est plus stable dans la phase  $\text{B2 CsCl}$ .
- 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  $\text{EuN}$  est le moins compressible tandis que  $\text{EuBi}$  est le plus compressible.

## Conclusion

- 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  $\approx 6 \mu\text{B}$  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 EuX (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 puis la Donc la mBJ-GGA corrige la valeur du gap.
- Nos calculs des états spin-dn et en utilisant la GGA et mBJ-GGA ont montrés tous les matériaux EuX présente un caractère semi-conducteur suivant l'état de spin-dn pour les deux approximations.
- Le EuN est un demi-métal en utilisant l'approximation GGA avec un gap de  $E_g^{\Gamma-X} = 1.57 \text{ eV}$ , ce qui est en bon accord avec le travail théorique, et avec l'approximation mBJ, le EuN était trouvé presque semi-semiconducteur.
- Le EuP, EuAs et EuBi ont un caractère demi-métallique avec l'utilisation de GGA et un caractère semi-métallique avec l'utilisation de la mBJ-GGA.
- EuSb est presque demi-métallique en utilisant la GGA parce que le gap trouvé pour l'état de spin-dn est presque nulle. Par l'utilisation de la mBJ-GGA, le EuSb était trouvé un semi-semiconducteur puisqu'il a deux gap différents pour les états de spin-dn et spin-up respectivement.

Enfin, nous espérons que ce travail constitue une contribution modérée à la littérature. Il sera intéressant dans le future de faire autre calcul pour les EuX dans la structure  $\text{Na}_2\text{O}_2$  pour voir s'ils existent dans cette forme.

## REFENRECE

1. D.M. Hoat, e.a., *Optik* 161 (2018) 335–341.
2. Pandit, P., et al., *Structural and electronic properties of Er-monopnictides under high pressure. Physica B: Condensed Matter*, 2010. **405**(9): p. 2245-2250.
3. Touia, A., M. Ameri, and I. Ameri, *Synthesis, crystal structure and physical properties of the thulium filled skutterudite TmFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> under the effect of the pressure: LDA and LSDA calculation. Optik*, 2015. **126**(21): p. 3253-3259.
4. Khalid, S., A. Sharan, and A. Janotti, *Hybrid functional calculations of electronic structure and carrier densities in rare-earth monopnictides. Physical Review B*, 2020. **101**(12): p. 125105.
5. Buschow, K., *Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. Reports on Progress in Physics*, 1977. **40**(10): p. 1179.
6. Hulliger, F. and B. Natterer, *Low-temperature specific heat of erbium pnictides. Solid State Communications*, 1973. **13**(2): p. 221-223.
7. Craven, W. and W. Ostertag, *LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF EUROPIUM AND YTTERBIUM INTERMETALLIC COMPOUNDS*, 1969, Aerospace Research Labs., Wright-Patterson AFB, Ohio; Corning Glass Works ....
8. McMasters, O. and K. Gschneidner Jr, *Rare earth intermetallic compounds*, 1964, Ames Lab., Ames, Iowa.
9. Sinha, S., *REFLECTION SPECTRA OF EUROPIUM (II), EUROPIUM (III), AND GADOLINIUM (III) OXIDES*, 1967, Leeds Univ., Eng.
10. Ono, S., et al., *Rare-earth pnictides: The arsenic-rich europium arsenides. Journal of the Less Common Metals*, 1971. **25**(3): p. 287-294.
11. Hiscocks, S. and J. Mullin, *An investigation of the preparation and properties of some IIIa-Vb compounds. Journal of Materials Science*, 1969. **4**(11): p. 962-973.
12. Busch, G., *Magnetic Properties of Rare-Earth Compounds. Journal of Applied Physics*, 1967. **38**(3): p. 1386-1394.
13. Iandelli, A. and E. Franceschi, *On the crystal structure of the compounds CaP, SrP, CaAs, SrAs and EuAs. Journal of the Less Common Metals*, 1973. **30**(2): p. 211-216.
14. Iandelli, A., *Rare Earth Research (E. v. Kleber)*, McMillan, New York, 1961. *Atti accad. nazl. Lincei*, 1961. **30**: p. 201.
15. Taylor, J., et al., *The rare-earth arsenides: Non-stoichiometry in the rocksalt phases. Journal of the Less Common Metals*, 1974. **37**(2): p. 217-232.
16. Calvert, L.D. and P. Villars, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. ASM International: Materials Park, OH, USA*, 1991.
17. Wang, Y., et al., *Europium–arsenic Eu<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: a single-crystal structure refinement. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1977. **33**(1): p. 131-133.
18. Horne, M., et al., *The electronic structure of europium chalcogenides and pnictides. Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004. **16**(28): p. 5061.
19. Hulliger, F., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths. KA Gschneidner, Jr., L. Eyring (Eds.)*, 1979. **14**: p. 153.
20. Aerts, C., et al., *Half-metallic to insulating behavior of rare-earth nitrides. Physical Review B*, 2004. **69**(4): p. 045115.

## Références

21. Aerts, C., et al., *The Spintronic Properties of Rare Earth Nitrides*. arXiv preprint cond-mat/0308354, 2003.
22. Johannes, M. and W. Pickett, *Magnetic coupling between nonmagnetic ions: Eu 3+ in EuN and EuP*. *Physical Review B*, 2005. **72**(19): p. 195116.
23. Larson, P., et al., *Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+ U approach: importance of allowing 4 f orbitals to break the cubic crystal symmetry*. *Physical Review B*, 2007. **75**(4): p. 045114.
24. Srivastava, V. and S.P. Sanyal, *Plutonium chalcogenides and pnictides: pressure induced phase transition and elastic properties*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004. **366**(1): p. 15-20.
25. Pagare, G., et al. *Study of electronic and structural properties of half metallic rare earth mononitrides*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2010. IOP Publishing.
26. Huleil, M.A., et al., *Half-metallicity in EuN: A First-Principles Calculation*. *structure*, 2013. **26**.
27. Richter, J., et al., *Electronic structure of EuN: Growth, spectroscopy, and theory*. *Physical Review B*, 2011. **84**(23): p. 235120.
28. Gordienko, S. and K. Mironov, *Stability of europium monophosphide during heating in vacuum and thermodynamic properties*. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater*, 1983. **19**(1): p. 151-152.
29. Duan, C.-g., et al., *Theoretical study of the magnetic ordering in rare-earth compounds with face-centered-cubic structure*. *Journal of applied physics*, 2005. **97**(10): p. 10A915.
30. Duan, C.-G., et al., *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth mononpnictides*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007. **19**(31): p. 315220.
31. Bonnelle, C. and N. Spector, *Electron Distributions and Physicochemical Properties, in Rare-Earths and Actinides in High Energy Spectroscopy 2015*, Springer. p. 79-157.
32. Blaha, P., et al., *An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties 2012: Vienna University of Technology, Austria*.
33. Perdew, J.P., et al., *Erratum: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [Phys. Rev. Lett.  $\text{\textbf{100}}$ , 136406 (2008)]*. *Physical Review Letters*, 2009. **102**(3): p. 039902.
34. Degeorges, D., *'The Arctic\* A Region of the Future for the European Union and the World Economy*. *European issues*, 2013. **263**(8).
35. Jordens, A., Y.P. Cheng, and K.E. Waters, *A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals*. *Minerals Engineering*, 2013. **41**: p. 97-114.
36. Klyucharev, D.S., N.M. Volkova, and M.F. Comyn, *The problems associated with using non-conventional rare-earth minerals*. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013. **133**: p. 138-148.
37. Prof.Dr., P.D.O.I.e., Viorel Pop. Institut Néel CNRS., Grenoble (2013).
38. Yang, X.J., et al., *China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation*. *Environmental Development*, 2013. **8**: p. 131-136.
39. Gadolin, J., *Undersökning af en svart tung stenart ifrån Ytterby stenbrott i Roslagen 1794*.
40. Hannachi Douniazed, « *Etude théorique de la structure électronique, des propriétés optiques et magnétiques des composés du type [MLn]2(μ-η 2 :N2). L : ligand donneur d'électrons ; M : Lanthanide* », thèse de Doctorat, Université Hadj Lakhder – Batna, Algérie (2011).
41. Leveque, A. and P. Maestro, *Rare-earth elements, in Process engineering 1993*.
42. Earths, R., *Market Outlook to 2020*. Roskill, 2015: p. 1-337.
43. Massari, S. and M. Ruberti, *Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies*. *Resources Policy*, 2013. **38**(1): p. 36-43.
44. Zhanheng, C., *Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry*. *Journal of Rare Earths*, 2011. **29**(1): p. 1-6.
45. EAST, M. and N. AFRICA, *2014 Minerals Yearbook*. US Geological Survey, 2017.
46. Jung, J., *Préparée à l'unité mixte de recherche CNRS 6226 Institut des Sciences Chimiques de Rennes Composante universitaire : UR1*. 2015.

## Références

47. Yang, S. and D.J. Siegel, *Intrinsic conductivity in sodium–air battery discharge phases: sodium superoxide vs sodium peroxide*. *Chemistry of Materials*, 2015. **27**(11): p. 3852-3860.
48. Hullinger, F., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths vol 4* ed Gschneider K A and LeRoy E, 1979, Amsterdam: North-Holland.
49. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. *Physical Review*, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
50. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Physical Review*, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
51. Schrödinger, E., *Quantisierung als Eigenwertproblem*. *Ann Phys*, 1926. **79**: p. 361.
52. Schrödinger, E., *Der energieimpulssatz der materiewellen*. *Annalen der Physik*, 1927. **387**(2): p. 265-272.
53. Parr, R.G. and R.G.P.W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*1989: Oxford university press.
54. Kohn, W., *Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*. *Reviews of Modern Physics*, 1999. **71**(5): p. 1253.
55. Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*2017: John wiley & sons.
56. Thijsen, J., *Computational physics*2007: Cambridge university press.
57. 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.
58. Kohn, W., *Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*. *Reviews of Modern Physics*, 1999. **71**(5): p. 1253-1266.
59. Fock, V., *Self consistent field (mit Austausch für Natrium)*. *Zeitschrift für Physik*, 1930. **62**(11-12): p. 795-805.
60. Slater, J.C., *A Simplification of the Hartree-Fock Method*. *Physical Review*, 1951. **81**(3): p. 385-390.
61. Cottenier, S., *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 2002. **4**(0): p. 41.
62. Thomas, L.H., *The calculation of atomic fields*. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927. **23**(05): p. 542-548.
63. Fermi, E., *Angular distribution of the pions produced in high energy nuclear collisions*. *Physical Review*, 1951. **81**(5): p. 683.
64. Martin, R.M., *Electronic structure: basic theory and practical methods*2020: Cambridge university press.
65. Bruyer, E., *Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln= lanthanides) et d'hétérostructures  $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$* , 2012, Artois.
66. Orio, M., *Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre*, 2007, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
67. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Physical Review*, 1965. **140**(4A): p. A1133.
68. Hamann, D.R., *Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials*. *Physical Review Letters*, 1979. **42**(10): p. 662-665.
69. Sham, L.J. and W. Kohn, *One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas*. *Physical Review*, 1966. **145**(2): p. 561-567.
70. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground state of the electron gas by a stochastic method*. *Physical review letters*, 1980. **45**(7): p. 566.
71. Hedin, L. and B.I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potentials*. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1971. **4**(14): p. 2064.

## Références

72. Zunger, A. and A.J. Freeman, *Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism. Physical Review B*, 1977. **15**(10): p. 5049.
73. Moruzzi, V., J. Janak, and A. Williams, *Computed Properties of Metals*. 1978.
74. Schwarz, K., *Optimization of the statistical exchange parameter  $\alpha$  for the free atoms H through Nb. Physical Review B*, 1972. **5**(7): p. 2466.
75. Marcus, P.M., *Variational methods in the computation of energy bands. International Journal of Quantum Chemistry*, 1967. **1**(S1): p. 567-588.
76. Elyashar, N. and D. Koelling, *Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: niobium. Physical Review B*, 1976. **13**(12): p. 5362.
77. Perdew, J.P., et al., *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physical Review B*, 1992. **46**(11): p. 6671-6687.
78. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters*, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
79. Tran, F. and P. Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. Physical Review Letters*, 2009. **102**(22): p. 226401.
80. 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.
81. Frayret, C., *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, 2004, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.*
82. Kohn, W. and L. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.
83. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Physical Review B*, 1990. **41**(11): p. 7892-7895.
84. Kazunaka Endo, K.Y., Kenzo Deguchi, *Structure analysis of metal(I) halide mixed crystals by Masnmr and X-ray diffraction methods—II. CuBrxI1 – x crystal. Journal of Physics and Chemistry of Solids*, January 1993. **54**(1).
85. Amy Y. Liu, R.M.W., and Marvin L. Cohen, *Atomic arrangement and electronic structure of BC2N. PHYSICAL REVIEW B covering condensed matter and materials physics, January 1989. 39: p. 1760.*
86. Slater, J., *Wave functions in a periodic potential. Physical Review*, 1937. **51**(10): p. 846.
87. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory. Physical Review B*, 1975. **12**(8): p. 3060-3083.
88. Koelling, D. and G. Arbman, *Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. Journal of Physics F: Metal Physics*, 1975. **5**(11): p. 2041.
89. Bihlmayer, S.B.u.a.G., *Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method. Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich,, 2006. **31**: p. 85-129.
90. T.Takeda, *Linear methods for fully relativistic energy-band calculations. Physics F: Metal Physics*, 1979. **9**(5): p. 815.
91. Smrčka, L., *Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions. Czechoslovak Journal of Physics B*, 1984. **34**(7): p. 694-704.
92. Petrů, J. and L. Smrčka, *Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations. Czechoslovak Journal of Physics B*, 1985. **35**(1): p. 62-71.
93. Shaughnessy, D., G. Evans, and M. Darby, *An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures. Journal of Physics F: Metal Physics*, 1987. **17**(8): p. 1671.
94. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. Physical Review B*, 1991. **43**(8): p. 6388-6392.

## Références

95. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. PHYSICAL REVIEW B* 1991. **43**: p. 6388.
96. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D.J. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. Solid State Communications*, 2000. **114**(1): p. 15-20.
97. BOUGUERRA, K., *L'effet de la structure sur les propriétés électroniques et magnétiques dans les alliages d'Heusler*, 2019, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
98. C, K., *Introduction to Solid State Physics*", 7th Edition. 1986.
99. SEGHIRI, S.E., *Investigation théorique des propriétés fondamentales des composés semi-conducteurs binaires par la méthode FP-LAPW*, 2018.
100. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange. The Journal of Chemical Physics*, 2006. **124**(22): p. 221101.
101. Murnaghan, F.D., *The Compressibility of Media under Extreme Pressures. Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1944. **30**(9): p. 244-247.
102. Duan, C.-G., et al., *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth mononictides. Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007. **19**(31): p. 315220.

## *Abstract*

Using the first principles calculations of the structural properties, the equilibrium lattice constants, the bulk modulus and phase transition of EuX in NaCl and CsCl structure were calculated. In addition, the magnetic moments plus the electronic band structures and band gap were performed in NaCl structure. The full-potential augmented plane wave method within the generalized-density approximation was used. Both spin-polarized and non-spin polarized calculations were performed. The magnetic and structural stabilities are determined from the total energy calculations for both nonmagnetic (NM) and ferromagnetic (FM) states. The results show that the FM phase is more stable than NM phase for all components EuX. We further predict That EuX (N, P, As and Sb) undergoes a transition from NaCl to CsCl structure, however EuBi transit from CsCl to NaCl structure which is opposite comporment.

From the present study EuN, EuP, EuAS and EuBi show a half-metallic behavior while EuSb found to be a nearly half-metal by using GGA. However, by using mBJ-GGA EuN was found nearly sem-semiconductor and EuSb a semi-semiconductor whereas EuA, EuAs and EuBi were found a semi-metal. The magnetic moment is estimated found to be nearly 6  $\mu_B$  for all compounds, which is in good agreement with the others reported value. A small increase in magnetic moment is observed by the augmentation of atomic number.

**Keywords:** Europium pinictides; structural properties; structural phase transition; magnetic properties; electronic band structure; half-metallic; semi-metal; semi-semiconductor; ferromagnetic.

# Résumé

## *Résumé*

En utilisant le calcul de premiers principes, les propriétés structurales, les paramètres de réseau d'équilibre, les modules de compressibilités ainsi la transition de phase d'EuX dans la structure NaCl et CsCl ont été calculés. De plus, les moments magnétiques ainsi que les structures de bande électronique et la bande interdite ont été réalisés dans la structure NaCl. La méthode d'onde plane augmentée à potentiel total avec l'approximation de la densité généralisée (GGA) a été utilisée. Des calculs avec spin-polarisés et non spin-polarisés ont été effectués. La stabilité magnétique et structurale sont déterminées à partir des calculs d'énergie totale pour les états non magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM). Les résultats montrent que la phase FM est plus stable que la phase NM pour tous les composants EuX. Nous prédictions en outre que EuX (N, P, As et Sb) subit une transition de la structure NaCl à CsCl, cependant EuBi transite de la structure CsCl à NaCl qui est de comportement opposé.

D'après la présente étude, EuN, EuP, EuAS et EuBi montrent un comportement semi-métallique tandis que EuSb s'est avéré être presque un demi-métal en utilisant GGA. Cependant, en utilisant mBJ-GGA, EuN a été trouvé presque semi-semi-conducteur et EuSb un semi-semi-conducteur tandis que EuA, EuAs et EuBi ont été trouvés un semi-métal. Le moment magnétique est estimé un peu près de 6  $\mu$ B pour tous les composés, ce qui est en bon accord avec les autres valeurs rapportées. Une petite augmentation du moment magnétique est observée par l'augmentation du numéro atomique.

**Mots clés :** Pinictides d'Europium ; propriétés structurales; transition de phase; Propriétés magnétiques; structure de bande électronique ; demi-métal; semi-métal; semi-semi-conducteur ; ferromagnétique.

## ملخص

باستخدام حساب المبادئ الأولى ، تم حساب الخصائص الهيكلية ومعلمات شبكة التوازن والمعاملات السائبة وانتقال الطور لـ EuX في بنية NaCl و CsCl علاوة على ذلك ، تم تحقيق الخصائص المغناطيسية وكذلك الخصائص 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 مرحلة FM أكثر استقرارًا من مرحلة NM لجميع مكونات EuX. تتوقع أيضًا أن EuN ، EuP ، EuAS ، و EuSb يخضع لعملية انتقال من بنية NaCl إلى CsCl ، أما EuBi ينتقل من بنية CsCl إلى NaCl وهو سلوك معاكس.

الدراسة الحالية ، تُظهر EuN و EuP و EuAS و EuBi لهم سلوكًا نصف معدني بينما تم العثور على EuSb على أنه نصف معدني تقريبًا باستخدام GGA. اما باستخدام mBJ-GGA ، وجد أن EuN شبه موصل و EuSb شبه موصل بينما EuP و EuAs و EuBi وجدوا أنهم شبه معدنيين. يقدر العزم المغناطيسي حوالي  $6 \mu_B$  لجميع المركبات ، وهو ما يتوافق جيدًا مع القيم الأخرى المبلغ عنها. لوحظ زيادة طفيفة في العزم المغناطيسي من خلال الزيادة في العدد الذري.

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