

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



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

L'utilisation des calculs de premier principe pour étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux lanthane mononictides.

Présenté Par :

Melle. Haffar Houaria

Devant le jury composé de :

Dr. Mohamedi Mohamed Walid M C B UAT.B.B (Ain Temouchent) Président

Pr. Nebatti Chergui Abdelkader M C A UAT.B.B (Ain Temouchent) Examineur

Dr. Belkadi Amina M C A UAT.B.B (Ain Temouchent) Encadrante

Année Universitaire 2023/2024



Dédicaces

Je dédie ce travail :

À ma chère mère,

À mon cher père « Que Dieu bénisse son âme »,

Je n'aurais pas de mots pour exprimer mon respect et ma considération pour les sacrifices que vous avez faits pour mon éducation et mon bien-être.

Merci pour votre soutien et votre amour, et j'espère que votre bénédiction me guidera toujours.

À tous ma famille sans aucune exception surtout mes frères: Djamel, Kwider, Amine, kadiro et Walid.

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

À mon fiancé: Khalifa.

Pour tout l'encouragement, le respect, sa sympathie et supports dans les moments stressants.

À toutes mes amies et toute personne

Qui ont participé à l'accomplissement de ce travail.

À tous ceux que j'aime.



Remerciements

Je remercie en premier lieu mon grand Dieu le tout puissant qui m'a guidé sur le bon chemin et m'a accordé la force, la volonté et la santé nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

*Je remercie très sincèrement et plus encore chaleureusement, ma directrice de mémoire Dr. **BELKADI AMINA**. Par ces quelques mots, je souhaite lui témoigner toute ma reconnaissance pour son aide précieuse, ses conseils avisés, sa disponibilité constante et sa bienveillance. Merci de m'avoir transmis l'esprit de recherche et d'indépendance tout au long de ce travail.*

*Je remercie Dr. **MOHAMEDI MOHAMED WALID** d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance.*

*Mes vifs remerciements vont également à Pr. **NEBATTI CHERGUI ABDELKADER** pour sa participation en tant que membre du jury.*

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à tous les professeurs de physique de l'université Belhadj Bouchaib pour les informations riches et pertinentes qu'ils nous ont fournies tout au long de notre parcours universitaire.

A toutes et à tous merci !



Sommaire

<i>Liste des figures</i>	7
<i>Liste des tableaux</i>	10
<i>Introduction générale:</i>	11
<i>I. Généralité sur les terres rares :</i>	15
I.1 Les terres rares (lanthanides) :	15
I.1.1 Historique :	15
I.1.2 Configuration électronique des terres rares:	16
I.2. Propriétés de Lanthane:	21
I.2.1 Définition :	21
I.2.2 La découverte de Lanthane:	21
I.2.3 Utilisation de Lanthane :	21
I.3 Les différents comportements magnétiques de la matière :	22
I.3.1 Le matériau Ferromagnétisme:	22
I.3.2 Le matériau Paramagnétisme:	22
I.4 Structure cristalline de type LaX : (X=N, P, As, Sb, Bi) :	22
<i>II. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):</i>	25
II.1 Introduction:	25
II .2 Equation de Schrödinger:	25
II .3 Approximation de Born-Oppenheimer:	26
II .4 Approximation de Hartree (des électrons libres):	27
II .5 Approximation de Hartree – Fock:	28
II .6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):	29
II .7 Théoriques Fondamentale de la DFT:	30
II .7.1 Hamiltonien et densité électronique:	30
II .7.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:	30
II .8 L’approche de Kohn et Sham:	32
II .9 La fonctionnelle d’échange-corrélation:	34
II .10 Les différents types de fonctionnelles d’échange corrélation:	35
II .10.1 Approximation de la densité locale (LDA):	35

Sommaire

II .10.2 L'approximation du spin (LSDA):	35
II.10.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA):.....	36
II .10.4 La méthode mBJ:	36
II .11 Solution de l'équation de Kohn et Sham:.....	37
III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW) :	41
III.1. Introduction :.....	41
III .2 Les types de base des méthodes de premier principe :	41
III .2.1 La base localisée autour d'un site atomique :	42
III .2.2 La base délocalisée :	42
III .2.3 La base mixte :	42
III.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) :.....	43
III.3.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :.....	43
III.3.2 Le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW):.....	46
III.3.3 Les énergies de linéarisation (El):.....	47
III.3.4 Détermination des fonctions de base:	48
III.3.5 Les fonctions radiales non relativistes:	48
III.3.6 Développement en orbitales locales:.....	51
III.4 Le code WIEN2k:.....	53
III.4.1 Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k:	54
IV. Résultats et discussions :	58
IV. 1. Introduction :.....	58
IV. 2. Détails de calcul :	58
IV.3. Propriétés structurales et état magnétique :	59
IV.3.1 Etude de La stabilité de phase magnétique et non magnétique :	60
IV.3.2 Etude de La stabilité de phase cristalline :	64
IV.4 transformation structurales à des pressions différentes:.....	72
IV.4.1 Rappel sur les propriétés thermodynamiques :.....	72
IV.4.2 Etude de la pression de transition des composés LaX :	72
IV.5 Les Propriétés électroniques des LaX (X=N, P, As, Sb et Bi):.....	76
IV.5.1 Introduction :	76
IV.5.2. Structure de bande des LaX :	79
IV.5.3 La densité d'états électroniques :	88
IV.6 Les propriétés magnétiques des LaX (N, P, As, Sb et Bi):.....	94
IV.6.1 Rappel de magnétisme:.....	94

Sommaire

IV.6.2 Les Propriétés magnétique des LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) :.....	95
<i>Conclusion générale:</i>	97
<i>Abstract</i>	99
<i>Résumé</i>	100
<i>المخلص</i>	101
<i>Référence</i>	102

Liste des figures

<i>Figure I. 1 Les éléments terres rares dans le tableau Mendeleïev</i>	<i>15</i>
<i>Figure I. 2 Schéma résumant la chronologie de la découverte des terres rares à partir de gadolinite et de cériite.</i>	<i>16</i>
<i>Figure I. 3 Répartition des réserves mondiales de terres rares, (en pourcentage) : différentes estimations [18].</i>	<i>20</i>
<i>Figure I. 4 Représentation des structures cellulaires unitaires d'LaN (a) structure CsCl et (b) structure NaCl.</i>	<i>23</i>
<i>Figure II. 1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn.</i>	<i>31</i>
<i>Figure II. 2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.</i>	<i>32</i>
<i>Figure II. 3 Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité.</i>	<i>39</i>
<i>Figure III. 1 Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β, respectivement.</i>	<i>44</i>
<i>Figure III. 2 Schéma du code WIEN2k.</i>	<i>55</i>
<i>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 LaN dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).</i>	<i>61</i>
<i>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 LaP dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).</i>	<i>61</i>
<i>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 LaAs dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).</i>	<i>62</i>
<i>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 LaSb dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).</i>	<i>62</i>
<i>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 LaBi dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).</i>	<i>63</i>
<i>Figure IV. 6 La variation de l'énergie en fonction de volume du LaN dans la structures NaCl et CsCl en Utilisant l'approximation (GGA).</i>	<i>64</i>
<i>Figure IV. 7 La variation de l'énergie en fonction de volume du LaP dans la structures NaCl et CsCl en Utilisant l'approximation (GGA).</i>	<i>65</i>
<i>Figure IV. 8 La variation de l'énergie en fonction de volume du LaAs dans la phase NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).</i>	<i>65</i>

Liste des Figures

<i>Figure IV. 9 La variation de l'énergie en fonction de volume du LaSb dans la structures NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).....</i>	<i>66</i>
<i>Figure IV. 10 La variation de l'énergie en fonction de volume du LaBi dans la phase NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).</i>	<i>66</i>
<i>Figure IV. 11 Le paramètre de maille en fonction du nombre atomique Z des composés magnétiques LaX (X= N, P, As, Sb et Bi) dans les deux phases NaCl et CsCl.....</i>	<i>71</i>
<i>Figure IV. 12 Le module de compressibilité en fonction du nombre atomique Z des composés magnétiques LaX (X= N, P, As, Sb et Bi) dans les deux phases NaCl et CsCl.</i>	<i>71</i>
<i>Figure IV. 13 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du LaN dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure IV. 14 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du LaP dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.....</i>	<i>73</i>
<i>Figure IV. 15 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du LaAs dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.....</i>	<i>74</i>
<i>Figure IV. 16 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du LaSb dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.....</i>	<i>74</i>
<i>Figure IV. 17 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du LaBi dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure IV. 18 Représentation schématique des bandes d'énergie pour un métal.</i>	<i>77</i>
<i>Figure IV. 19 Représentation schématique des bandes d'énergie pour un semi-métal.</i>	<i>77</i>
<i>Figure IV. 20 Représentation schématique des bandes d'énergie pour un semi-conducteur.</i>	<i>78</i>
<i>Figure IV. 21 Un semi-conducteur à gap direct (a) et indirect (b).</i>	<i>78</i>
<i>Figure IV. 22 Les Structures de bande de LaN dans la structure NaCl calculées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ GGA.....</i>	<i>80</i>
<i>Figure IV. 23 Structure de bande calculée pour le composé LaN à l'aide de FP-LAPW, TB-mBJ.[85].....</i>	<i>80</i>
<i>Figure IV. 24 Les Structures de bande de LaP dans la structure NaCl calculées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ GGA.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure IV. 25 Structure de bande calculée pour le composé LaP à l'aide d'EVGGA.[6]....</i>	<i>81</i>
<i>Figure IV. 26 Les Structures de bande de LaAs dans la structure NaCl calculées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ GGA.</i>	<i>82</i>
<i>Figure IV. 27 Structure de bande calculée pour le composé LaAs à l'aide d'EVGGA.[6] ..</i>	<i>82</i>
<i>Figure IV. 28 Les Structures de bande de LaSb dans la structure NaCl calculées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ GGA.</i>	<i>83</i>
<i>Figure IV. 29 Structure de bande calculée pour le composé LaSb à l'aide d'EVGGA.[6] ..</i>	<i>83</i>
<i>Figure IV. 30 Les Structures de bande de LaBi dans la structure NaCl calculées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ GGA.</i>	<i>84</i>
<i>Figure IV. 31 Structure de bande calculée pour le composé LaBi à l'aide d'EVGGA.[6]..</i>	<i>84</i>
<i>Figure IV. 32 La densité d'états de LaN dans la phase NaCl calculée par GGA et mBJ-GGA.</i>	<i>89</i>
<i>Figure IV. 33 La densité d'états de LaP dans la phase NaCl calculée par GGA et mBJ-GGA.</i>	<i>90</i>

Liste des Figures

<i>Figure IV. 34 La densité d'états de LaAs dans la phase NaCl calculée par GGA et mBJ-GGA.</i>	<i>91</i>
<i>Figure IV. 35 La densité d'états de LaSb dans la phase NaCl calculée par GGA et mBJ-GGA.</i>	<i>92</i>
<i>Figure IV. 36 La densité d'états de LaBi dans la phase NaCl calculée par GGA et mBJ-GGA.</i>	<i>93</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau I. 1 Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents</i>	17
<i>Tableau I. 2 Degrés d'oxydation des lanthanides et des actinides [10]</i>	18
<i>Tableau I. 3 Principales utilisations des différents ETR [24]</i>	19
<i>Tableau IV. 1 Les valeurs de, $R_{MT}^*K_{max}$, $R_{MT} La$, $R_{MT} X$, I_{max}, G_{max} pour LaX ($X= N, P, As, Sb$ et Bi). Dans les phases $NaCl$ et $CsCl$</i>	59
<i>Tableau IV. 2 La différence d'énergie ferromagnétique et antiferromagnétique des LaX ($X=N, P, As, Sb, Bi$) dans la structure $NaCl$</i>	63
<i>Tableau IV. 3 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de LaX ($X=N$ et P) dans les deux différentes structures $NaCl$ et $CsCl$</i>	68
<i>Tableau IV. 4 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de LaX ($X= As$ et Sb) dans les deux différentes structures $NaCl$ et $CsCl$</i>	69
<i>Tableau IV. 5 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de $LaBi$ dans les deux différentes structures $NaCl$ et $CsCl$</i>	70
<i>Tableau IV. 6 Les valeurs de la pression de transition (PT) calculées par la méthode de l'enthalpie en utilisant la GGA</i>	75
<i>Tableau IV. 7 Les valeurs des énergies de gap E_g (eV) et les caractères du matériau LaN dans la structure $NaCl$ en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M : métal ; SM : semi-métal et SC : semiconducteur)</i>	85
<i>Tableau IV. 8 Les valeurs des énergies de gap E_g (eV) et les caractères des matériaux LaX ($X=P, As, Sb$ et Bi) dans la structure $NaCl$ en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M : métal ; SM : semi-métal et SC : semiconducteur)</i>	86
<i>Tableau IV. 9 Moment atomique (m_0) et moments magnétiques totaux (m_{tot}) des composés LaX ($X= N, P, As, Sb, et Bi$) calculé par l'approximation GGA</i>	95

Introduction générale:

Le rôle de la physique de la matière condensée et de la science des matériaux dans les applications technologiques est de plus en plus crucial, et il ne fera que progresser dans de nombreux domaines.

Avant d'utiliser des matériaux industriels, il est essentiel de vérifier la qualité de leurs caractéristiques structurales, électroniques, mécaniques, etc.

Les études sur les propriétés physiques des matériaux solides reposent principalement sur la résolution de l'équation de Schrödinger, un défi majeur en physique de la matière condensée. La résolution de cette équation permet de déterminer toutes les propriétés des matériaux. En raison de cette difficulté, de nombreux physiciens ont développé des méthodes théoriques précises, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui a réussi à prédire les propriétés des matériaux dans la plupart des cas. Ce projet de fin d'étude contribue à la détermination des propriétés des composés binaire LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) à travers une des approximations de la DFT.

Les mononictides de terres rares (RE) ont attiré une grande attention en raison de leurs excellentes propriétés de point de fusion élevé, de magnétorésistance extrême et de supraconductivité élevée. Ces propriétés les rendent largement utilisés dans de nombreux domaines, tels que les capteurs, la spintronique, les détecteurs infrarouges (IR), et dispositifs de stockage magnétiques. En tant que premier membre de la famille des mononictides de terres rares, il est très important de comprendre les mononictides de lanthane afin de rechercher des propriétés plus intéressantes de cette famille. Au cours des dernières décennies, une série d'études ont été réalisées sur les propriétés fondamentales des pnictures de lanthane (notamment les propriétés électroniques, élastiques, optiques et mécaniques) [1].

Dans des recherches récentes, il a été largement exploré le comportement structural à haute pression des composés binaires LaX(X=N, P,As,Sb et Bi) avec une structure de type NaCl. À une pression spécifique, ces composés passent d'une phase structurale de premier ordre de la structure NaCl à la structure CsCl. Les lanthanes mononictides LaN, LaP, LaAs,

Introduction générale

LaSb et LaBi ont tous des propriétés particulières sous pression et tous se cristallisent dans la structure NaCl(B1). En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW) pour étudier la stabilité du réseau des pnictides de lanthane sous haute pression, Feng et *al.* [2] ont montré que tous ces composés favorisaient la structure tétragonale plutôt que le CsCl- structure de type (B2). Zhou et *al.*[1] ont montré que LaX (X= P, As) subit une transition de phase de la structure de type NaCl ($Fm\bar{3}m$) à la structure de type CsCl (P4/mmm).

Pour expliquer la structure électronique des pnictides de lanthane, plusieurs modèles ont été proposés. Certain étude (Duan et *al.* [3]) ont montré que le LaN et LaSb sont des semi-conducteurs. Par contre, le travail fait par Vaitheeswaran et *al.* [4] qui ont utilisé les calculs TB-LMTO ont indiqué que NaCl-LaBi et LaSb était métallique, et aussi que Hasegawa [5] a calculé la structure de bande d'une série de pnictides LaN, LaP, LaAs et LaSb en utilisant la méthode APW auto-cohérente avec le potentiel d'échange d'approximation de la densité de spin locale, et il a constaté que les composés sont métalliques. Ainsi, que Charifi et *al.* [6] ont utilisé les calculs d'Engel Vosko GGA (EVGGA) ont révélé que des composés LaX (X : N, P, As, Sb et Bi) sont des semi-conducteurs à bande interdite.

L'objectif de cette étude est d'examiner les propriétés structurales (paramètre de réseau, module de rigidité et sa dérivée), électroniques (structure de bande et densité d'état) et magnétiques (moment magnétique) des composés LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) dans la phase NaCl, ainsi que la stabilité de leurs structures cristallines.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante: une introduction générale et quatre chapitre (généralité sur les terres rares, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), La méthode des ondes planes augmentées linéarisée à potentiel total (FP-LAPW), résultats et discussion) suivis par une conclusion.

Dans le premier chapitre : Nous commencerons par donner quelques définitions des matériaux à base de terres rares, en fournissant un bref historique. Ensuite, nous aborderons brièvement certaines généralités ainsi que quelques propriétés et applications des terres rares. Les caractéristiques structurales de diverses compositions de type LaX seront ensuite rappelées.

Le deuxième chapitre : Nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et nous exposons les trois approximations connues du

Introduction générale

potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA), du gradient généralisé (GGA) et celle l'approximation mBJ-GGA.

Le troisième chapitre : Nous concentrerons sur la présentation de méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW, ainsi que la description du code WIEN2K.

Ensuite, **dans le dernier chapitre** (quatrième chapitre) expose nos résultats concernant l'étude de divers propriétés structurales, magnétiques et l'effet de pression pour le composé LaX(X=N,P,As,Sb et Bi).Aussi nous avons examiné les propriétés électroniques des LaX.

Enfin, on termine ce travail par une conclusion qui rassemble tous les résultats principaux de cette étude.



CHAPITRE I :
GENERALITE SUR LES
TERRES RARES.

I. Généralité sur les terres rares :

I.1 Les terres rares (lanthanides) :

Le terme "terres rares" fait référence à un ensemble de 17 éléments métalliques présentant des propriétés physicochimiques similaires. Elles regroupent 15 lanthanides (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhéum, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutétium) auxquels s'ajoutent deux autres éléments, scandium et yttrium, en raison de leurs propriétés chimiques proches, puisqu'ils se trouvent dans la même colonne de classification périodique. [7]

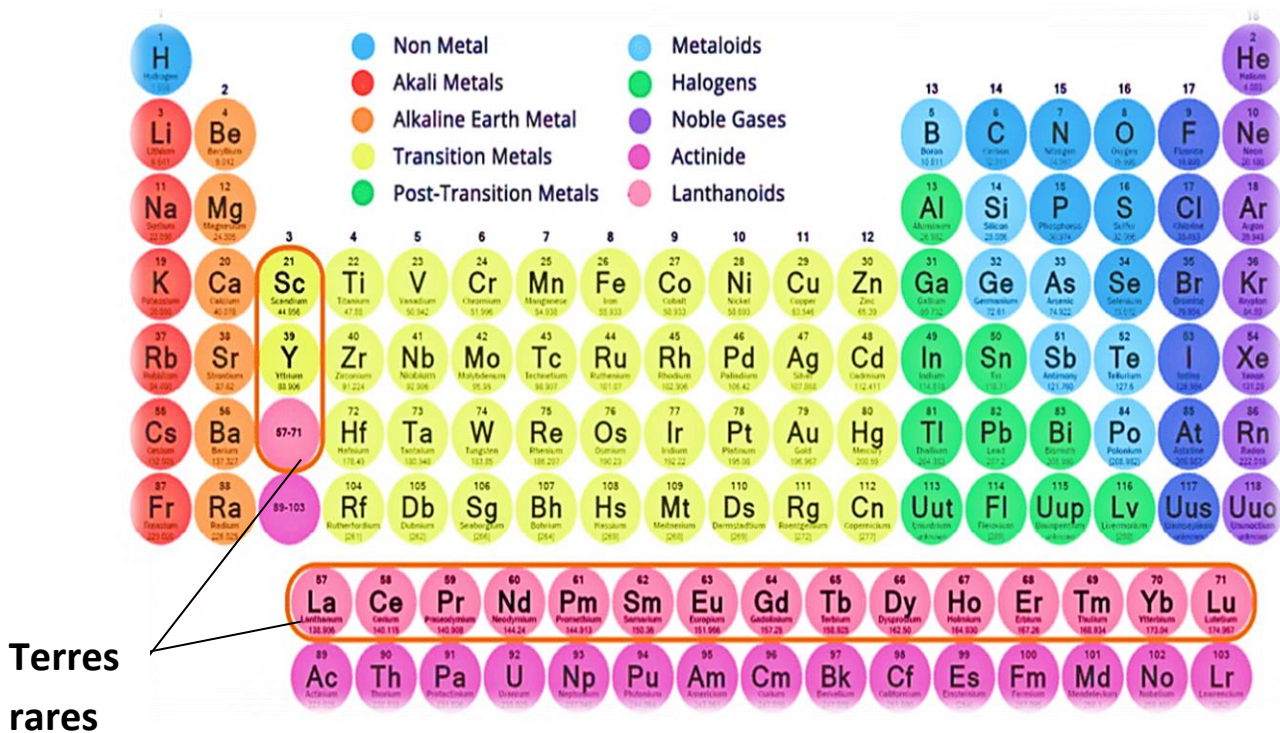


Figure I. 1 Les éléments terres rares dans le tableau Mendeleïev

I.1.1 Historique :

La découverte des terres rares a commencé à la fin du XVIIIe siècle, mais les différents éléments de ce groupe n'ont été identifiés et séparés que progressivement au XIXe siècle. L'yttrium commença par être isolé en partie sous forme d'oxyde (d'où le nom de terre) par le chimiste et minéralogiste finlandais Johan Gadolin en 1794 à partir d'un nouveau minerai. Il a été trouvé à Ytterby près de Stockholm en 1787 et a été d'abord appelé ytterbite puis

gadolinite. En 1859, Bunsen et Kirchhof ont inventé la spectroscopie d'absorption atomique, qui offre un outil précis pour l'étude des composés atomiques (chaque composé ayant un spectre qui lui est propre), ce qui a été un avantage considérable dans la recherche de ces éléments. Effectivement, de 1859 à 1889, neuf terres rares ont été découvertes, contre cinq précédemment. En 1907, Georges Urbain en France, Carl Auer von Welsbach en Autriche et Charles James aux États-Unis ont caractérisé le lutécium, le dernier lanthanide présent à l'état naturel. De son côté, le prométhium, seul élément de la série à ne pas avoir d'isotope stable (le temps de demi-vie du plus persistant étant d'environ dix-huit années), fut d'abord découvert dans les sous-produits de la fission de l'uranium dès 1942 dans le cadre du projet Manhattan, mais ne sera révélé que cinq ans plus tard. [8]

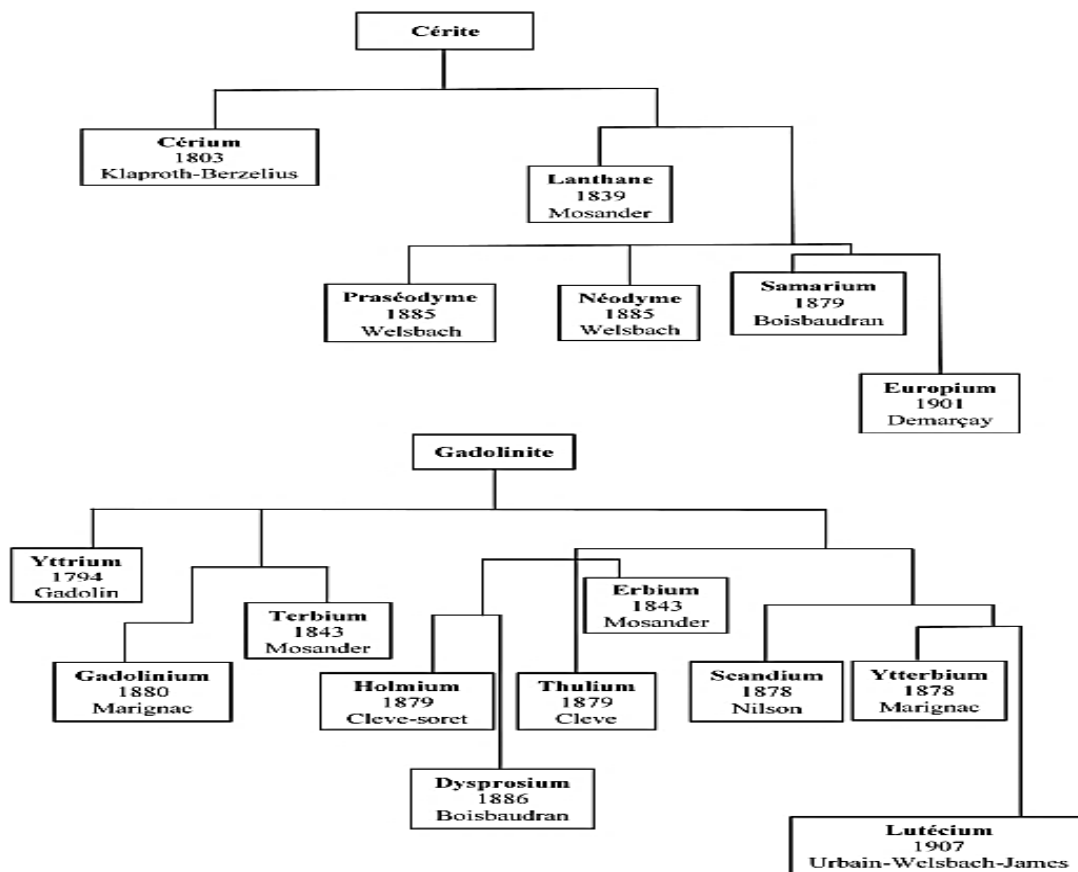


Figure I. 2 Schéma résumant la chronologie de la découverte des terres rares à partir de gadolinite et de célite.

I.1.2 Configuration électronique des terres rares:

Elles ont la structure électronique du xénon [Xe] avec deux électrons 6s, des électrons 4f et éventuellement un électron 5d. On peut les trouver dans les matériaux solides sous forme d'ions trivalents, où l'atome perd ses deux électrons 6s et son électron 5d s'il en possède, ou

alors un électron 4f de configuration : « Xe » 4f n : n = 0 pour lanthane et n = 14 pour lutécium (voir Tableau I.1) [9].

Tableau I. 1 Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents

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

I.1.2.a Degré d'oxydation :

Les électrons 4f des lanthanides sont des électrons de cœur, ce qui leur confère un état d'oxydation le plus stable +III, qui est homogène pour toute la série et découle de la perte des électrons 6s et 5d par exemple [9]. Il existe certains lanthanides qui ont des états d'oxydation différents de +III, à savoir +II. La stabilité de l'élément considéré est influencée par la contribution des orbitales f inoccupées, partiellement remplies ou complètement remplies sur la stabilité de l'élément en question (Tableaux I .2).

Tableau I. 2 Degrés d'oxydation des lanthanides et des actinides [10].

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

1.1.2.b Le rayon ionique :

Les terres rares ont un rayon ionique qui est associé au remplissage de l'orbital 4f. La dimension du rayon ionique est inversement corrélée au nombre atomique (contradiction des lanthanides), le rayon atomique diminue uniformément le long de la série, tandis que le nombre atomique augmente [10],[11]. De 1,06 Å à 0,85 Å, les rayons des ions trivalents passent du lanthane au lutécium [12].

1.1.2.c Propriétés des terres rares :

Les propriétés des terres rares étant si proches, la petite différence de propriétés est causée par leur configuration électronique externe. Quelques particularités des terres rares :

- Il existe un large éventail de nombres de coordination (NC), ce qui signifie qu'ils peuvent choisir des NC allant de 6 à 12, mais il existe également des nombres de coordination de 2,3 ou 4. La formation de complexes hydratés est possible en raison de leur énergie d'hydratation élevée.

- En raison du caractère ionique des liens qu'elles établissent avec les ligands, les terres rares produisent des composés d'autant plus stables que le ligand est électro-négatif.

- Ils ne se lient pas à plusieurs ($\text{Ln} = \text{O}$ et $\text{Ln} \equiv \text{N}$) comme c'est le cas avec les métaux de transition et certains actinides. Les lanthanides, qui se trouvent entre Sr (II) et Ti (IV), sont tous des acides de Lewis durs, en raison de leur densité de charge élevée et de leur capacité élevée à accepter des électrons.

- Les hydroxydes insolubles se déplacent à un pH neutre à moins de présence d'agents complexant.

- Les métaux possèdent une conductivité électrique considérable. Ils ont de hautes températures d'ébullition et de fusion, ils réagissent avec des non-métaux et brûlent dans l'air, leurs nombreuses caractéristiques communes les rendent difficilement séparables et peu faciles à distinguer. Les électrons (valence 3+) sont également présents dans les systèmes naturels, avec Ce^{4+} et Eu^{2+} .

- L'augmentation du nombre atomique entraîne une diminution du rayon ionique (Contradiction des Lanthanides). Ils créent de nombreux complexes entre eux. Il existe une combinaison de terres rares dans les minerais.

1.1.2.d L'applications terre rares :

Les terres rares (ETR), souvent désignés sous le nom de « germes de la technologie », sont employées dans de nombreuses industries telles que la fabrication d'aimants, les batteries de voitures électriques, les LED, les puces de Smartphones, les alliages magnétiques et les pots catalytiques. En règle générale, les usages sont extrêmement précis. (Tableau I.3)

Les lanthanides (ETR) ont un avenir prometteur en raison de leurs caractéristiques uniques, notamment dans le domaine de la haute technologie.

Tableau I. 3 Principales utilisations des différents ETR [24].

Elements	Principales utilisations
<i>Lanthane (La)</i>	Catalyseurs pour automobiles et moteurs hybrides, alliages métalliques, verres optiques, luminophores.
<i>Cérium (Ce)</i>	Catalyseurs pour automobiles, raffinage du pétrole, alliages métalliques, plissage de verre.
<i>Praséodyme (Pr)</i>	Aimants, alliages métalliques, pour les moteurs d'avions.
<i>Néodyme (Nd)</i>	lasers, Catalyseurs pour automobiles, raffinage du pétrole, disques durs des ordinateurs portables, écouteurs, moteurs hybrides.

1.1.2.e Séparation progressive des différents éléments des terres rares et leur production:

On divise généralement les éléments terres rares en deux sous-groupes en fonction de leur masse atomique : d'une part les terres rares légères, également connues sous le nom de terres cériques (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium, europium et gadolinium). Au sein de la classification périodique de Mendeleïev, les lanthanides sont considérés comme les terres rares légères avant l'europium des terres yttriques, tandis que les autres terres rares, telles que l'europium, l'erbium et le gadolinium, sont parfois considérés comme des terres rares lourds [13]. En dépit de leur appellation, les composants des terres rares ne sont pas rares. Le cérium est le plus présent dans l'écorce terrestre, avec une réponse plus élevée que le cuivre. Le thulium est le plus rare, avec une réponse 4 fois supérieure à celle de l'argent. En général, les concentrations sont exprimées sous forme d'oxydes. À l'heure actuelle, la Chine est le principal producteur mondial de terres rares (plus de 80 %) avec 37 % des réserves mondiales d'ETRs [14]. En 25 ans, la demande d'ETRs a presque triplé, car ils sont des éléments indispensables dans des technologies émergentes. De cette façon, les ETRs utilisés dans le domaine de l'électronique de pointe et de l'énergie renouvelable ont augmenté de 136 100 tonnes en 2010, 210 000 tonnes en 2015 et 230 000 tonnes en 2019. [15],[16].

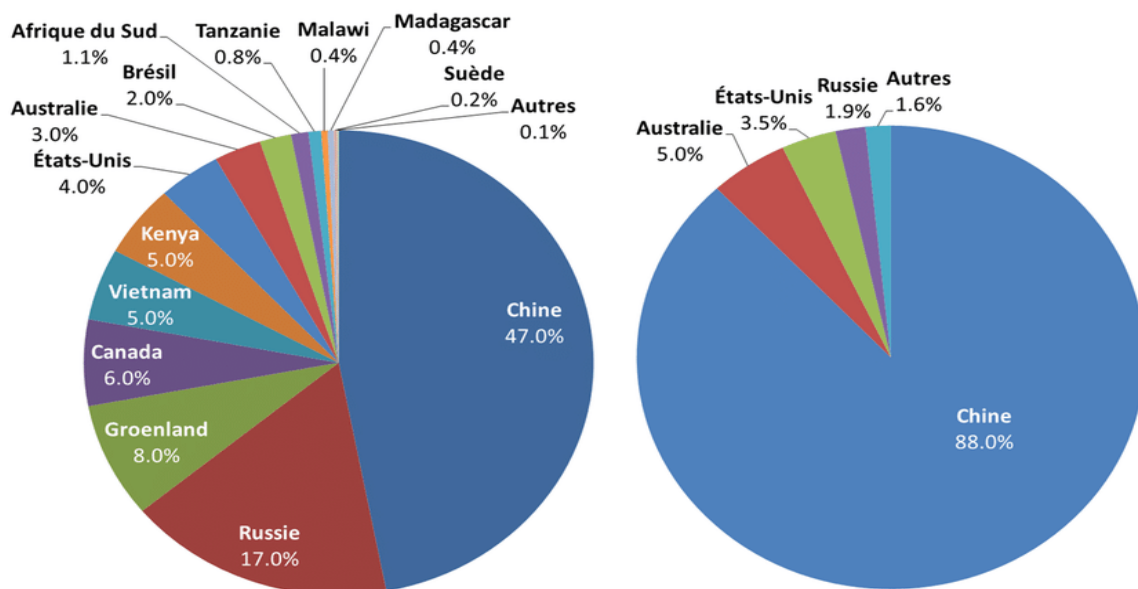


Figure I. 3 Répartition des réserves mondiales de terres rares, (en pourcentage) : différentes estimations [18].

1.2. Propriétés de Lanthane:

1.2.1 Définition :

Le lanthane (La) est une terre rare légère qui possède un numéro atomique 57. Le corps simple, à température ambiante, est un métal gris argent, flexible et ductile: il est également très répandu, ce qui lui permet de s'ouvrir avec un couteau. Son groupe est le troisième du tableau périodique et il a donné son nom à la famille des lanthanides, qui sont des terres rares. Sa dénomination provient du terme grec « lanthanein », qui signifie « dissimuler » : le lanthane est resté longtemps dissimulé dans l'acier. Le lanthane se décompose dans l'air et dans l'eau.



La configuration électronique le lanthane est présenté par: $[Xe] 5d^1 6s^2$ c'est le seule ETR qui ne contient pas les états 4f. donc si on essaye de trouver les propriétés des LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) normalement que doit être différent des autres ETR structure pour les propriétés électroniques.

1.2.2 La découverte de Lanthane:

Les chercheurs Johan Gadolin et Anders Gustaf Ekeberg ont trouvé le lanthane dans la terre d'oxyde obtenue à partir de la gadolinite et de l'euxénite. En 1839, Carl Gustaf Mosander a isolé le lanthane sous forme d'oxyde. En 1923, le lanthane métallique raisonnablement pur a été préparé pour la première fois.

Le lanthane est extrait de la monazite ((Ce, La, Th, Nd, Y)PO₄) et de la bastnäsite ((Ce, La, Th, Nd, Y)(CO₃)F). Son indépendance par rapport aux autres terres rares est fragile.

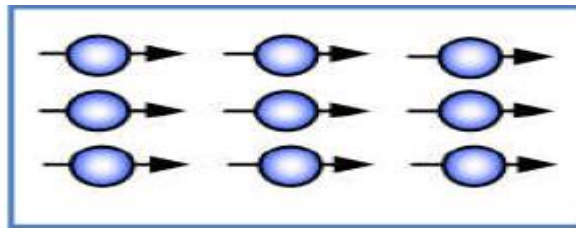
1.2.3 Utilisation de Lanthane :

Il est employé dans différentes applications, telles que les alliages magnétiques, la pierre à briquet, le verre optique, le catalyseur et pour les motrices essences, ainsi que la soudure TIG (Tungsten Inert Gas) ou plasma.

1.3 Les différents comportements magnétiques de la matière :

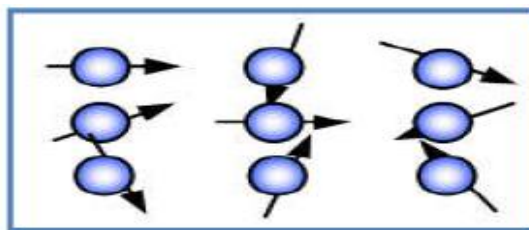
1.3.1 Le matériau Ferromagnétisme:

Le ferromagnétisme est le magnétisme qui découle de l'alignement de moments magnétiques permanents, ces moments étant orientés parallèlement les uns aux autres par une interaction mutuelle appelée couplage ferromagnétique. Les matériaux ferromagnétiques ont donc une polarisation spontanée et une température de Curie Θ au-dessus de laquelle ils deviennent paramagnétiques, leur susceptibilité étant alors conforme à la loi de Curie Weiss.



1.3.2 Le matériau Paramagnétisme:

Le paramagnétisme se distingue par sa susceptibilité relative positive, avec une amplitude faible, c'est-à-dire comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} . Celui-ci se trouve dans les corps dont les atomes ont un moment magnétique constant, quand ces moments ne sont pas interconnectés. Ces moments sont susceptibles de s'aligner sous l'influence d'un champ magnétique. Cependant, la polarisation qui en découle reste très faible, car l'agitation thermique qui permet d'orienter aléatoirement les moments magnétiques reste dominante.



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

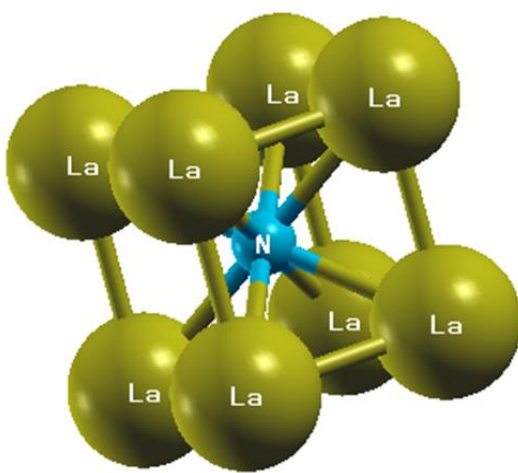
Dans cette étude, nous avons examiné deux phases cubiques de NaCl (Figure I.4.b) et la structure de CsCl (Figure I.4.a) pour les composés LaX (N, P, As, Sb et Bi).

La structure NaCl a un réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC) avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (225) tandis que la structure du CsCl présente un réseau de Bravais cubique simple (CS), avec un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (221).

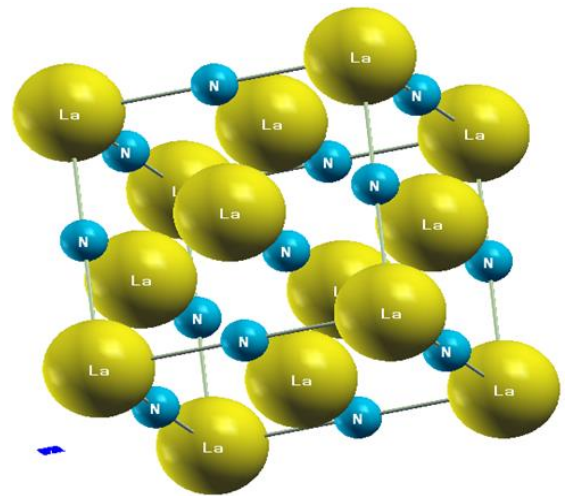
Les atomes sont positionnés de la manière suivante :

Pour le NaCl : La (0, 0, 0) et X $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Pour le CsCl : La (0, 0, 0) et X $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.



(a)



(b)

Figure I. 4 Représentation des structures cellulaires unitaires de LaN (a) structure CsCl et (b) structure NaCl.



CHAPITRE II :
LA THEORIE DE LA
FONCTIONNELLE DE LA
DENSITE.

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

II.1 Introduction:

L'étude des interactions entre les particules qui composent les matériaux (électrons et noyaux) est essentielle pour comprendre les diverses propriétés physiques des matériaux. La mécanique classique a été incapable de répondre, ce qui a conduit à l'émergence de la mécanique quantique. Il est extrêmement difficile de calculer les propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal, car chaque particule interagit avec toutes les autres. Ainsi, l'équation de Schrödinger devient mathématiquement impossible à résoudre. Différentes approches ont été mises en place afin de remédier à cette situation complexe. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), élaborée par Hohenberg et Kohn, est l'une des méthodes employées [17]. La méthode de la DFT est la plus performante pour calculer les structures de bandes des solides, c'est pourquoi nous l'utiliserons dans cette étude.

II.2 Equation de Schrödinger:

La physique quantique repose sur l'équation de Schrödinger, tout comme les lois de Newton en physique classique, pour décrire la structure électronique d'un système avec plusieurs noyaux et électrons en interaction. Pour obtenir des quantités fascinantes telles que l'énergie E ou la fonction d'onde, il est nécessaire de résoudre l'équation indépendante du temps de Schrödinger, établie par Erwin Schrödinger en 1927 [18]. Elle est écrite de la manière suivante:

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

Avec :

E : L'énergie totale du système.

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre).

H : Hamiltonien.

La valeur exacte du Hamiltonien (H) du cristal est due à la présence des forces électrostatiques d'interaction, qu'elles soient de répulsion ou d'attraction, en fonction de la charge des particules (ions, électrons, noyaux, etc.). [19]. Lorsque la partie potentielle de

Hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

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

Avec :

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

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

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

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

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

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.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer:

L'approximation de Born Oppenheimer ou adiabatique [20] repose sur le fait que les noyaux sont nettement plus lourds que les électrons (le rapport entre la masse d'un nucléon et la masse d'un électron est dans les environs de 2000), ce qui entraîne une inertie plus importante. La vitesse de mouvement des noyaux est donc beaucoup plus faible que celle des

électrons, et pour ces derniers, les noyaux peuvent être considérés comme fixes ou à repos. Ainsi, selon cette idée, les noyaux seront considérés comme immobiles dans leurs cités respectives, ce qui signifie que leur énergie cinétique s'annule ($T_N=0$) et que leurs répulsions fixent leur énergie coulombienne (V_{N-N}) à la constante.

L'utilisation de cette méthode entraîne un Hamiltonien où les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [21].

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 :

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

C'est -à-dire:

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

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

Cette approximation introduite par Hartree en 1928 [22], consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme :

$$\Psi[\{r_i\}] = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{II-12})$$

L'estimation repose sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui signifie qu'elle ne prend pas en compte les interactions entre les électrons et les états de spin. Cela entraîne deux résultats majeurs :

- La répulsion coulombienne totale du système électronique est exagérée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas considéré.

Comme cette seconde conséquence est plus sérieuse que la première, l'approximation de « Hartree-Fock » [23] a été mise en place afin de prendre en considération le spin des électrons

lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. La méthode variationnelle permet de minimiser l'opérateur Hamiltonien pour obtenir l'énergie moyenne électronique:

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

II.5 Approximation de Hartree – Fock:

Le calcul de Hartree n'offre pas encore une solution à l'équation de Schrödinger, car les électrons doivent respecter le principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique), c'est-à-dire que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit provoquer l'apparition d'un signe négatif :

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

La première étape consiste à trouver une solution approximative à l'équation de Schrödinger électronique [24]. Fock [25] propose en 1930 une généralisation de la méthode de Hartree qui prend en compte ces derniers critères, tandis que Slater est connue sous le nom de méthode de Hartree Fock [26] afin de la généraliser. Il est possible de garantir cette généralisation en substituant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater. Le déterminant de Slater est défini comme un déterminant d'ordre N qui se forme sur N spin orbitales distinctes, qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [27]. Grâce à ce théorème, il est possible d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en utilisant une combinaison linéaire du déterminant de Slater [27]. Dans ce cas, le déterminant englobe les fonctions d'onde mono-électroniques en tant que combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. Le déterminant de Slater est écrit de la façon suivante [28]:

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

$\phi_i(x_i)$: 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 : le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

II.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

la DFT (Density Functional Theory) est l'une des méthodes les plus couramment employées pour calculer la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides), tant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

Le modèle développé par Thomas [29, 30] et de Fermi [31] 1927 est à l'origine de la DFT. Il convient toutefois de souligner qu'elle a été véritablement établie avec l'émergence des théorèmes fondamentaux précis d'Hohenberg et Kohn en 1964 [17] qui établissent une relation unique entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Les premières propositions dans cette optique furent présentées dans les travaux de Thomas et Fermi, en 1927. Dans leurs modèles, les échanges électroniques sont abordés de manière traditionnelle et l'énergie cinétique est déterminée en se basant sur une densité électronique homogène.

Dans l'ensemble, la densité liée à la fonction d'onde des N électrons est représentée par :

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

L'énergie cinétique est écrite [32] comme une fonctionnelle de la densité $n(\mathbf{r})$:

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

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

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

L'expression incorrecte de l'énergie cinétique est responsable des principales erreurs de la théorie de Thomas et Fermi. Les équations de Kohn-Sham, que nous allons exposer plus loin, permettent de résoudre ce problème.

II .7 Théoriques Fondamentale de la DFT:

II .7.1 Hamiltonien et densité électronique:

Chaque état a une énergie totale d'un ensemble d'électrons en interaction dans un potentiel externe, qui est exprimée comme une fonction de la densité électronique ρ de l'état fondamental. La valeur de l'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} [33] est représenté par :

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

Les électrons sont inséparables et indiscernables dans un système, ils doivent donc être traités en groupe, comme un nuage électronique. Malgré l'impossibilité de localiser un électron individuellement, on peut estimer sa probabilité de présence à l'intérieur d'un élément de volume dr , qui correspond à la densité électronique $\rho(\vec{r})$. On la désigne donc comme l'intégrale multiple des coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [34] :

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

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive qui ne dépend que des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et représente N le nombre total d'électrons lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [35]:

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

II .7.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

En 1964, les recherches de Hohenberg et Kohn constituent un énorme progrès dans la résolution de l'équation de Schrödinger [36]. Deux théorèmes ont été formulés, fournissant ainsi une fondation pour la DFT.

Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

Selon les recherches de Hohenberg et Kohn, l'énergie totale d'un gaz d'électron en présence d'un potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

On peut écrire cela de la manière suivante:

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

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 [37] .

L'importance de ce théorème est primordiale car il montre qu'il est possible d'obtenir toutes les caractéristiques d'un système électronique grâce à sa densité.

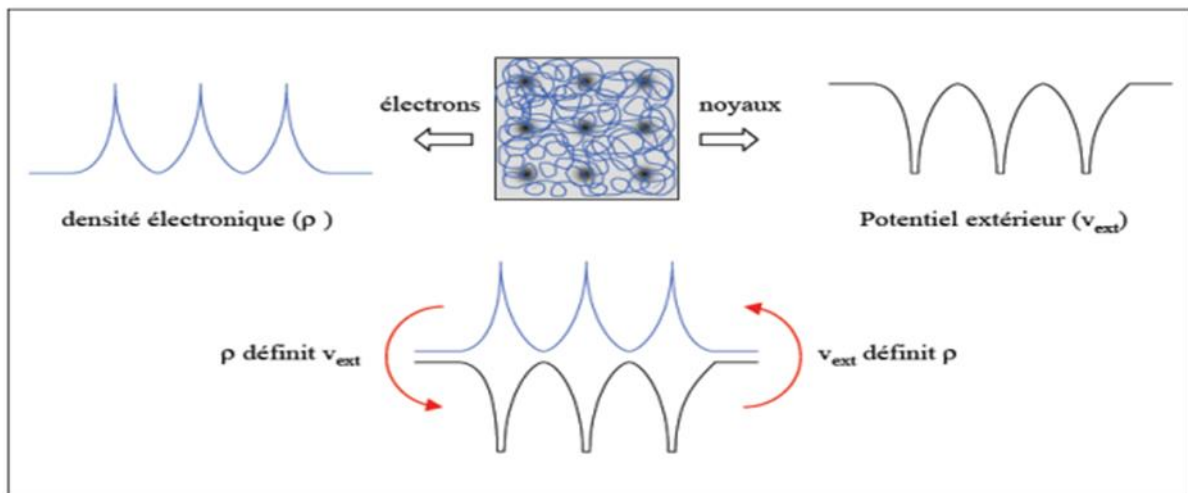


Figure II. 1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn.

Second théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn (en utilisant le principe variationnel) ont montré que, pour un potentiel externe donné V_{ext} et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\mathbf{r})$ est la densité exacte de l'état fondamental, c-à-d :

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

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-26})$$

Où:

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II-27})$$

La formule $F[\rho]$ est applicable à tous les systèmes à plusieurs électrons car elle ne dépend que de la densité des électrons. Il sera relativement simple d'utiliser le principe variationnel pour calculer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné, si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue. Le théorème de Hohenberg et Kohn n'indique malheureusement pas la forme de $F[\rho]$.

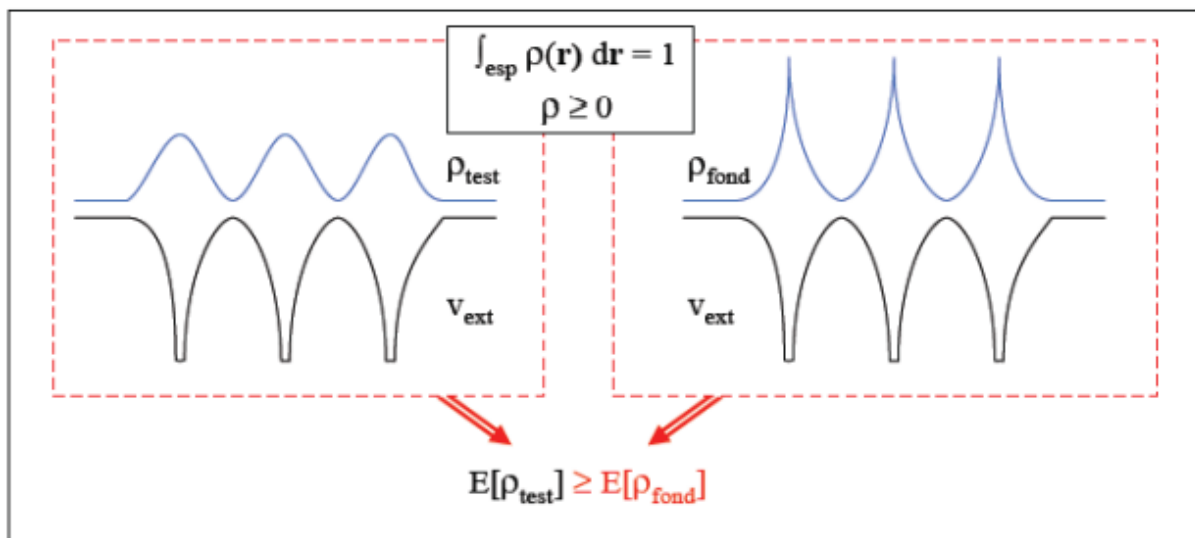


Figure II. 2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

II.8 L'approche de Kohn et Sham:

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue ; Walter Kohn et Lu Sham ont proposé en 1965 une approche qui consiste à reformuler le système d'électrons en interaction qui est impossible à résoudre analytiquement pour un problème

d'électrons indépendants (sans interaction) qui évoluent dans un potentiel externe en utilisant l'équation de Schrödinger avec un potentiel effectif. [C'est un système auxiliaire]. On obtient l'énergie $E(n)$ et la densité $n(r)$ de l'état fondamental en résolvant ces équations. Les équations de Kohn et Sham (auto-cohérentes) sont toutes des équations mono-électroniques de type Schrödinger qui vise à définir les fonctions d'ondes électroniques Ψ_0 qui réduisent l'énergie totale. On détermine les fonctions d'ondes en utilisant une équation auto-cohérente semblable à l'équation de Schrödinger. Cette équation est fournie par [38]:

$$[\mathbf{T}_0(\vec{r})] + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-28})$$

Avec :

$\mathbf{T}_0(\vec{r})$: L'énergie cinétique du système fictif (système de Kohn et Sham)

$$\mathbf{T}_0[(\vec{r})] = -\frac{\hbar}{2m}\nabla_i^2 \text{ et } i = (1, 2, \dots, N).$$

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

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

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

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II-29})$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-30})$$

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d(\vec{r}') + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-31})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-32})$$

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

La théorie adoptée est extrêmement précise car la densité électronique qui réduit l'énergie totale correspond précisément à la densité du système de N-électrons en interaction. En revanche, la DFT demeure inapplicable car le potentiel d'échange et de corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel.

II.9 La fonctionnelle d'échange-corrélation:

La DFT ne fournit aucune indication sur la structure de la fonctionnelle échange-corrélation, ce qui signifie que l'approximation utilisée pour sa détermination doit être appliquée à divers systèmes.

Les conséquences des interactions entre les électrons se répartissent en trois catégories: **L'effet d'échange** : Aussi connu sous le nom de corrélation de Fermi, il est le résultat de l'inégalité de la fonction d'onde totale. Il s'agit du fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même emplacement. Ce phénomène est directement lié au principe de Pauli et ne comporte aucune contribution de la charge de l'électron. Le calcul de Hartree-Fock l'inclut naturellement, en raison de l'antisymétrie du déterminant de Slater qui représente la fonction d'onde ϕ .

La corrélation de coulomb : C'est à cause de la charge de l'électron. Son lien avec la répulsion des électrons est de $\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ Contrairement à l'effet d'échange, elle ne dépend pas du spin. La théorie de Hartree-Fock ignore cet effet.

La correction de self-interaction : Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

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

II.10 Les différents types de fonctionnelles d'échange

corrélation:

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

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

En 1965 Kohn et Sham proposaient l'approximation de la densité Local, ou LDA, est la méthode la plus couramment utilisée pour calculer le terme d'échange-corrélation. Par exemple, on peut considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes où la densité électronique est constante à n'importe quel point de l'espace, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position [39].

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (\text{II-33})$$

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

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

La généralisation de la (LDA) lorsque la polarisation des spins est prise en considération conduit inévitablement à la (LSDA) ou S, qui est le spin électronique. Dans les systèmes magnétiques, les caractéristiques de l'état fondamental sont causées par la disparité de population entre les niveaux de spin haut et bas. Afin de décrire ces systèmes, on utilise l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA). Le principe de la (LSDA) est similaire à celui de la (LDA) en distinguant les populations électroniques de spin haut et bas par des $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. Le système et ε_{xc} sont alors décrits par ces deux fonctions. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [40, 41] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\uparrow)(r), \rho(\downarrow)(r)) \rho(r) dr \quad (\text{II-34})$$

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

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

Cette approximation, également appelée approximation non locale, permet d'obtenir des résultats améliorés par rapport à une approche locale. L'énergie d'échange et de corrélation (LDA) est calculée en fonction de la densité électronique $\rho (r)$ et de son gradient $|\nabla \rho (r)|$ afin de prendre en considération la nature non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3 \mathbf{r} \quad (\text{II-35})$$

$f[\rho, \nabla\rho]$ étant la fonction de la densité locale et son gradient. La GGA est donnée par plusieurs paramétrisations, parmi elle celle de Perdew et *al.* [42, 43] Perdew et Wang [44] et Perdew [45], a fait ses preuves dans de très nombreux cas, et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA.

II.10.4 La méthode mBJ:

Dans la majorité des situations, les estimations LDA et GGA négligent la valeur de l'énergie de gap par rapport à celle découverte expérimentalement. La sous-estimation peut atteindre jusqu'à 50%. Pour améliorer ces résultats, différentes méthodes sont suggérées, dont une nouvelle version du potentiel d'échange, avancée pour la première fois par Becke et Johnson [46], a été publiée par Tran et Blaha [46, 47]. Cela concerne le potentiel mBJ (mBJ : potentiel modifié de Becke Johnson), également connu sous le nom de potentiel TB (TB : potentiel Tran-Blaha). Les modifications du potentiel BJ ont été mises en œuvre de manière cohérente ou auto-cohérente dans le code ab-initio Wien2K. En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total et de l'orbitale (FP-LAPW+Lo), il est possible de résoudre les équations Kohn-Sham pour les systèmes périodiques.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha a la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BJ} = V_{x,\sigma}^{BR} + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-36})$$

Où ρ : est la densité électronique écrite comme suit :

$$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II-37})$$

t_{σ} : Est la densité de l'énergie cinétique donner par :

$$t_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla^* \Psi_{i,\sigma} \nabla^* \Psi_{i,\sigma} \quad (\text{II-38})$$

x_{σ} : est trouvé d'après une équation non linéaire, est donné par la relation suivante

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}}}{8\pi\rho_{\sigma}} \right]^{1/3} \quad (\text{II-39})$$

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 :

$$v_{x,\sigma}^{\text{TB-mBJ}} = c v_{x,\sigma}^{\text{BR}} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \frac{\sqrt{t_{\sigma}(r)}}{\sqrt{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-40})$$

Le paramètre c est donné par :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{|\nabla_{\rho}(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (\text{II-41})$$

Ici V_{cell} : est le volume élémentaire, α et β sont des paramètres indépendants dont les valeurs sont : $\alpha=0.012$ et $\beta=1.023$ [48]. Ces deux paramètres sont obtenus selon une adaptation aux résultats expérimentaux.

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

La détermination de la base pour les fonctions d'ondes est essentielle pour résoudre les équations de Kohn-Sham, qui peuvent être considérées comme une combinaison linéaire d'orbitales, connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham(KS) [49] écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-42})$$

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

Les calculs sont simplifiés en résolvant les équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin.

Les équations de KS sont alors résolues de manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, comme le montre l'organigramme. Tout d'abord, on introduit la densité de charge initiale afin de diagonaliser l'équation séculaire :

$$(\mathbf{H} - \epsilon_i \mathbf{S}) \mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (\text{II-43})$$

Où

- H: Représente-la matrice Hamiltonien
- S: La matrice de recouvrement.

Par la suite, on construit la nouvelle densité de charge ρ_{out} est en utilisant les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être mesurée sur toutes les orbitales occupées.

En l'absence de convergence, les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} sont mélangées de la façon suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{\text{in}}^i + \alpha \rho_{\text{out}}^i \quad (\text{II-44})$$

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

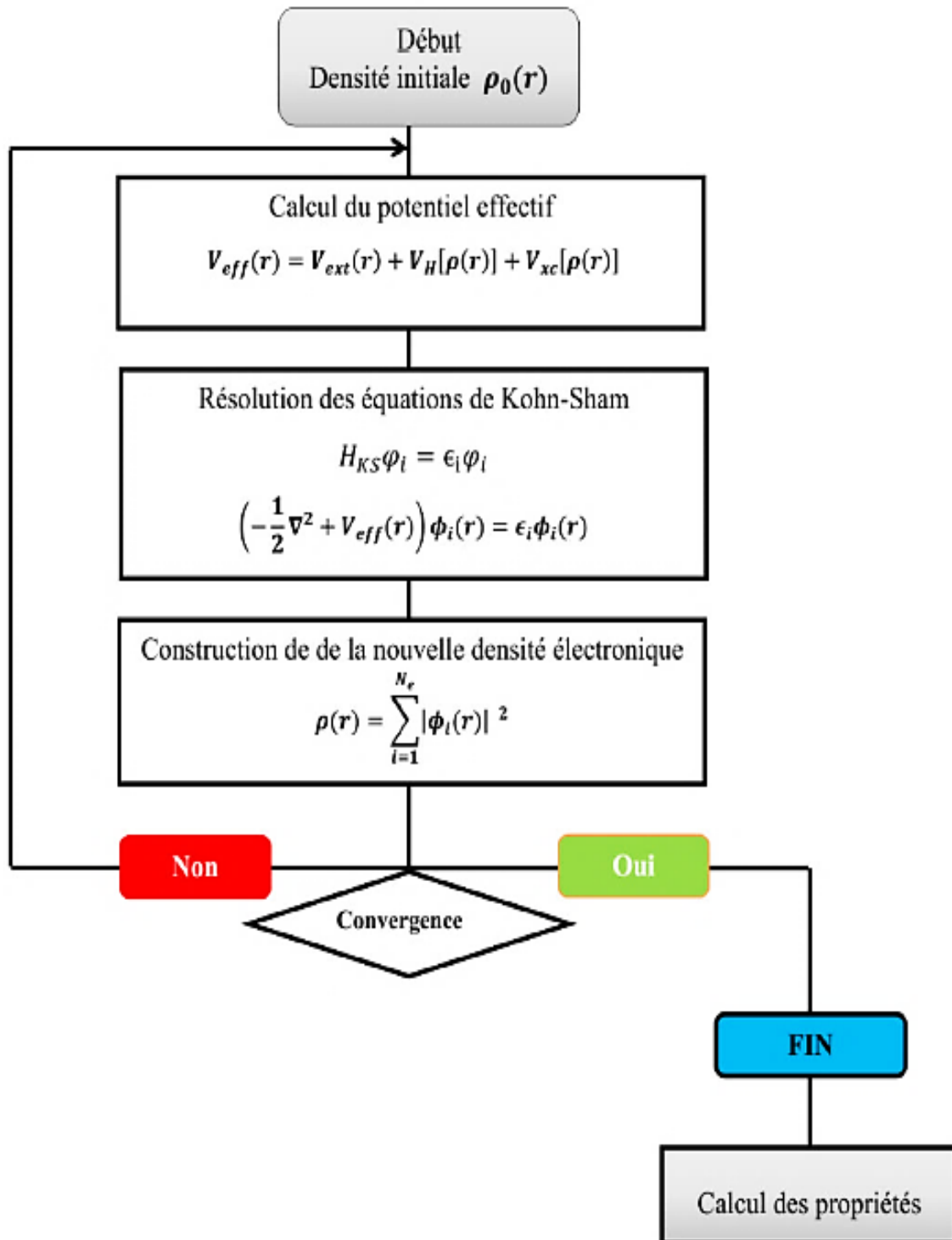


Figure II. 3 Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité.



CHAPITRE III :
LA METHODE
FP-LAPW

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

III.1. Introduction :

Les méthodes pour calculer les propriétés des solides sont multiples, allant des méthodes classiques aux méthodes de mécanique quantique, qui ont été développées et mises à la disposition de tout physicien, chimiste ou biologiste. Les méthodes de calcul utilisées dans ces techniques sont classées en trois catégories :

- Les méthodes empiriques.
- Les méthodes semi-empiriques.
- Les méthodes ab-initio (de premier principe).

Le point commun de toutes les méthodes de calcul de structures électroniques est de résoudre les équations de Kohn et Sham de manière auto-cohérente. Le potentiel reste représenté de la manière dont il est spécifié, avec la densité électronique et notamment les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham.

Plusieurs méthodes numériques sont basées sur cette dernière, dont la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) est utilisée dans le calcul ab-initio. La forme utilisée du potentiel et les fonctions d'onde prises comme base diffèrent entre ces méthodes. La technique des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) se distingue par sa précision. Dans cette approche, aucune hypothèse spécifique n'est formulée concernant le potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave), créée par Andersen, est essentiellement une évolution de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater. Ainsi, avant de présenter le principe de LAPW, nous allons remettre en question les différents aspects de la méthode APW.

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

Il existe trois catégories de bases disponibles: les bases empreintes de la physique, de la chimie, et mixtes [50].

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

Ces fonctions de base se distinguent par leur focalisation sur les atomes. Les harmoniques sphériques sont généralement constituées d'une partie radiale (Gaussienne, orbitales de Slater, etc.) et d'une partie angulaire. Cela rend leur mise en équation difficile. En revanche, elles offrent une facilité d'accès aux caractéristiques des orbitales (bandes) en interaction s, p, d et f.

III .2.2 La base délocalisée :

Pour ce genre de base, il est plus simple de formuler une équation avec des ondes planes, car ces ondes sont considérées comme idéales. De plus, le calcul sera plus précis en augmentant le nombre d'ondes planes. En partant des propriétés de Kohn et Sham établies à partir du théorème de Bloch :

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

On considère une fonction périodique multipliée par une onde plane. La mise en équation sera beaucoup plus facile si la fonction périodique est également une onde plane. Ainsi, le véritable avantage des méthodes utilisant des ondes planes est qu'elles sont plus faciles à mettre en place.

III .2.3 La base mixte :

Cette base présente à la fois des fonctions localisées autour des sites atomiques et des fonctions délocalisées entre les atomes. Dans cette optique, elles sont assez souples pour pouvoir expliquer de manière adéquate la fonction d'onde au niveau des noyaux et entre les atomes. Le potentiel ionique est représenté de cette manière, ce qui explique la différence dans les bases utilisées. Décrit dans sa totalité ou non, la description des quantités qu'on lui attribue (φ_i et ρ) seront différentes. Le traitement précis d'un potentiel nécessite la prise en considération de deux comportements :

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

Jusqu'à ce moment, et pour ce cas précis, pour la description de l'évolution de la fonction d'onde, et de la densité électronique à proximité des noyaux, une base constituée de fonctions

délocalisées reste incomplète est insuffisante, d'où le recours à une méthode couplant : base mixte et potentiel complet, c'est la méthode dite FP-LAPW.

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

La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW : Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [51] est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [52, 53] (cette méthode est détaillée encore plus dans le livre de Loucks [54]).

L'espace de la matière est divisé dans cette méthode en deux zones : une zone sphérique près du noyau des atomes appelée sphère MT « muffin-tin » et une zone interstitielle.

Dans le cadre de la méthode LAPW, il est nécessaire d'assurer la continuité du potentiel surface de la sphère MT. Le potentiel atomique est exprimé de la manière suivante :

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

C'est pourquoi la méthode FP-LAPW est appelée « full-potentiel LAPW ». Par conséquent, avant de décrire la méthode FP-LAPW et d'expliquer son principe, nous examinerons les divers aspects de la méthode APW, en rappelant les fondements de celle-ci.

III.3.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

La méthode (APW) (Augmented Plane Wave) est présentée par Slater dans son article de 1937 [23]. Il développa des ondes planes augmentées (APW) en tant que fonctions de base pour résoudre les équations de Kohn et Sham à un électron.

Cette méthode (APW) repose sur le fait que la cellule primitive est subdivisée en deux catégories de régions :

- Des sphères «Muffin-Tin» (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_a .
- Une région interstitielle restante.

Le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) près du noyau atomique, avec une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . On peut considérer que le potentiel et les fonctions d'onde entre les atomes sont lisses. Par conséquent, on développe les fonctions d'onde du cristal dans des bases différentes en fonction de la région en question : Dans la sphère MT, on observe des solutions radiales de l'équation de Schrödinger et des ondes planes dans la région interstitielle [55].

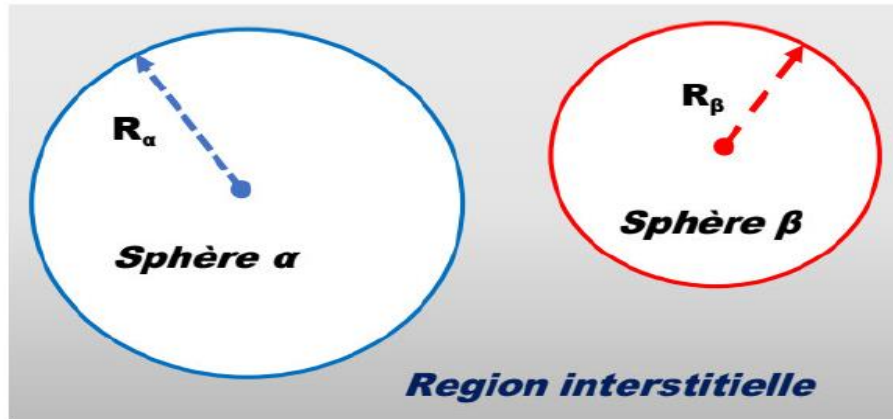


Figure III. 1 Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

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

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

Dans les zones proches du noyau ($r < R_\alpha$), le potentiel est sphérique et les fonctions d'ondes sont radiales, les solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger, tandis qu'entre les sphères ($r > R_\alpha$), le potentiel est constant et les fonctions d'onde utilisées sont sphériques. Les fonctions d'onde ayant à la fois l'enveloppe plane dans la région interstitielle et l'enveloppe radiale dans la partie sphérique sont désignées sous le nom d'ondes planes augmentées (APW).

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

Ω : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

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

$Y_{lm}(r)$: 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 α et β .

R_α et R_β : Les sphères Muffin tin α et β .

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

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [56]. comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

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

Le choix spécifique de ces fonctions est justifié par Slater, qui souligne que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. En ce qui concerne les fonctions radiales, elles offrent des solutions lorsqu'il y a un potentiel sphérique avec une valeur propre E_l .

Afin de garantir la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère MT, il est nécessaire de développer les coefficients A_{lm} fonction des coefficients C_G des ondes planes présentes dans les régions interstitielles. Après avoir effectué quelques calculs algébriques, nous constatons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III-3})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

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

Pour résoudre ce problème, diverses modifications ont été apportées à la méthode APW, telles que celles suggérées par Koelling [57] et par Andersen [56]. La méthode FP-LAPW est une modification qui consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères en utilisant une combinaison linéaire des fonctions radiales $U(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie.

III.3.2 Le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW):

La méthode LAPW repose sur la combinaison linéaire des fonctions radiales ($U_l(r)Y_{lm}$) et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ par rapport à l'énergie, intégrées dans les fonctions de base dans les sphères MT. Cette approche implique que les fonctions U_l soient définies de manière similaire à la méthode APW, mais avec la contrainte supplémentaire que les dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ doivent satisfaire une équation spécifique :

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

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 élargies servent de fondement à la méthode LAPW [58]. À l'intérieur des sphères, ces fonctions LAPW s'avèrent plus appropriées que les fonctions APW. Dans cette méthode, seules des ondes planes sont utilisées dans la région interstitielle, à l'instar de la méthode APW. Par conséquent, les fonctions radiales suivent une équation de linéarisation basée sur la série de Taylor [59].

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

$$U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = U_l(\mathbf{E}_l, \mathbf{r}) + (\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) + O((\mathbf{E} - \mathbf{E}_l)^2) \quad \text{(III-5)}$$

Où :

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

La méthode LAPW garantit la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Cependant, cette approche entraîne une perte de précision par rapport à la méthode APW, qui reproduit correctement les fonctions d'onde. Dans la méthode LAPW, des erreurs sont introduites sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$, et sur les énergies de bande de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré ces erreurs, les fonctions LAPW constituent une base solide pour obtenir toutes les bandes de valence sur une large gamme d'énergies avec un seul E_l . De plus, la division de la fenêtre énergétique en deux parties représente une simplification significative par rapport à la méthode APW.

Il est à noter que si U_l est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro, ce qui élimine le problème de continuité à la surface de la sphère MT. Une généralisation de la méthode LAPW, proposée par Takeda et Kubler [60], utilise N fonctions radiales ainsi que leurs (N-1) dérivées. Dans cette approche, afin d'éviter les erreurs liées à la linéarisation, chaque fonction radiale est associée à son propre paramètre E_{li} . Dans la méthode LAPW standard, N est égal à 2 avec E_{l1} proche de E_{l2} , mais pour $N > 2$ les erreurs peuvent être réduites. Toutefois, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour garantir la convergence entraîne un temps de calcul considérablement plus long que dans la méthode LAPW standard. La modification proposée par Singh [61] consiste à ajouter des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

III.3.3 Les énergies de linéarisation (E_l):

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à tout état de cœur strictement confiné à la sphère MT. Cependant, cette condition n'est respectée que lorsque aucun état de cœur avec le même l n'est présent, ce qui risque de créer une confusion entre les états de semi-cœur et les états de valence. Ce problème n'est pas abordé par la méthode APW, tandis que la non-orthogonalité de certains états de cœur dans la méthode FP-LAPW nécessite un choix minutieux de E_l . Dans ce cas, le calcul ne peut être effectué sans ajuster E_l .

La solution optimale dans de tels cas consiste à recourir à un développement en orbitales locales. Cependant, cette alternative n'est pas disponible dans tous les programmes.

Dans ce cas, la meilleure approche est de choisir un rayon de sphère aussi grand que possible. Il est également important de noter que les différents E_l devraient être définis de manière indépendante les uns des autres, car les bandes d'énergie impliquent des orbitales distinctes. Pour une précision maximale dans le calcul de la structure électronique, il est crucial de sélectionner E_l aussi proche que possible de l'énergie de bande correspondante si la bande possède le même l .

III.3.4 Détermination des fonctions de base:

Les fondements de la méthode FP-LAPW consistent en des ondes planes dans la région interstitielle, conçues sous forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT. Cette conception requiert que ces fonctions et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Par conséquent, la construction des bases FP-LAPW implique de résoudre :

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

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

III.3.5 Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ représentent les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel sphérique, à une énergie de linéarisation E_l , lorsque $l=0$. L'application de la condition aux limites $rU_l(r) = 0$ est essentielle. Ici, $V(r)$ désigne la partie radiale du potentiel dans la sphère muffin-tin. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{(III-6)}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad \text{(III-7)}$$

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

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad \text{(III-8)}$$

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

$$\mathbf{N}_1 = \int_0^{R_\alpha} [\mathbf{r}\dot{U}_1(\mathbf{r})]^2 d\mathbf{r} = \mathbf{1} \quad (\text{III-9})$$

L'équation suivante peut servir de substitut à cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW :

$$\mathbf{R}_\alpha^2 [\mathbf{U}'_1(\mathbf{R}_\alpha)\dot{U}'_1(\mathbf{R}_\alpha) - \mathbf{U}_1(\mathbf{R}_\alpha)\dot{U}'_1(\mathbf{R}_\alpha)] = \mathbf{1} \quad (\text{III-10})$$

Ou :

$$\mathbf{U}'_1(\mathbf{E}, \mathbf{r}) \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{U}_1(\mathbf{E}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right) \quad (\text{III-11})$$

$$\dot{U}'_1(\mathbf{E}, \mathbf{r}) \equiv \left(\frac{\partial \mathbf{U}_1(\mathbf{E}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{E}} \right) \quad (\text{III-12})$$

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

$$(\mathbf{E} + \delta) = \mathbf{U}_{(\mathbf{E})} + \delta \mathbf{U}_{(\mathbf{E})} + \dots \quad (\text{III-13})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l , soit, $\|\dot{U}\|_l$ qu'indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Andersen quand :

$$\|\dot{U}_1\| |\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}| \leq \mathbf{1} \quad (\text{III-14})$$

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- ✓ Diviser le domaine d'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre individuellement avec une énergie E_l spécifique à chaque état.
- ✓ Opter pour un développement basé sur des orbitales locales (méthode quadratique).
- ✓ Diminuer la taille des sphères, ce qui se traduit par une réduction de la norme de la dérivée de $U_1(\mathbf{r})$.

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

Les bases de la méthode LAPW sont conçues pour garantir leur continuité ainsi que celle de leurs premières dérivées aux limites des sphères muffin-tin. Ceci permet de déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en exigeant que les fonctions de base et leurs dérivées soient continués aux limites des sphères de MT. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III-15})$$

- Dans la région sphérique :

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{III-16})$$

Grâce à la condition aux limites appliquée à la surface de la sphère muffin-tin, il est possible d'adopter un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(\mathbf{k}_n, \mathbf{R}_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} j_l(\mathbf{K}_n, \mathbf{R}_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K}_n) Y_{lm}(\mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{III-17})$$

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

$$\mathbf{A}_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \mathbf{R}_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-18})$$

Ou :

$$\mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}_l(\frac{d}{dr}) j_l(\mathbf{k}_n \mathbf{R}_\alpha) - U_l(\frac{d}{dr}) j_l(\mathbf{k}_n \mathbf{R}_\alpha)}{\mathbf{R}_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (\text{III-19})$$

Et :

$$\mathbf{B}_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \mathbf{R}_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{b}_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-20})$$

Ou :

$$\mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(\mathbf{k}_n \mathbf{R}_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(\mathbf{k}_n \mathbf{R}_\alpha)}{\mathbf{R}_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (\text{III-21})$$

$$\mathbf{A}_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \mathbf{R}_\alpha^2 \mathbf{i}^l \mathbf{Y}_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot \mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-22})$$

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

$$\mathbf{a}_l(\mathbf{k}_n) = [\dot{\mathbf{U}}_l \mathbf{j}'_l(\mathbf{n}) - \dot{\mathbf{U}}'_l \mathbf{j}_l(\mathbf{n})] \quad (\text{III-24})$$

À la différence du formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW offre la possibilité de sélectionner des valeurs distinctes du paramètre E_l en fonction du moment angulaire. Cette caractéristique permet d'éliminer le problème de l'asymptote présent dans la méthode APW.

Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW:

On peut les résumer en quelques points :

- Dans l'APW, le calcul de l'énergie est requis pour chaque bande, tandis que dans la méthode LAPW, les énergies des bandes sont obtenues avec précision par une seule diagonalisation.
- La méthode LAPW offre une réduction significative du temps de calcul et une convergence rapide.
- Contrairement à l'APW où le paramètre d'énergie est fixé, les fonctions de base de la LAPW offrent une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui permet une approche variationnelle.
- Le problème de l'asymptote à la frontière de la sphère est évité dans la LAPW grâce à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale, assurant ainsi la continuité et l'absence de découplage entre les ondes planes et les orbitales locales.

III.3.6 Développement en orbitales locales:

La méthode LAPW vise à obtenir des énergies de bande précises autour des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les

bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [62] et [63] et les métaux de transition [64] et [65].

Pour résoudre cette situation, deux options sont envisageables : utiliser des fenêtres d'énergies multiples ou recourir à un développement en orbitales locales.

III.3.6.1 La méthode LAPW avec les orbitales locales LAPW+LO:

Les états de valence se trouvent en dehors de la sphère muffin-tin et participent à la liaison chimique, tandis que les états de cœur sont entièrement contenus à l'intérieur de la sphère muffin-tin et ne participent pas directement à la liaison. Pourtant, certains états intermédiaires, dits « semi-cœur », issus d'hybridations électroniques, contribuent à la liaison, mais avec une contribution assez faible. En général, la méthode FP-LAPW permet d'obtenir une précision élevée des énergies de bande autour des énergies de linéarisation E_l , et pour la plupart des matériaux, il est suffisant de choisir ces énergies autour du centre des bandes.

Dans le but d'optimiser la linéarisation et de faciliter le traitement des états de valence et de semi-cœur dans une même fenêtre d'énergie, des orbitales dites locales (LO) sont incorporées à la base LAPW [64]. Ces orbitales sont constituées d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à des énergies différentes, ainsi que de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\Phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & r \notin S_{\alpha} \\ \left[\begin{array}{l} A_{lm}^{\alpha',LO} U_l^{\alpha'}(r') \\ + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{U}_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) \\ + C_{lm}^{\alpha',LO} U_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'}) \end{array} \right] Y_m^l(r'), & r \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (III-25)$$

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

Les trois coefficients : $A_{lm}^{\alpha',LO}$, $B_{lm}^{\alpha',LO}$, $C_{lm}^{\alpha',LO}$ sont déterminés en normalisant les fonctions et en annulant la pente à la frontière de la sphère. L'ajout d'orbitales locales augmente la dimension de la base LAPW, ce qui entraîne une légère augmentation du temps de calcul, mais permet d'obtenir une meilleure précision.

III.3.6.2 La méthode APW+lo:

Le problème de la dépendance des fonctions de base à l'énergie est abordé par la méthode APW. La méthode LAPW+LO élimine cette dépendance, mais elle requiert une base

légèrement plus vaste, ce qui entraîne des contraintes pour les deux méthodes. La méthode APW+lo, proposée récemment par Sjöstedt et al. [66], utilise une base indépendante de l'énergie tout en maintenant la même taille que la méthode APW. Les méthodes APW et LAPW+LO sont combinées dans cette méthode. Deux types de fonctions d'ondes sont présents dans la base APW+lo : les ondes planes augmentées APW, qui sont composées d'un ensemble d'énergie E_l fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}}, & r \in I \\ \sum_{lm} \mathbf{A}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \in \mathbf{S}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III-26})$$

La base d'énergies fixées ne permet pas de décrire correctement les fonctions propres. Afin de résoudre cette problématique, on utilise des orbitales locales ("lo") qui permettent une plus grande flexibilité variationnelle aux fonctions de base radiales.

Le second type de fonctions (lo) est distinct de celui de la méthode LAPW+LO, qui est définie par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}}, & r \in I \\ [\mathbf{A}_{lm}^{\alpha,lo} \mathbf{u}_l(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{lm}^{\alpha,lo} \hat{\mathbf{u}}_l(\mathbf{r})] \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \in \mathbf{S}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III-27})$$

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

Il est possible d'utiliser un mélange de bases LAPW de APW+lo pour divers atomes dans le calcul. *Madsen, et al., Efficient linearization of the augmented plane-wave method.*

III.4 Le code WIEN2k:

Le code WIEN2k est un logiciel qui permet de calculer la structure électronique des solides en utilisant la méthode FPLAPW dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Il a été créé par P. Blaha et al. [67](Vienna University of Technology, Austria).

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

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FPLAPW+lo, dans le code Wien2k [68]. Nous avons passé généralement par trois étapes:

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

Un ensemble de programmes auxiliaires sont utilisés pour réaliser la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités initiales et la détermination du nombre de points spéciaux requis pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Ces applications automatisent ces opérations et produisent :

NN : Un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères), qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

LSTART : Il permet d'obtenir les densités atomiques et établit également la manière dont les différentes orbitales atomiques sont traitées lors du calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : Est un programme qui permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

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

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

III.4.1.2 La deuxième étape les calcule SCF:

Cette étape consistera à calculer les énergies et la densité électronique de l'état fondamental en fonction d'un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous-programmes employés comprennent :

- **LAPW0**: Génère le potentiel à partir de la densité.
- **LAPW1**: Calcule les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW et trouve par diagonalisation les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2**: Calcul les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE**: Calcul les états du cœur et les densités.

- **MIXER**: Calcule la nouvelle densité électronique en mélangeant la densité d'électrons du cœur, des états semi-cœurs et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante.

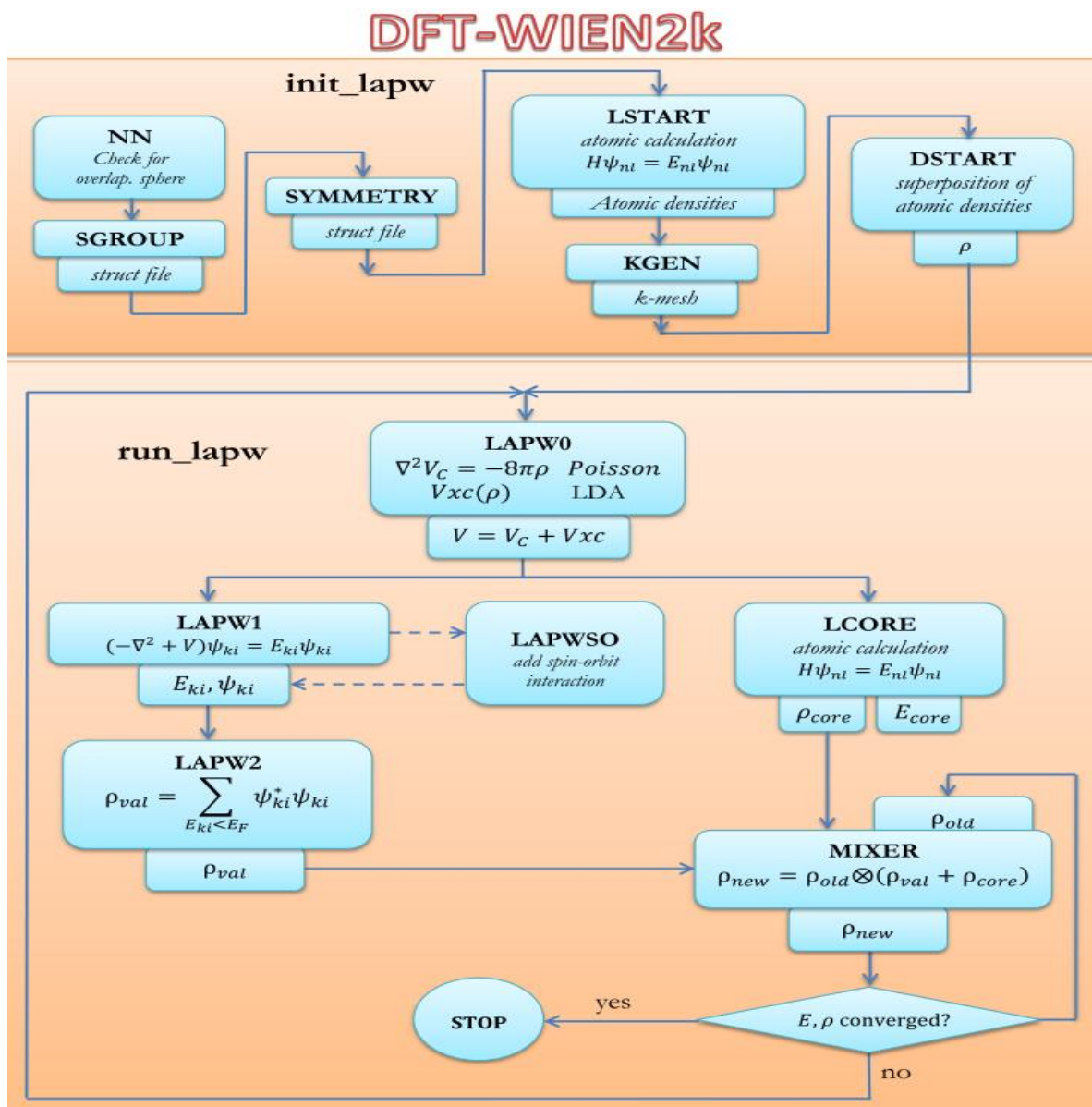


Figure III. 2 Schéma du code WIEN2k.

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 discussions :

IV. 1. Introduction :

La connaissance approfondie des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) est nécessaire et cela par l'étude en détail leur environnement physique, notamment la disposition de ces atomes. Cette connaissance est essentielle pour prédire et comprendre leurs diverses propriétés physiques à l'échelle microscopique.

Dans cette étude, on a réalisé les calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBEsol de Perdew et Wang [42] pour analyser le potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons également employé l'approximation mBJ GGA-PBEsol pour l'étude des propriétés électroniques telles que les structures de bande et la densité d'états, cette approximation combine le potentiel d'échange de TB-mBJ avec le potentiel de corrélation de GGA-PBE [46, 69].

Ce chapitre est structuré de la manière suivante :

Dans un premier temps, nous avons exposé les éléments théoriques et les valeurs des paramètres d'entrée employés dans cette étude, ainsi que les résultats obtenus et leurs interprétations pour les composés LaX (X = N, P, As, Sb, Bi). L'étude commence par analyser les propriétés structurales et la pression de transition des LaX dans les structures NaCl et CsCl en se basant sur l'approximation GGA. La seconde section porte sur les propriétés magnétiques des LaX dans la structure du NaCl, toujours en utilisant l'approximation GGA. Enfin, la troisième section examine les propriétés électroniques telles que les structures de bande et la densité d'états des LaX dans la structure du NaCl en se basant sur deux approximations GGA et mBJ-GGA.

IV. 2. Détails de calcul :

Dans ce travail de recherche, nous avons employé le code WIEN2k pour effectuer nos calculs. Cette proposition concerne la mise en œuvre dans le contexte de la DFT, basée sur la méthode FP-LAPW, ou la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel

total. Notre objectif principal a été l'analyse de l'état magnétiques et des propriétés électroniques des composés LaX (X= N, P, As, Sb et Bi).

Après un test de convergence nous avons arrivé aux valeurs regroupés dans le Tableau IV.1 avec R_{MT} est le rayon de sphère muffin-tin, données en unité atomiques (*u.a*) que nous avons utilisées pour La, N, P, As, Sb et Bi. (I_{max}) est l'ordre maximal des ondes et $R_{MT} * k_{max}$ et G_{max} sont des paramètres de coupure.

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

	L'approximation	$R_{MT} * K_{max}$	I_{max}	$R_{MT}La$	$R_{MT}X$	G_{max}
LaN	GGA	10	10	2.4	1.8	24
LaP	GGA	10	10	2.5	2.2	24
LaAs	GGA	10	10	2.5	2.3	24
LaSb	GGA	10	10	2.7	2.2	24
LaBi	GGA	10	10	2.5	3.4	24

IV.3. Propriétés structurales et état magnétique :

La caractérisation la plus essentielle des propriétés de l'état fondamental de ces méthodes se concentre sur la détermination des paramètres du réseau, du module de compressibilité (B) et de ses dérivées. Les calculs des états d'énergies fondamentales sont effectués pour différentes valeurs du paramètre du réseau. Ensuite, à partir de ces résultats, nous produisons différentes courbes d'énergie totale en fonction du volume. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant ces courbes à l'aide de l'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan (EOS) [70] donnée par l'expression:

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

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

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

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

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

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

La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{IV-4})$$

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

L'objectif de cette partie est d'observer la stabilité magnétique du LaX (X= N, P, As, Sb et Bi). Nous avons réalisé deux types de calculs différents : Le premiers sans spin polarisé (non magnétique), tandis que le second avec spin polarisé (magnétique). Et recueille des informations sur le comportement magnétique de l'état fondamental de ces composés, ce qui peut être accompli grâce à l'utilisation de (GGA).

Dans les figures (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5) nous montrons la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés LaN, LaP ,LaAs ,LaSb et LaBi pour les deux états de spin, à savoir sans spin polarisé et avec spin polarisé dans leur forme de NaCl.

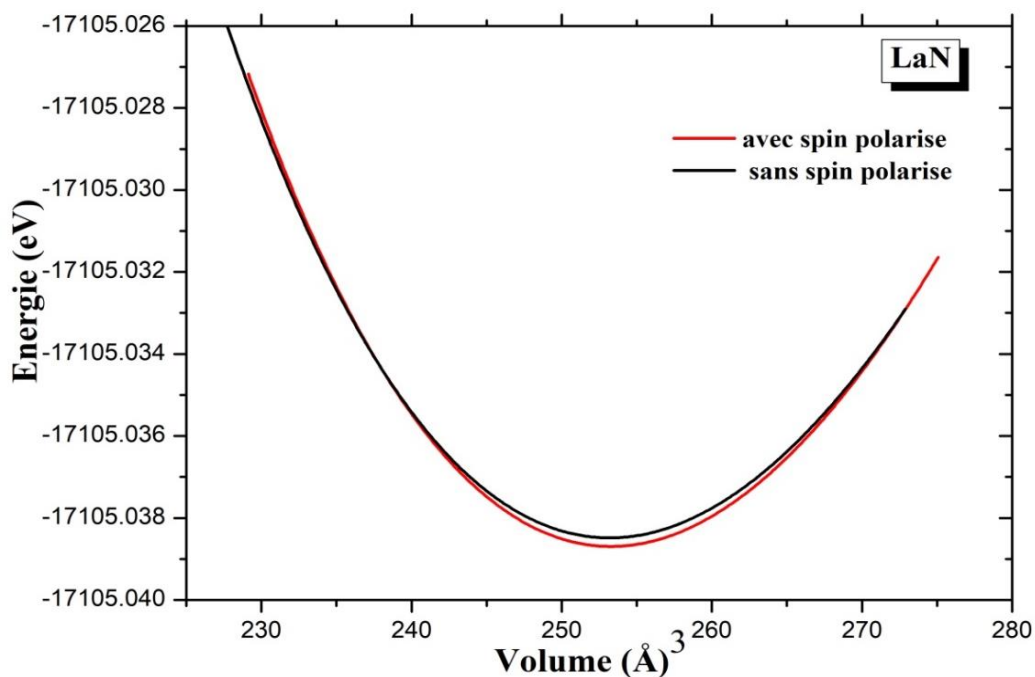


Figure IV. 1 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de LaN dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).

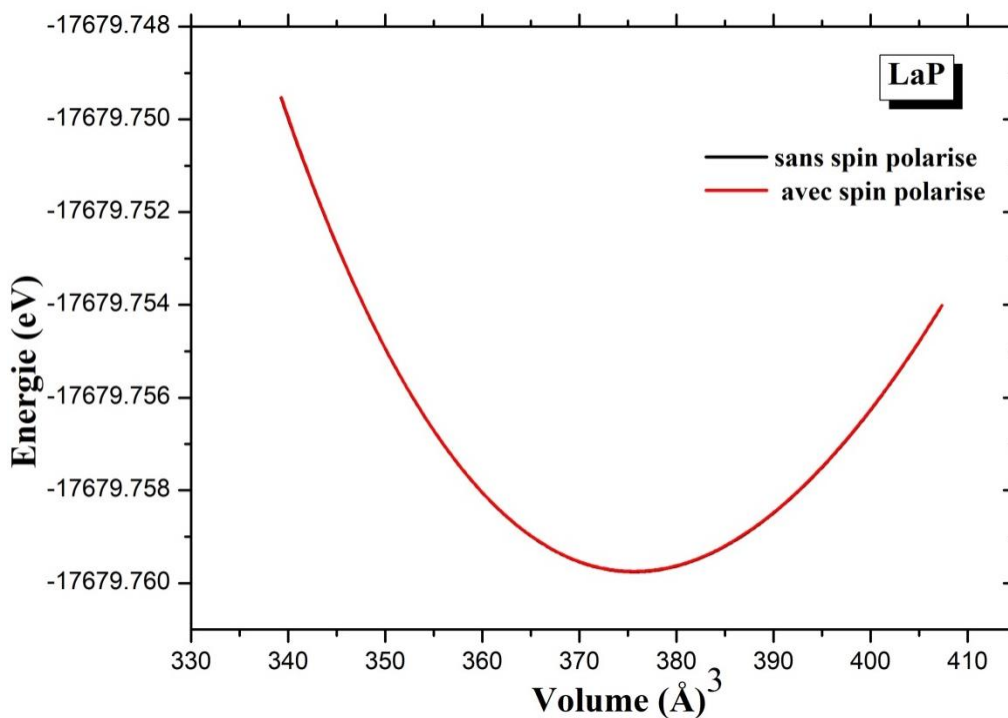


Figure IV. 2 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de LaP dans la phase B1 et en utilisant l'approximation (GGA).

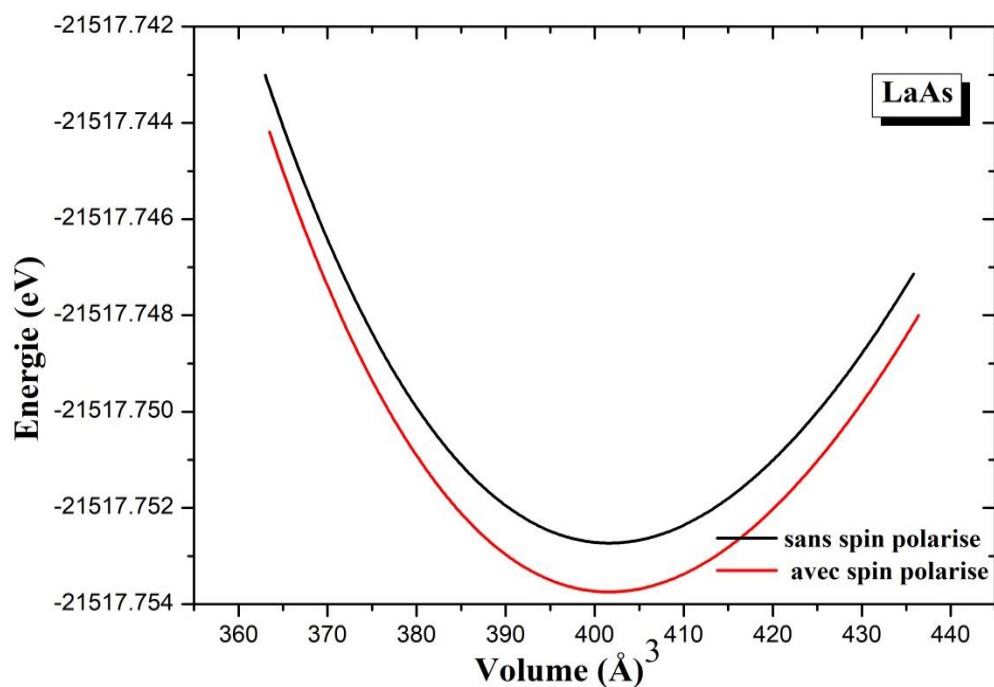


Figure IV. 3 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de LaAs dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).

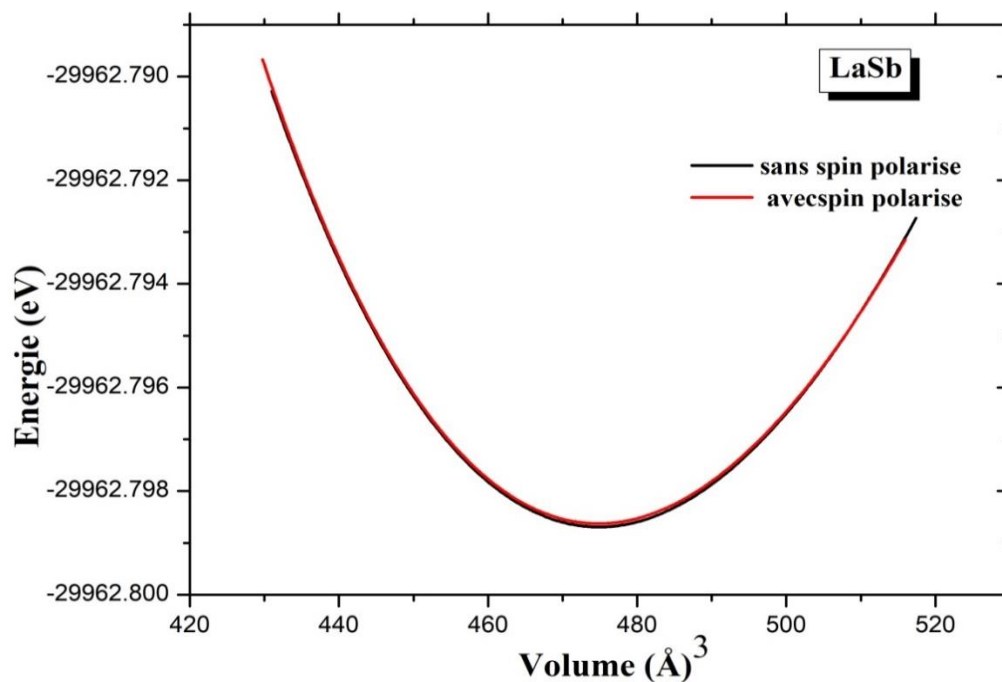


Figure IV. 4 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de LaSb dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).

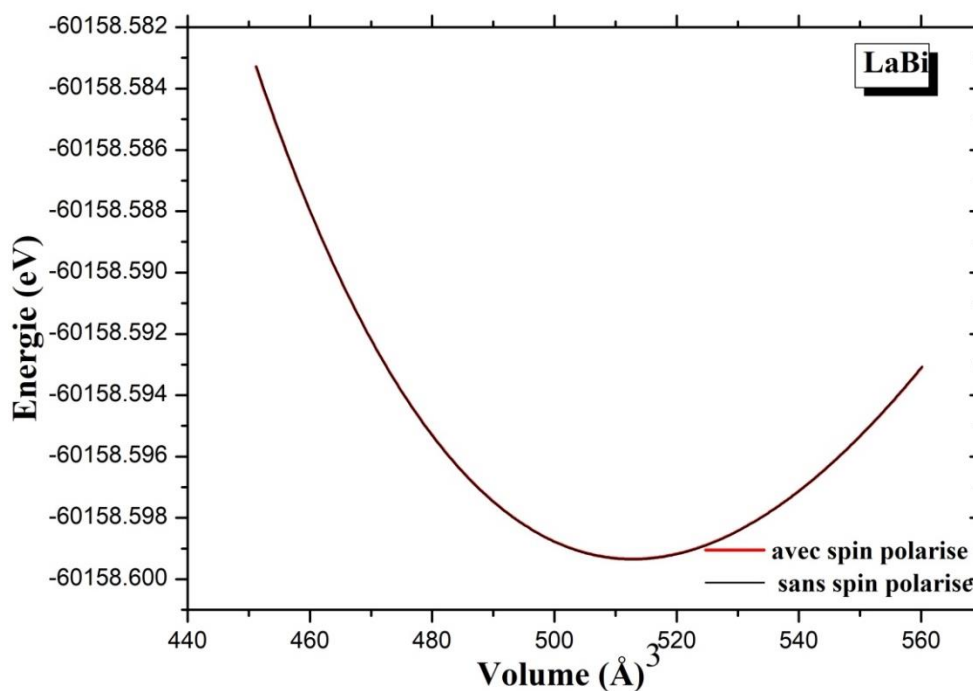


Figure IV. 5 Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de LaBi dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).

D'après les illustrations (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5), il est visible que la stabilité pour chaque composé est atteinte dans l'état non magnétique (sans spin polarisé), quoique par un faible marge, comme l'indiquent les courbes presque identiques et même identiques pour certains.

Pour plus de précision on a aussi calculé la différence d'énergie entre l'état spin polarisé et non spin polarisé magnétique des composants LaX (X=N, P, As, Sb, Bi) dans la structure NaCl en utilisant l'approximation GGA, et les résultats sont regroupés dans le Tableau (IV. 2).

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

	LaN	LaP	LaAs	LaSb	LaBi
$ \Delta E = E_{SP} - E_{NSP} \text{ eV}$	0.00021	0.000009	0.00101	0.0000065	0.000009

Pour des paramètres du réseau différent du LaX, la différence d'énergie ΔE *meV* est trop faible ≈ 0.21 *meV* pour LaN, ≈ 0.009 *meV* pour LaP et LaBi, ≈ 1.01 *meV* pour LaAs et ≈ 0.0065 *meV* pour LaSb.

IV.3.2 Etude de La stabilité de phase cristalline :

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) a été calculée dans les deux phases NaCl et CsCl en utilisant l'approximation GGA. Les résultats sont présentés dans les illustrations (IV.6, IV.7, IV.8, IV.9 et IV.10.).

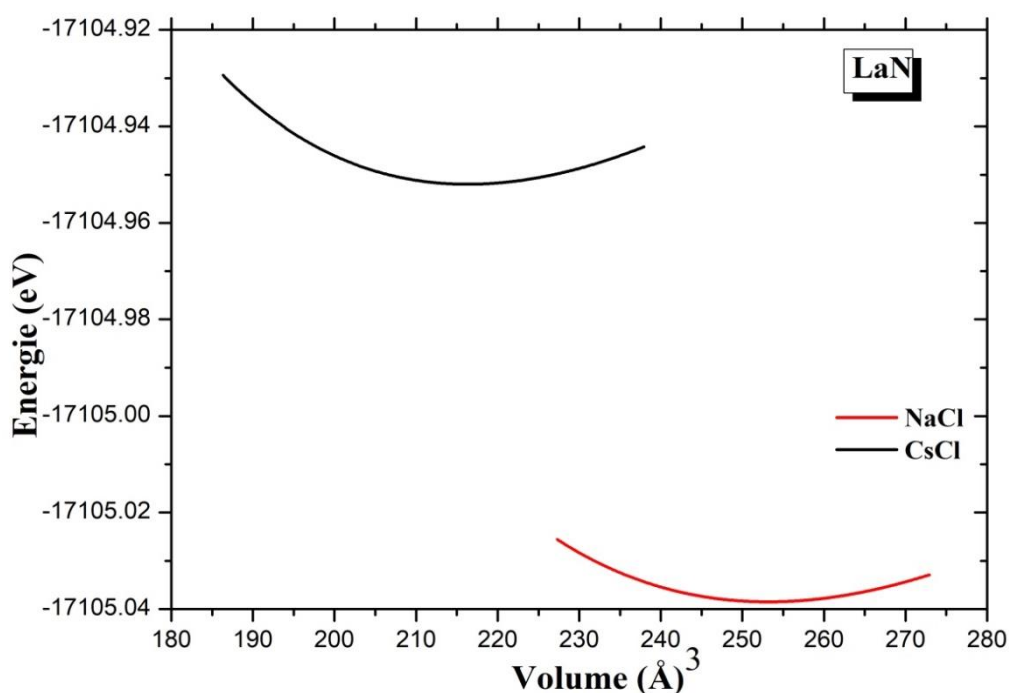


Figure IV. 6 La variation de l'énergie en fonction de volume du LaN dans la structures NaCl et CsCl en Utilisant l'approximation (GGA).

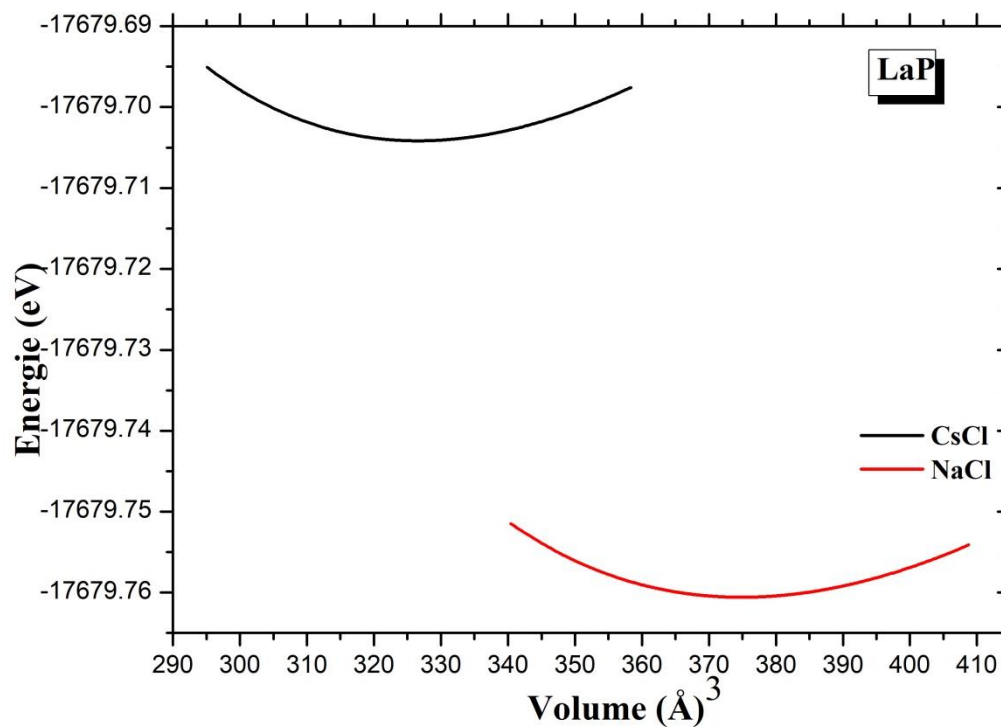


Figure IV. 7 La variation de l'énergie en fonction de volume du LaP dans la structures NaCl et CsCl en Utilisant l'approximation (GGA).

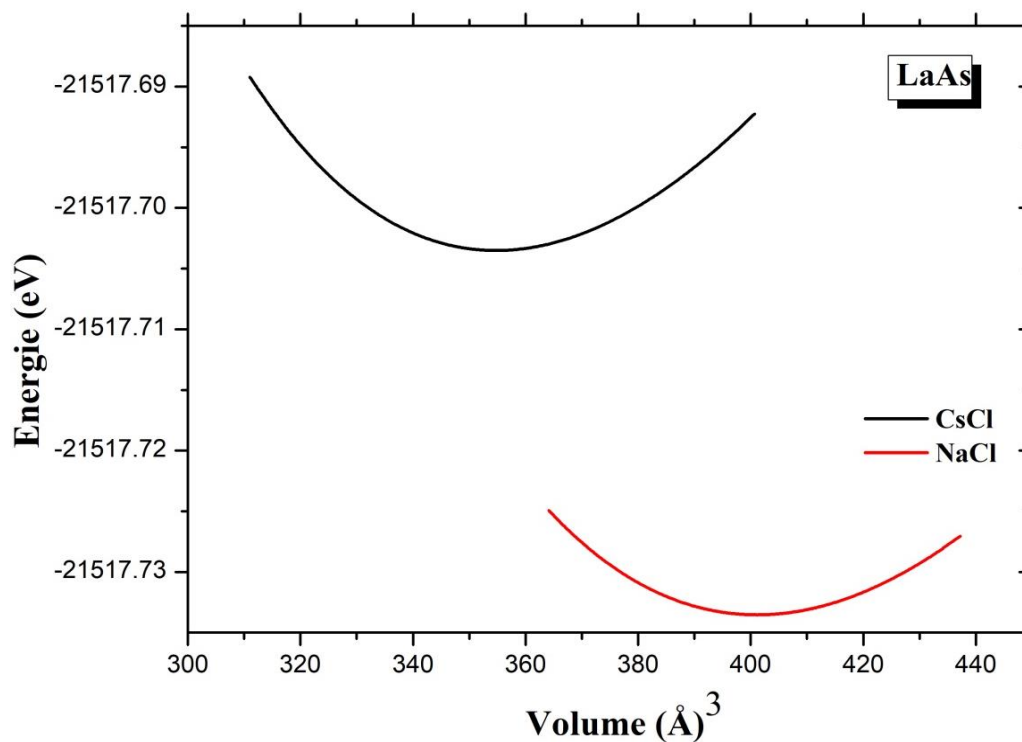


Figure IV. 8 La variation de l'énergie en fonction de volume du LaAs dans la phase NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).

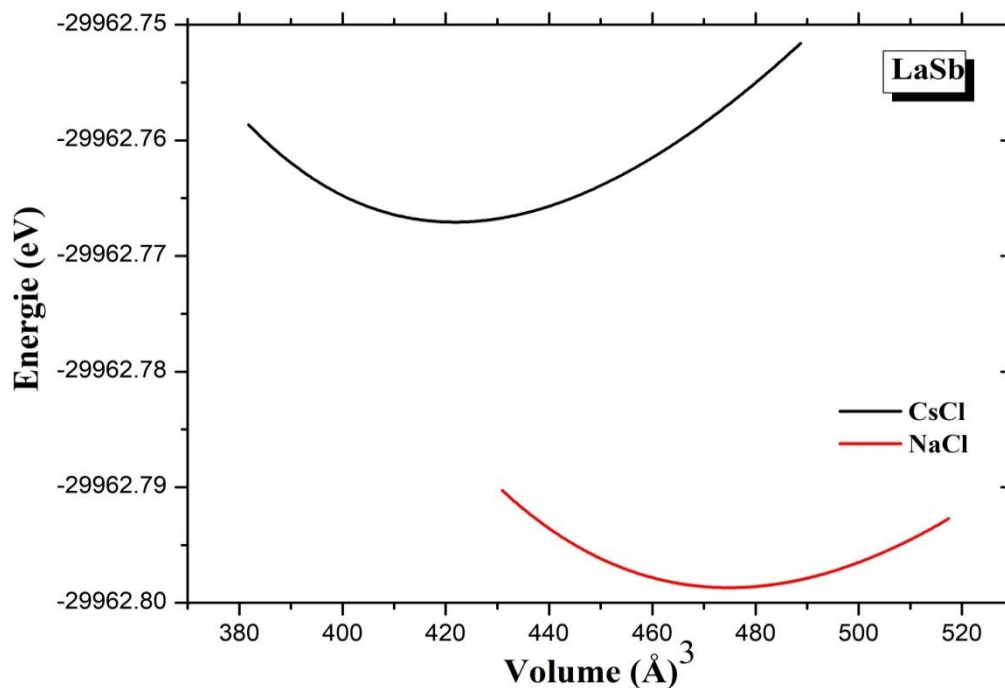


Figure IV. 9 La variation de l'énergie en fonction de volume du LaSb dans la structures NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).

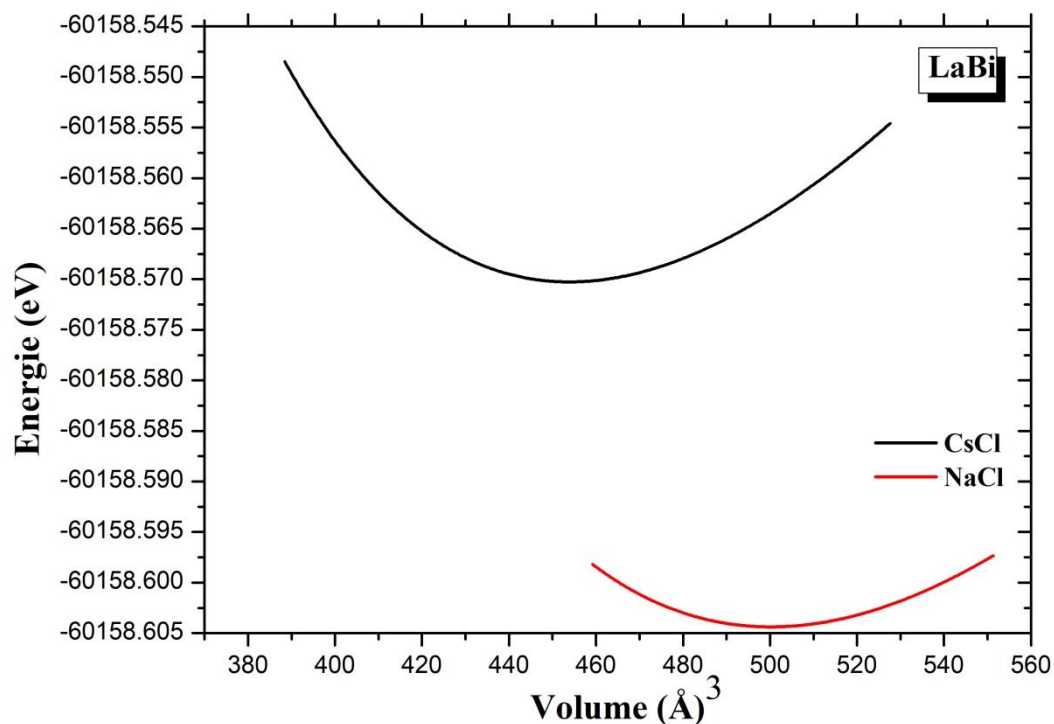


Figure IV. 10 La variation de l'énergie en fonction de volume du LaBi dans la phase NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).

À partir de l'analyse des graphiques on constate que :

- ✚ la structure de type NaCl présente l'énergie totale la plus faible pour les cinq composés LaX (X=N, P, As, Sb et Bi), désignant ainsi cette phase comme étant la plus stable.

Les caractéristiques telles que les paramètres de maille a (Å), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), pour les LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) en configuration NaCl et CsCl, sont rassemblés dans les tableaux (IV.3, IV.4 et IV.5). Les calculs ont été réalisés via l'approche GGA. À fin de faire une comparaison, nous y avons également inclus les valeurs théoriques et expérimentales correspondantes.

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

	La phase		a (Å)	B (GPa)	B'
LaN	NaCl	Nos calculs	5.3141	120.6623	3.9048
		Théo	5.295[71]	-	-
			5.310[71]	-	-
	CsCl	Nos calculs	3.1765	123.8480	4.1598
LaP	NaCl	Nos calculs	6.0609	71.9820	4.0071
		Théo	6.0628[6]	70.7825[6]	-
			6.035[72]	-	-
			6.050[1]	72.26[1]	-
			5.851[73]	95.22[73]	-
			6.0387[74]	72.1[74]	4.44[74]
			6.0488[75]	71.6[75]	4.7[75]
		Exp	6.013[6]	112[76]	-
			6.012[73]	112[76]	-
			6.025[77]	67[77]	-
	CsCl	Nos calculs	3.6441	73.6575	4.3246
		Théo	3.6456[74]	72.8[74]	4.89[74]
			3.6944[75]	-	-

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

	<i>La phase</i>		a (Å)	B (GPa)	B'
LaAs	NaCl	Nos calculs	6.1950	65.3496	2.8621
		Théo	6.2058[6]	64.9394[6]	-
			6.151[1]	70.11[1]	-
			5.997[73]	86.40[73]	-
			6.1815[74]	65.7[74]	6.77[74]
			6.1518[75]	84.54[75]	4.1[75]
		Exp	6.125[6]	92 [6]	-
			6.124[73]	-	-
			6.136[77]	92[77]	2.5[77]
	CsCl	Nos calculs	3.7466	64.8493	3.0297
		Théo	3.7483[74]	64.4[74]	8.49[74]
			3.7182[75]	-	-
			3.747[78]	-	-
LaSb	NaCl	Nos calculs	6.5535	52.4617	3.6439
		Théo	6.5585[6]	51.7395[6]	-
			6.297[4]	69.76[4]	-
			6.4559[2]	56.9[2]	4.14[2]
		Exp	6.475[4]	-	-
			6.448[77]	71.5[76]	-
	CsCl	Nos calculs	3.9686	55.0438	4.1484

Tableau IV. 5 Paramètres structuraux tels que la constante de réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de LaBi dans les deux différentes structures NaCl et CsCl.

	<i>La phase</i>		a (Å)	B (GPa)	B'
LaBi	NaCl	Nos calculs	6.7236	49.8691	4.7574
		Théo	6.6767[6]	46.4509[6]	-
			6.392[4]	65.18[4]	-
			6.577[79]	-	-
			6.5669[80]	52.1[80]	4.218[80]
			6.65[81]	43.92[81]	-
		Exp	6.564[82]	-	-
			6.564[4]	55[83]	-
	CsCl	Nos calculs	6.7237	49.7495	4.6644

Grâce à nos calculs, nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'augmentation du paramètre cristallin à l'équilibre pour le changement d'atome X par N, P, As, Sb et Bi dans les structures NaCl et CsCl est associée à l'élévation du numéro atomique Z de N (Z=7) à Bi (Z=83), comme le montre la Figure IV.11.
- ✓ Le module de compressibilité B des composés LaX (X = N, P, As, Sb, Bi) décroît lorsque le nombre atomique Z des X augmente avec $Z_N = 7$, $Z_P = 15$, $Z_{As} = 33$, $Z_{Sb} = 51$ et $Z_{Bi} = 83$. Dans les deux phases NaCl et CsCl, comme le montre la Figure IV.12.
- ✓ Concernant LaN, LaSb et LaBi nous avons pu faire une comparaison avec les données expérimentales et théoriques dans phase NaCl, nos résultats montrent une bonne corrélation.
- ✓ Concernant les composants LaP et LaAs, Pour les deux structures NaCl et CsCl on remarque que les paramètres de LaP et LaAs concordent avec les données théoriques et expérimentales.

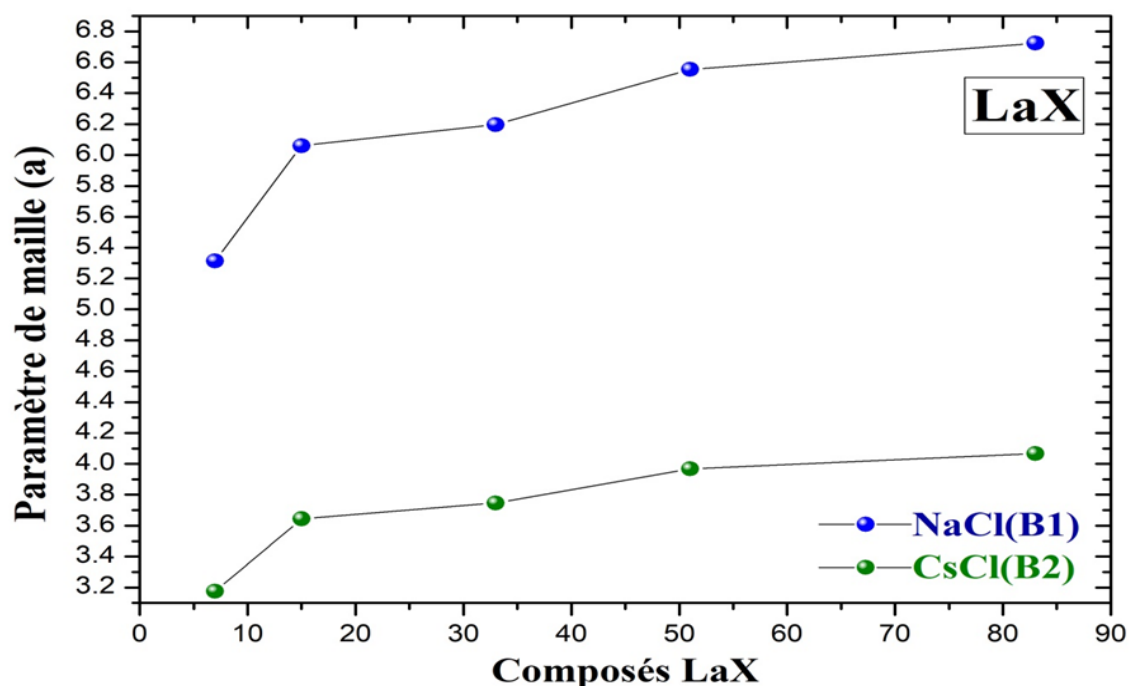


Figure IV. 11 Le paramètre de maille en fonction du nombre atomique Z des composés magnétiques LaX (X= N, P, As, Sb et Bi) dans les deux phases NaCl et CsCl.

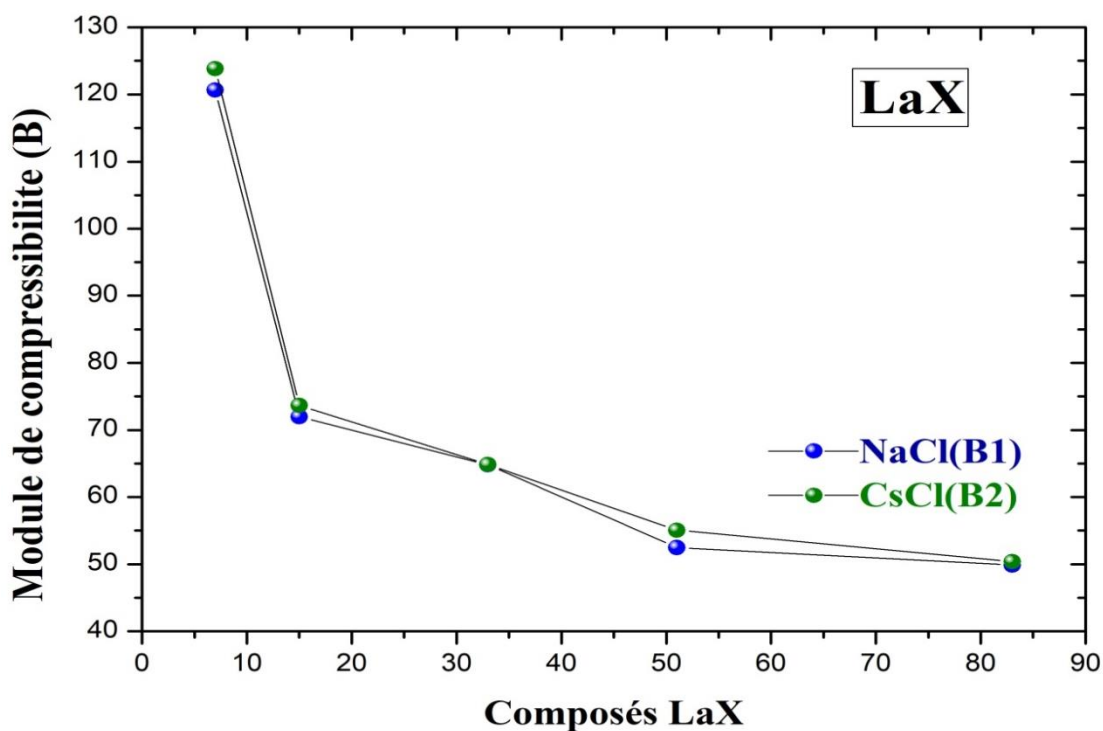


Figure IV. 12 Le module de compressibilité en fonction du nombre atomique Z des composés magnétiques LaX (X= N, P, As, Sb et Bi) dans les deux phases NaCl et CsCl.

IV.4 transformation structurales à des pressions différentes:

IV.4.1 Rappel sur les propriétés thermodynamiques :

Au sein des sciences des matériaux, La pression peut entraîner des modifications significatives de la structure cristalline des solides. Ce phénomène peut entraîner des fluctuations de volume en modifiant les distances entre les atomes, en modifiant les angles, en rotation des polyèdres et/ou en créant de nouvelles transitions de phase. Souvent, ces transitions entraînent des changements dans les paramètres d'équilibre. En théorie, la pression de transition de phase est déterminée en fonction de l'enthalpie libre (l'énergie de Gibbs) G [84]. La relation définit l'enthalpie H :

$$H = E + PV \quad (\text{IV-5})$$

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

La variation de l'enthalpie est donné par :

$$\Delta H = (E_{\text{NaCl}} + PV_{\text{NaCl}}) - (E_{\text{CsCl}} + PV_{\text{CsCl}}) \quad (\text{IV-6})$$

Et elle se manifeste à travers les Figures (IV.13, IV.14, IV.15, IV.16 et IV.17) pour le composé LaX ($X=\text{N, P, As, Sb et Bi}$) respectivement.

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

Lorsqu'ils sont soumis à une pression donnée, les matériaux connaissent une transition de phase structurelle qui se traduit par un changement dans la structure atomique. Les atomes sont repositionnés dans de nouvelles positions, ce qui entraîne une nouvelle configuration. La pression diffère d'un matériau à l'autre.

Avec l'application de l'approximation GGA, nous avons examiné la variation de l'enthalpie des composés LaX dans les deux phases NaCl et CsCl en fonction de la pression. La transition de NaCl à CsCl est illustrée dans les Figures (IV.13, IV.14, IV.15, IV.16) et IV.17).

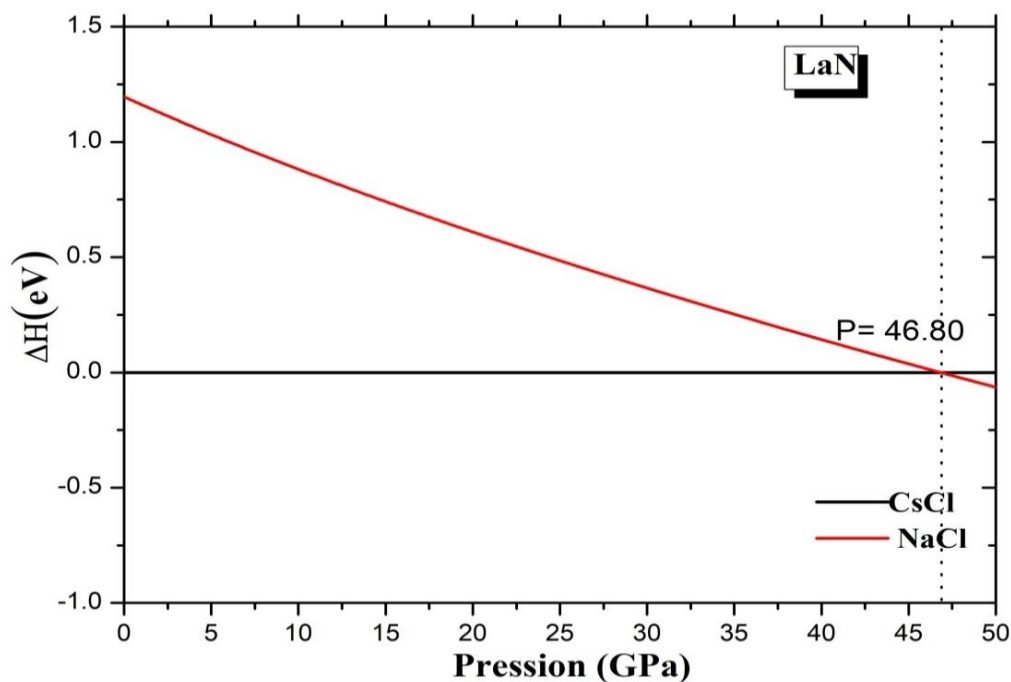


Figure IV. 13 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du LaN dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.

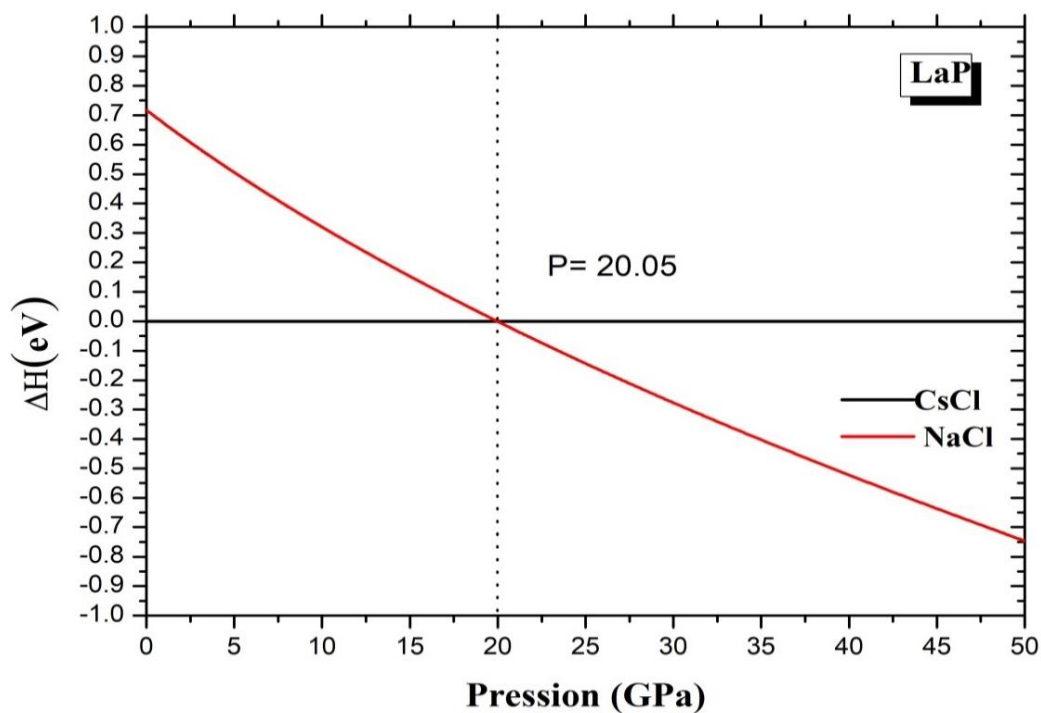


Figure IV. 14 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du LaP dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.

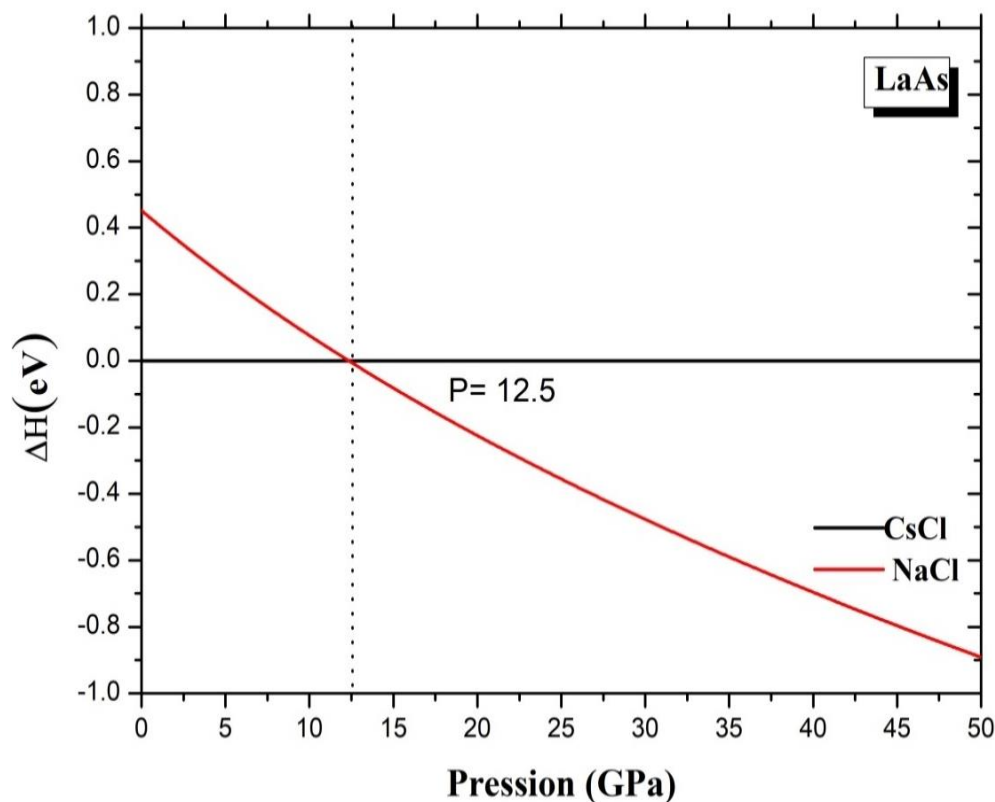


Figure IV. 15 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du LaAs dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.

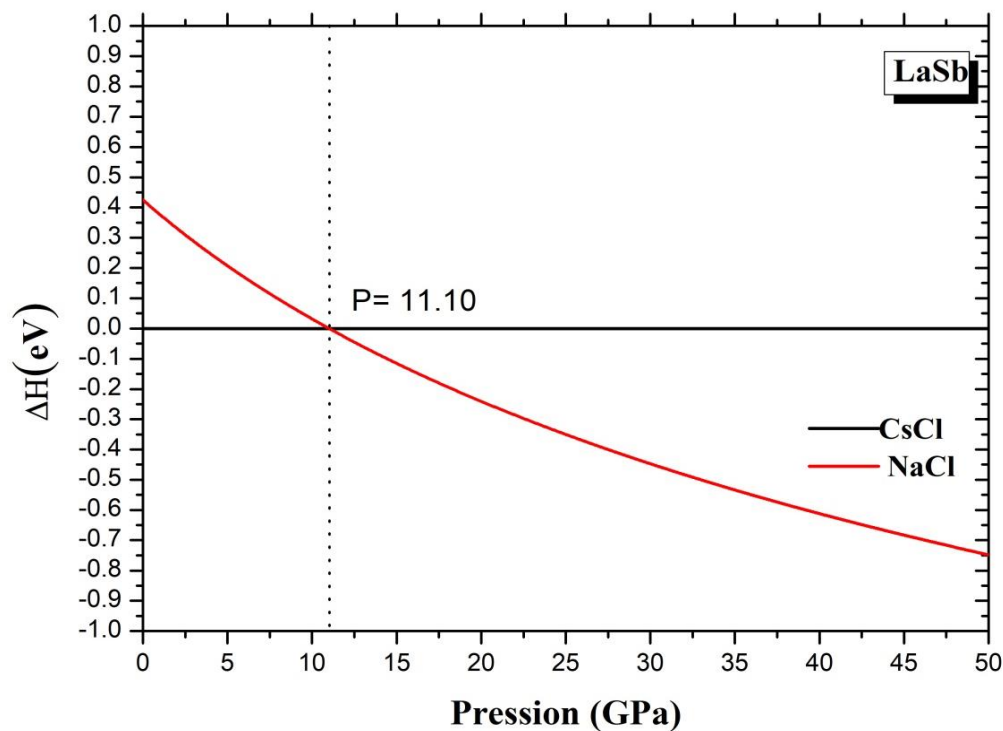


Figure IV. 16 La variation de l'enthalpie en fonction de pression du LaSb dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.

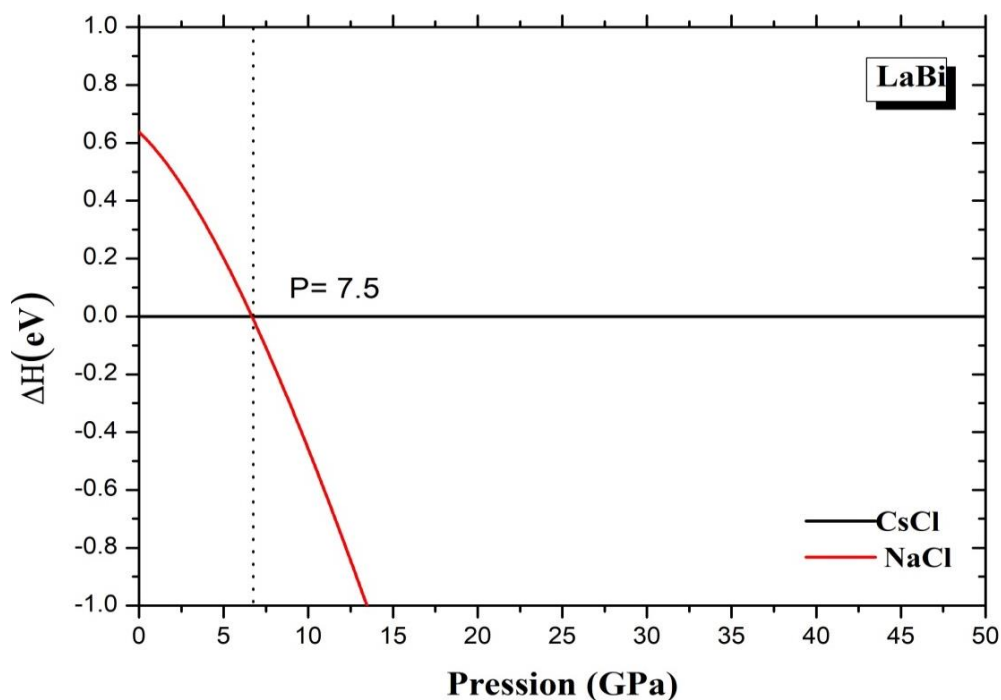


Figure IV. 17 La variation de l’enthalpie en fonction de pression du LaBi dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l’approximation de GGA.

Selon les illustrations (IV.13, IV.14, IV.15, IV.16 et IV.17), il est observé qu’il y a une transition de phase entre la structure NaCl et CsCl pour les cinq composants LaX à des pressions variables. Les résultats sont réunis dans le Tableau IV.6 et pour faire une comparaison nous avons introduit les données expérimentales et théoriques.

Tableau IV. 6 Les valeurs de la pression de transition (PT) calculées par la méthode de l’enthalpie en utilisant la GGA.

Les composantes	GGA	Exp	Théo
LaN	46.80 GPa	-	-
LaP	20.05 GPa	-	19.04[1]
LaAs	12.5 GPa	-	17.22[1]
LaSb	11.10 GPa	-	-
LaBi	7.5 GPa	-	-

À partir du tableau :

- On remarque que la pression diminue avec le numéro atomique de X (X = N, P, As, Sb et Bi).
- La transition de phase de la structure NaCl vers CsCl se produit à une pression de 46.80 GPa, 20.05 GPa, 12,5 GPa, 11.10 GPa et 7.5 GPa pour LaN, LaP, LaAs, LaSb et LaBi respectivement.
- On observe qu'il n'existe pas des données expérimentales et théoriques pour les LaN, LaSb et LaBi à fin de faire une comparaison. Le seul calcul trouvé est celui de Zhou et *al.* concernant les deux matériaux LaP et LaAs.
- Pour le composé LaAs, la pression de transition a été trouvée un peu loin du résultat théorique [1].
- Concernant la pression de transition du LaP, a été trouvé on bon accord avec le travail théorique [1].

Il sera intéressant si dans le future d'étudier la transition de phase NaCl vers la structure CsCl déformé (P4/mmm).

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

IV.5.1 Introduction :

Nous avons calculé les structures de bandes et les densités d'états pour des composés LaX (X = N, P, As, Sb et Bi) le long de la ligne de haute symétrie dans la première zone de Brillouin en utilisant deux approximations : GGA et mBJ-GGA. L'objectif est de comprendre le comportement et le caractère électronique des LaX, et de déterminer si ces composés sont des métaux, des semi-conducteurs, des demi-métaux ou des semi-métaux.

Il faut donc s'interroger sur la différence entre ces différents caractères. L'explication réside dans le calcul des énergies de gap, c'est-à-dire l'existence ou l'absence d'une bande interdite.



Les métaux : Les métaux sont des conducteurs caractérisés par l'interpénétration des bandes de valence et de conduction, ce qui élimine l'existence d'une bande interdite (c.-à-d. sont chevauchées). La bande de conduction est alors partiellement remplie, même à basses températures, ce qui confère au matériau une haute conductivité. (Figure IV.18)

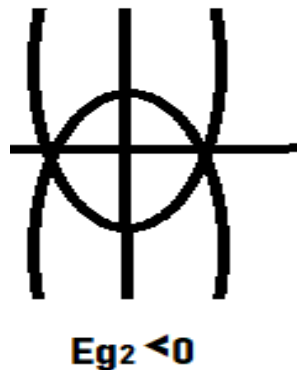


Figure IV. 18 Représentation schématique des bandes d'énergie pour un métal.



Un Semi-métal : Un semi-métal est un matériau dans lequel les états d'énergie inférieurs de la bande de conduction recouvrent légèrement les états d'énergie supérieurs de la bande de valence pour une direction de spin, tandis que dans l'autre direction, il se comporte comme un métal. (Figure IV.19)

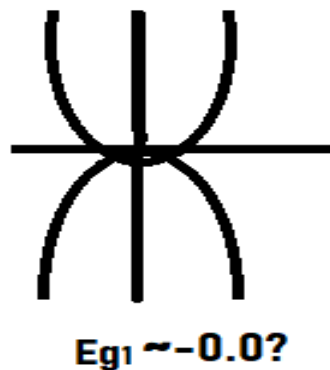


Figure IV. 19 Représentation schématique des bandes d'énergie pour un semi-métal.



Les semi-conducteurs et les isolants: Dans les semi-conducteurs et les isolants, une bande interdite, connue sous le nom de gap, sépare les bandes de valence et de

conduction. Dans les isolants, cette bande interdite est plus étendue que dans les semi-conducteurs, avec une limite généralement d'environ 4 eV entre les deux. (Figure IV.20)

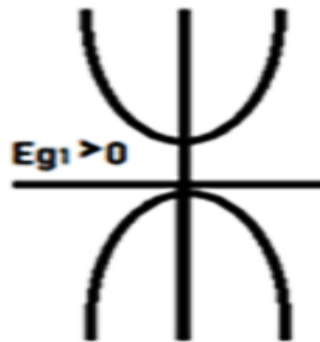


Figure IV. 20 Représentation schématique des bandes d'énergie pour un semi-conducteur.

Deux sortes de semi-conducteurs existent :

- ☛ **Gap direct** : un gap est dit direct si le maximum de BV et le minimum de BC sont situés au même point (même vecteur d'onde $k^{\vec{}}$) de la zone de Brillouin (Figure IV.21.a). Dans ce cas, la transition électronique entre EV et EC conserve le vecteur d'onde ($\Delta k^{\vec{}} = 0$).
- ☛ **Gap indirect** : un gap est dit indirect si le minimum de BC est situé à une distance $\Delta k^{\vec{}} \neq 0$ du maximum de BV dans la zone de Brillouin (Figure IV.21.b) et la transition électronique entre EV et EC est accompagnée par le changement de la quantité de mouvement $\Delta \vec{P} = \hbar \Delta k^{\vec{}}$.

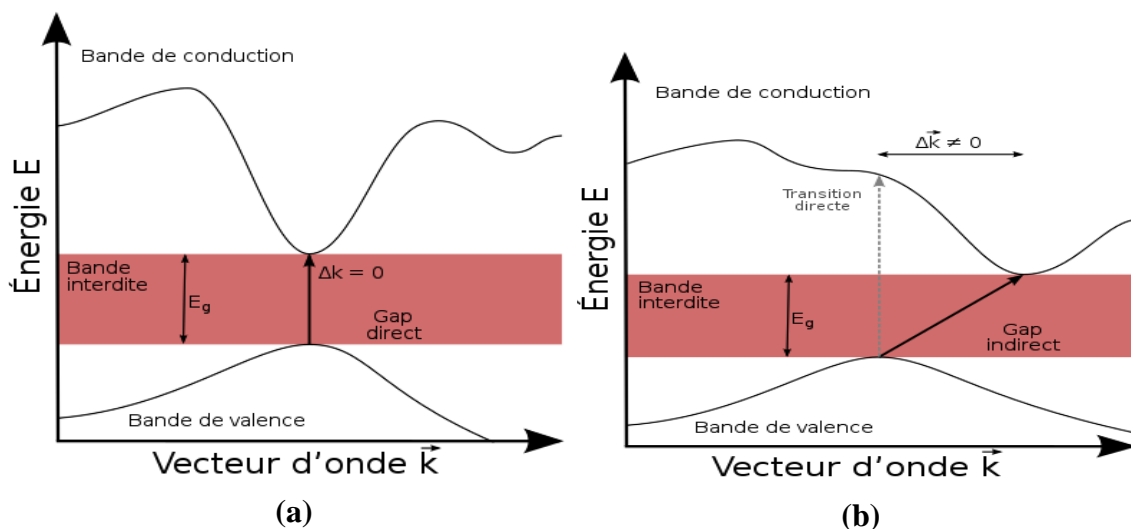


Figure IV. 21 Un semi-conducteur à gap direct (a) et indirect (b).

IV.5.2. Structure de bande des LaX :

Dans cette section, nous avons calculé les structures de bandes des composés LaX (X= N, P, As, Sb et Bi) dans leur phase la plus stable, la phase NaCl, en utilisant l'approximation GGA. Pour corriger les gaps énergétiques, nous avons employé l'approximation mBJ-GGA. Nos résultats sont illustrés dans les Figures (IV.22, IV.24, IV.26, IV.28 et IV.30) pour les composés LaX (X = N, P, As, Sb et Bi) respectivement. Les résultats des gaps (E_g en eV) sont regroupés dans les Tableaux (IV.7 et IV.8) et comparés aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

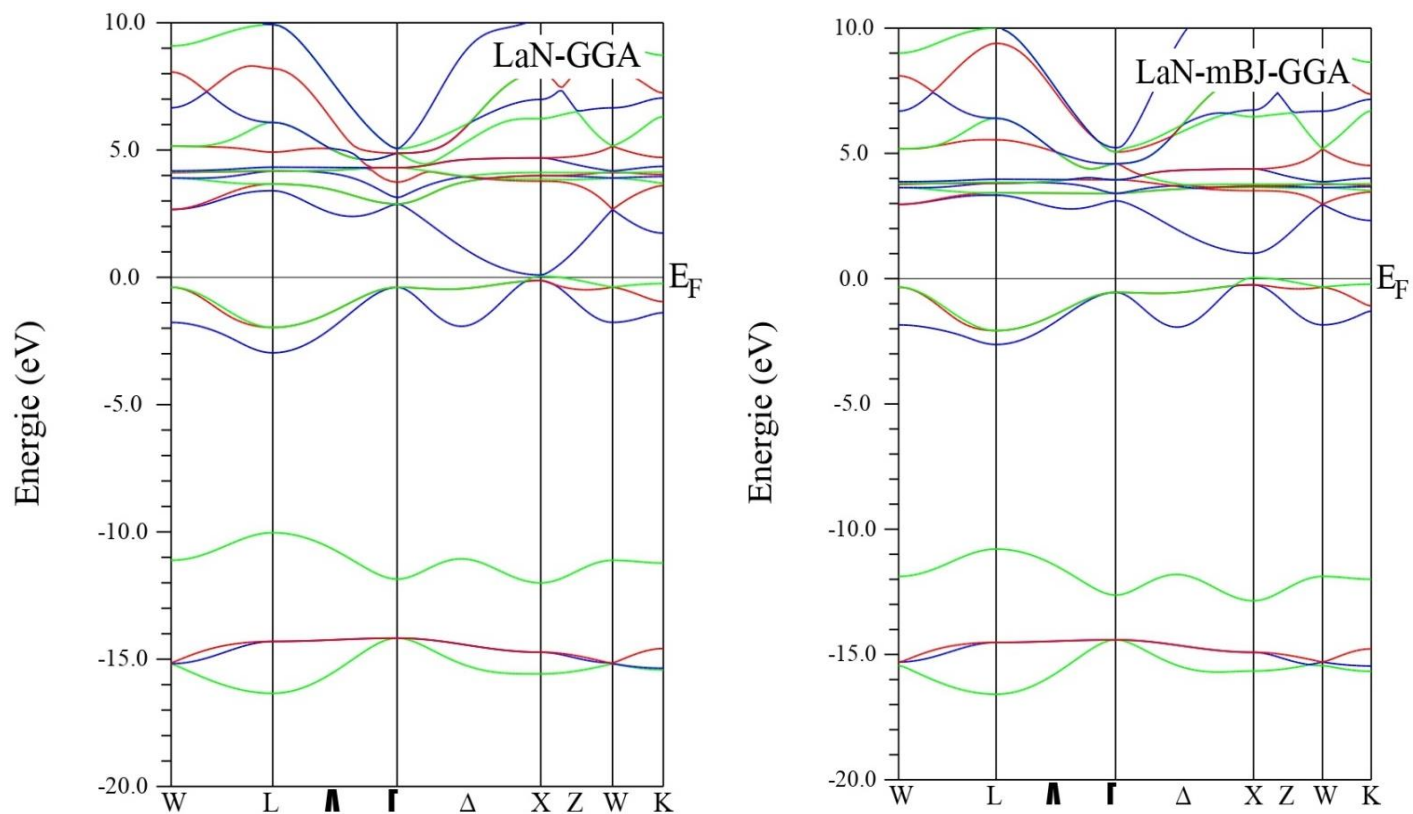


Figure IV. 22 Les Structures de bande de LaN dans la structure NaCl calculées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ GGA.

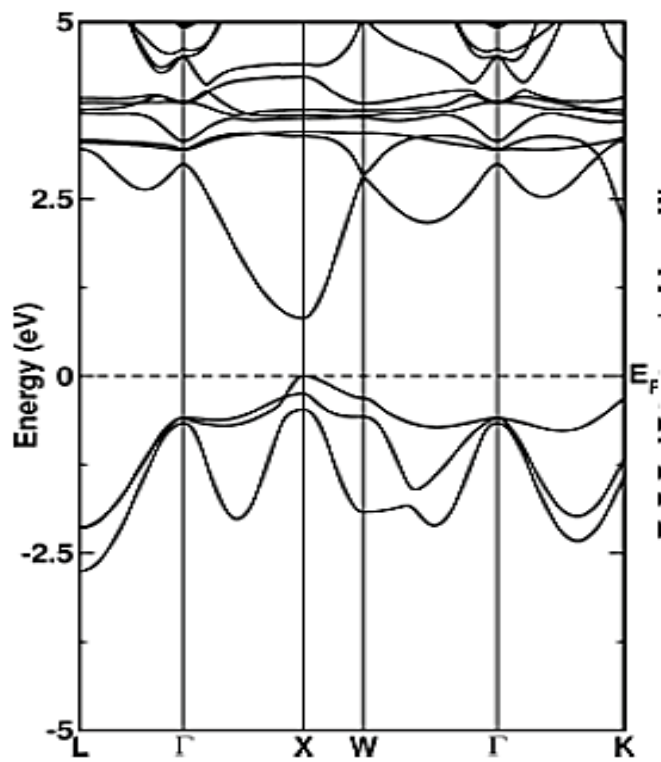


Figure IV. 23 Structure de bande calculée pour le composé LaN à l'aide de FP-LAPW, TB-mBJ.[85]

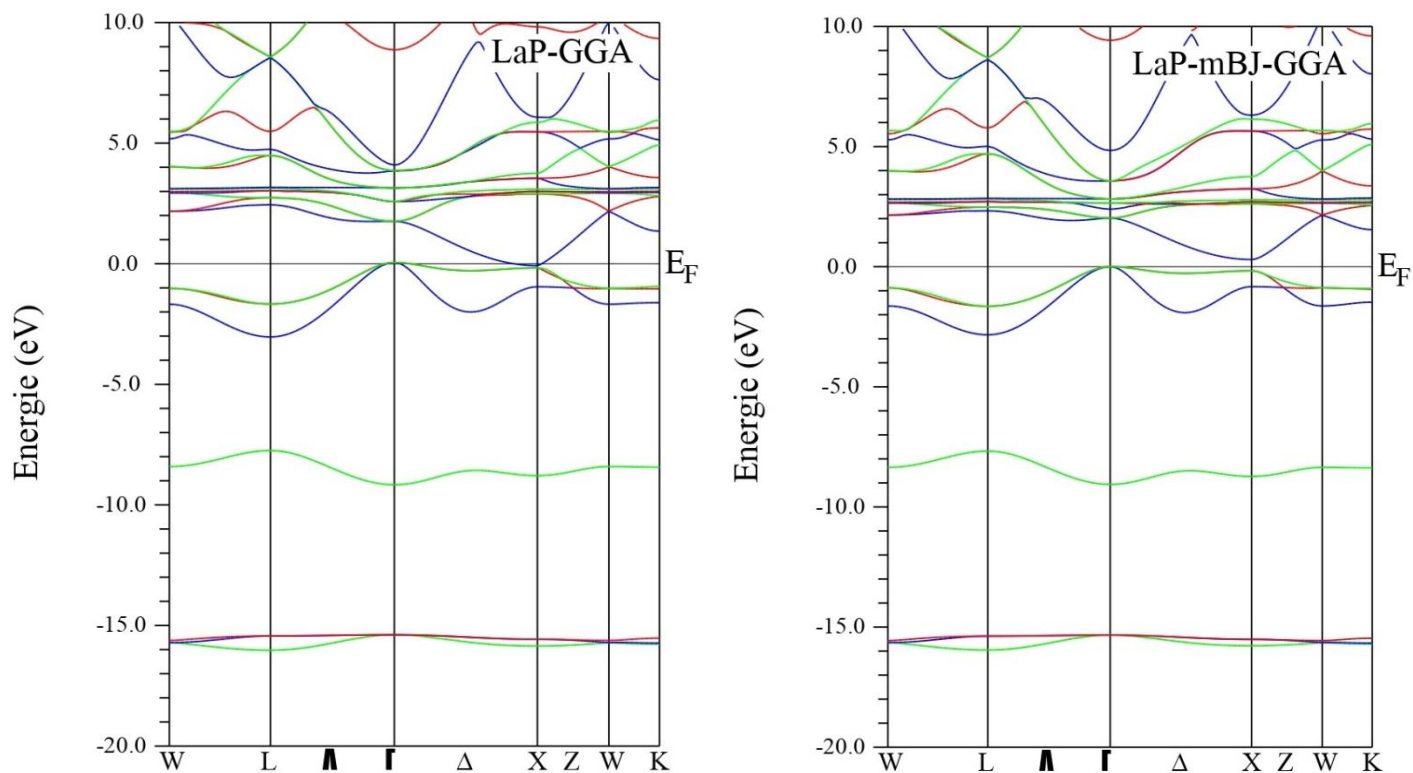


Figure IV. 24 Les Structures de bande de LaP dans la structure NaCl calculées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ GGA.

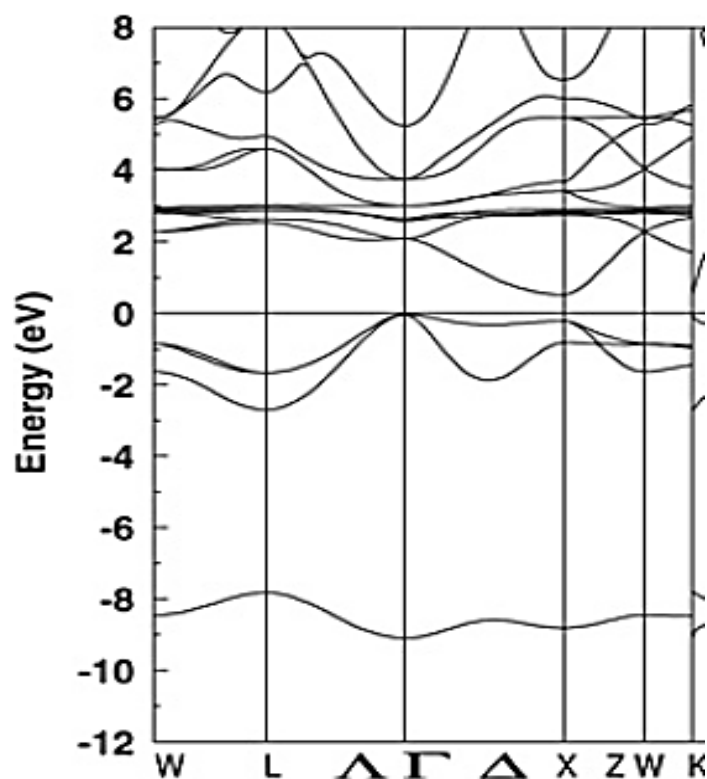


Figure IV. 25 Structure de bande calculée pour le composé LaP à l'aide d'EVGGA.[6]

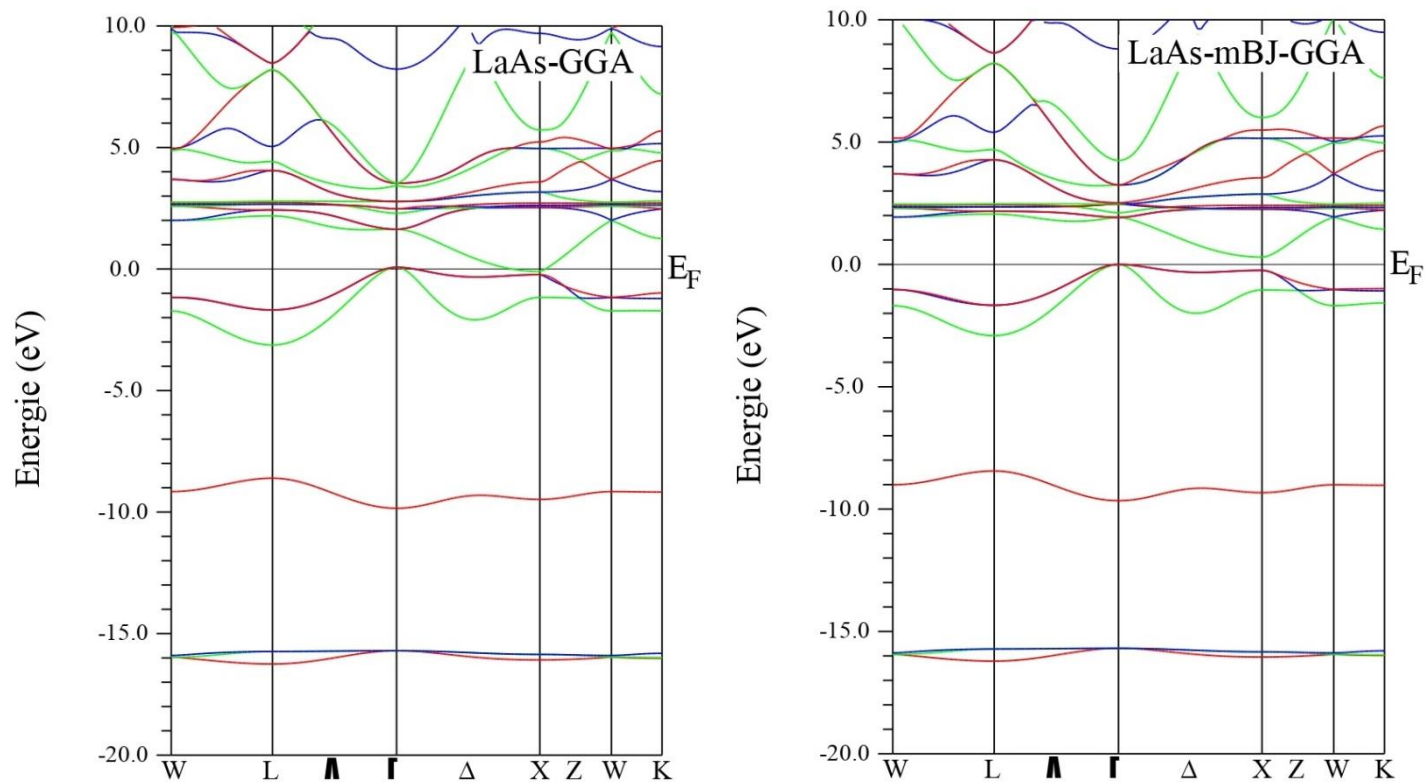


Figure IV. 26 Les Structures de bande de LaAs dans la structure NaCl calculées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ GGA.

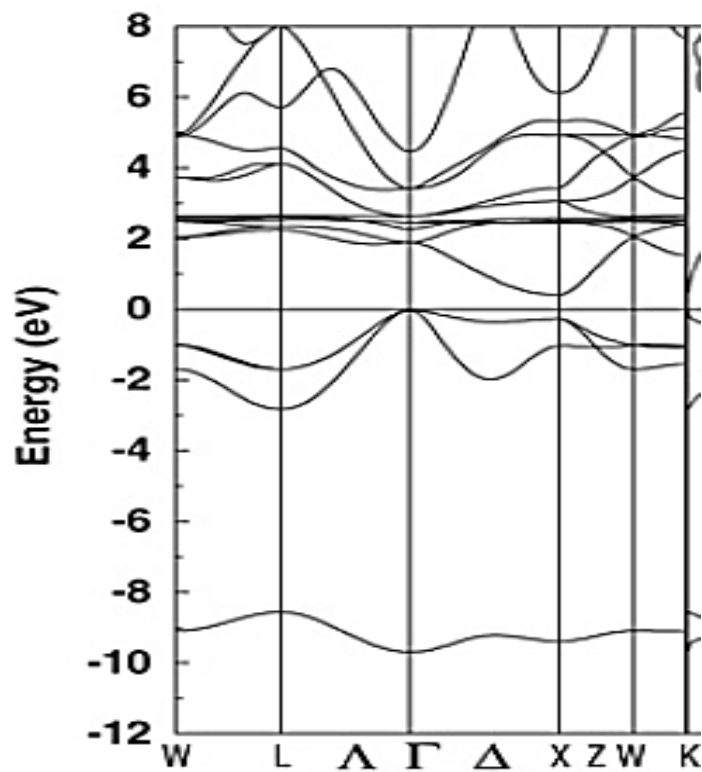


Figure IV. 27 Structure de bande calculée pour le composé LaAs à l'aide d'EVGGA.[6]

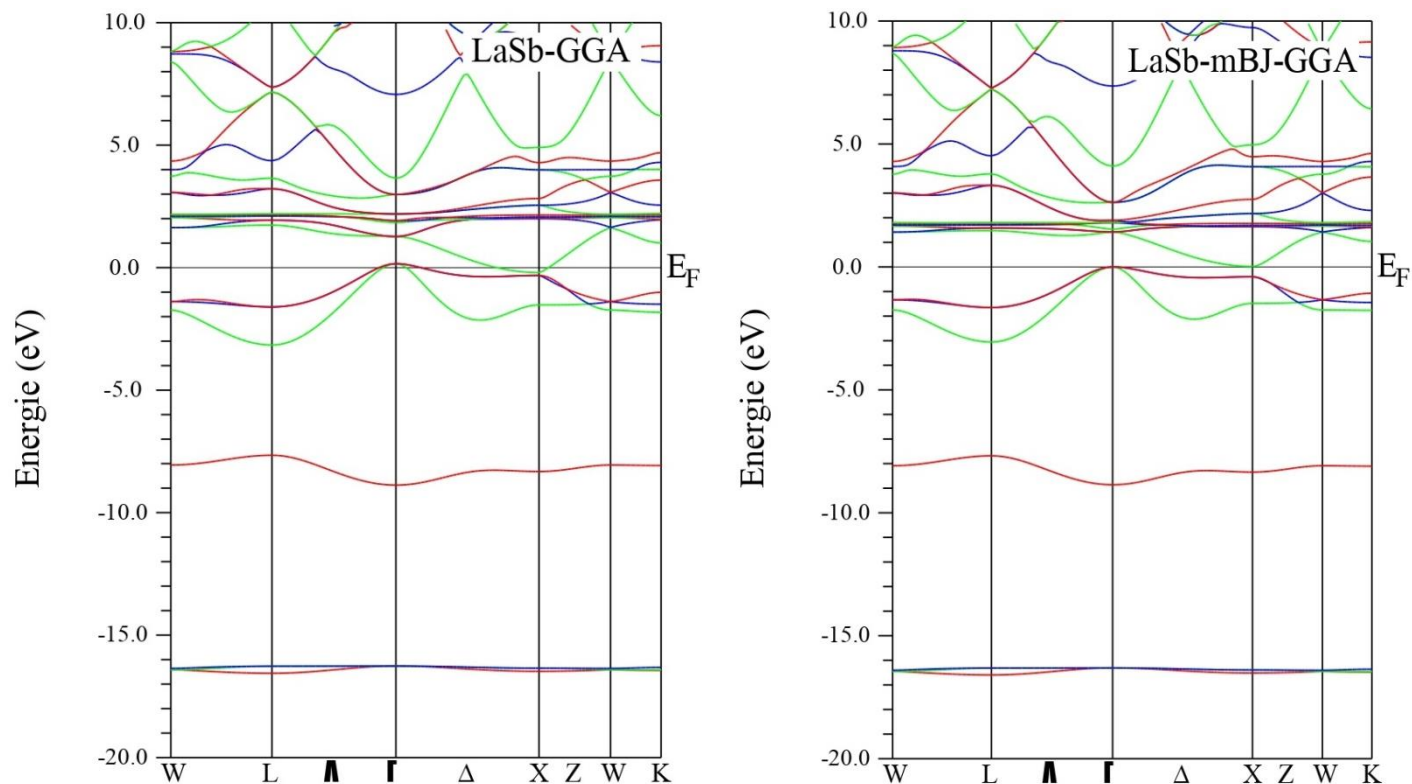


Figure IV. 28 Les Structures de bande de LaSb dans la structure NaCl calculées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ GGA.

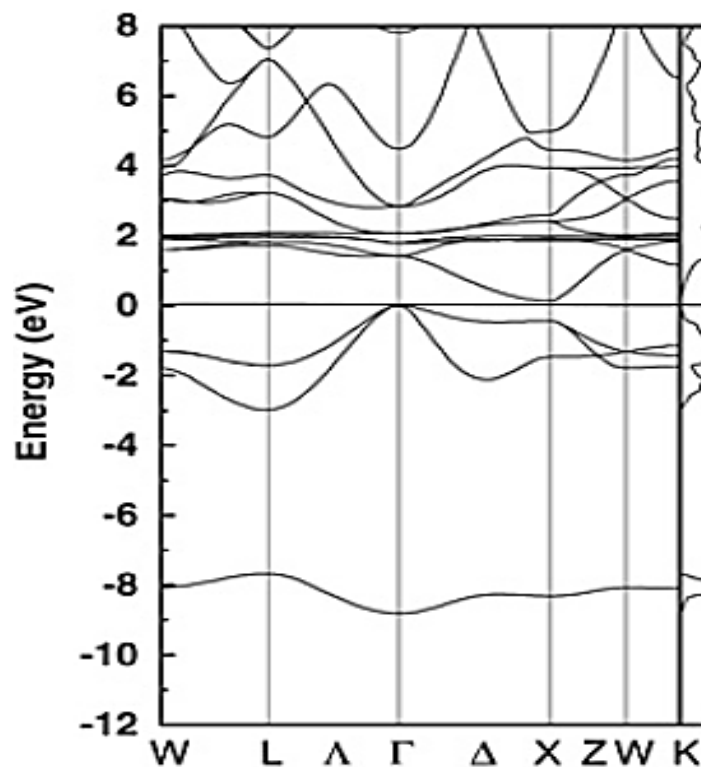


Figure IV. 29 Structure de bande calculée pour le composé LaSb à l'aide d'EVGGA.[6]

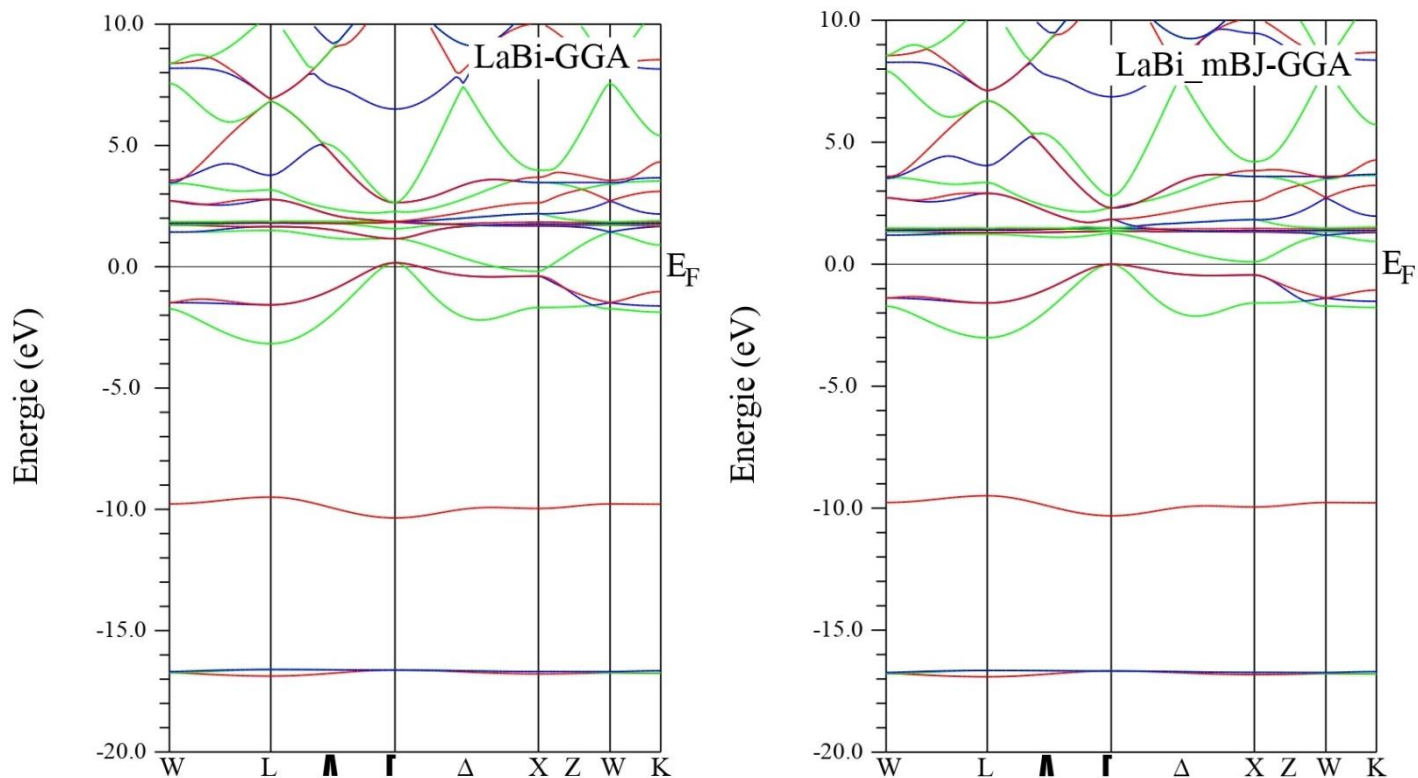


Figure IV. 30 Les Structures de bande de LaBi dans la structure NaCl calculées en utilisant les deux approximations GGA et mBJ GGA.

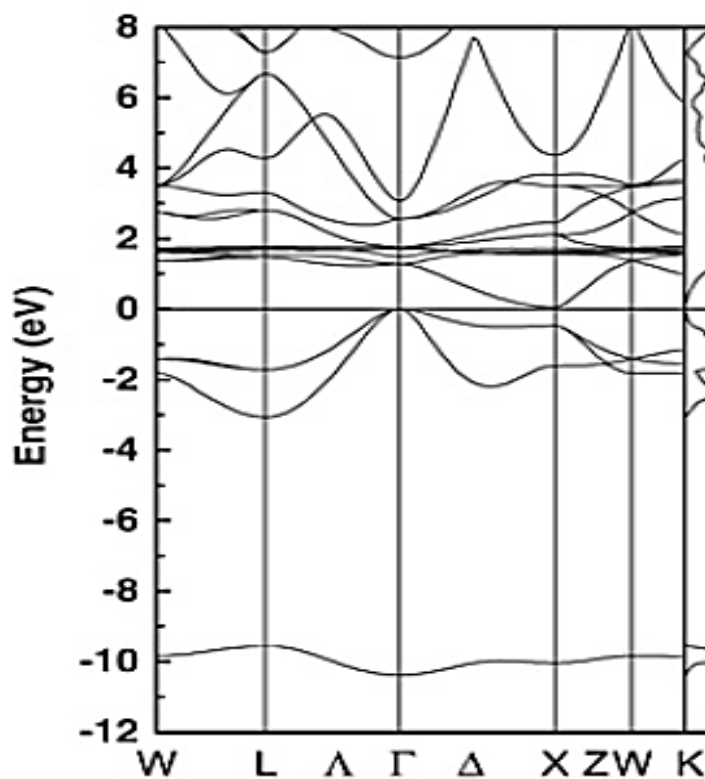


Figure IV. 31 Structure de bande calculée pour le composé LaBi à l'aide d'EVGGA.[6]

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

composé		Méthode	E_g (eV)	Caractère
LaN	Nos calculs	GGA	0.135	X→X (SC)
		mBJ-GGA	0.973	X→X (SC)
	Théo	FP-LAPW,TB-mBJ[85]	0.814	X→X (SC)
		PBE+GW[86]	0.05	X→X (SC)
		LSDA+U[87]	0.4	X→X (SC)
		MBJLDA[88],[89]	0.6	X→X (SC)
		HSE06[86]	0.75	X→X (SC)
		HSE06+GW[86]	0.68	X→X (SC)
		HSE06+SOC[86]	0.62	X→X (SC)
		sx-LDA[90]	0.75	Γ →X (SC)
		LDA[91]	0.5	Γ →X (SC)
		GGA+U[92]	0.65	Γ →X (SC)
		LSDA+U[3]	0.82	Γ →X (SC)
PBE[86]	-0.62	SM		

Selon l'illustration (IV.22) et le Tableau (IV.7) correspondante au matériau LaN, il est constaté que :

- Le gap obtenu par l'approximation mBJ-GGA est plus grand par rapport à celui calculé par l'approximation GGA. Et cela est entièrement normal car l'approximation mBJ-GGA permet de corriger le gap.

- Le LaN était trouvé un semi-conducteur en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA avec un gap direct de $E_g^{X-X} = 0.135$ eV et $E_g^{X-X} = 0.973$ eV respectivement.
- Le gap obtenu par la mBJ-GGA est en bon accord avec le travail de Gudelli et *al.*[85] qui ont trouvé un gap de 0.814 eV, comme le montre la Figure IV.23.
- Notre travail montre que le gap direct de LaN est dans la direction X→X ce qui est en bon accord avec certains données théoriques (voir le Tableau IV.7). Le problème que certains autres données montrent que le LaN a un gap indirect dans la direction $\Gamma \rightarrow X$ malgré la méthode utilisée ressemble à celle utilisée dans ce travail. La question qui se pose ici est pourquoi cette contradiction.

Selon les illustrations (IV.24, IV.26, IV.28 et IV.30) et le Tableau (IV.8), il est observé que :

- La structure de bande des composés LaP, LaAs, LaSb et LaBi présente un caractère semi-métal par l'approximation GGA.
- La valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction sont situées aux points Γ et X respectivement.
- La structure de bande des LaX (X=P, As, Sb et Bi) montrent un caractère semi-conducteur avec un gap indirect en utilisant l'approximation mBJ-GGA.
- En comparant avec le travail théorique [6], nos résultats sont en bon accord, comme le montre les Figures (IV.25, IV.27, IV.29 et IV.31).

Tableau IV. 8 Les valeurs des énergies de gap E_g (eV) et les caractères des matériaux LaX (X=P, As, Sb et Bi) dans la structure NaCl en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M : métal ; SM : semi-métal et SC : semiconducteur).

Les composés		Méthode	E_g (eV)	Caractère
LaP	Nos calculs	GGA	-0.1267	SM
		mBJ-GGA	0.3007	$\Gamma \rightarrow X$ (SC)
		EVGGA[6]	0.56	$\Gamma \rightarrow X$ (SC)
		LDA[6]	/	M
LaAs	Nos calculs	GGA	-0.1768	SM
		mBJ-GGA	0.2989	$\Gamma \rightarrow X$ (SC)
		EVGGA[6]	0.43	$\Gamma \rightarrow X$ (SC)
		LDA[6]	/	M
LaSb	Nos calculs	GGA	-0.3639	SM
		mBJ-GGA	0.0199	$\Gamma \rightarrow X$ (SC)
		EVGGA[6]	0.15	$\Gamma \rightarrow X$ (SC)
		LSDA+U[3]	0.7	$\Gamma \rightarrow X$ (SC)
		LDA[6]	/	M
		TB-LMTO[2]	/	M
LaBi	Nos calculs	GGA	-0.3539	SM
		mBJ-GGA	0.0978	$\Gamma \rightarrow X$ (SC)
		EVGGA[6]	0.07	$\Gamma \rightarrow X$ (SC)
		LDA[6]	/	M
		TB-LMTO[80]	/	M

IV.5.3 La densité d'états électroniques :

La densité d'états électroniques ou DOS, est une mesure cruciale pour déterminer la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et les bandes de conduction.

Pour une meilleure compréhension de l'origine de la structure électronique des bandes, nous avons effectué le calcul des densités d'états (DOS) totales et partielles en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA pour les composés LaX (X=N, P, As, Sb et Bi). Les résultats sont présentés respectivement sur les Figures (IV.32, IV.33, IV.34, IV.35 et IV.36). Il convient de noter que le niveau de Fermi est utilisé comme point d'origine des énergies à 0 eV.

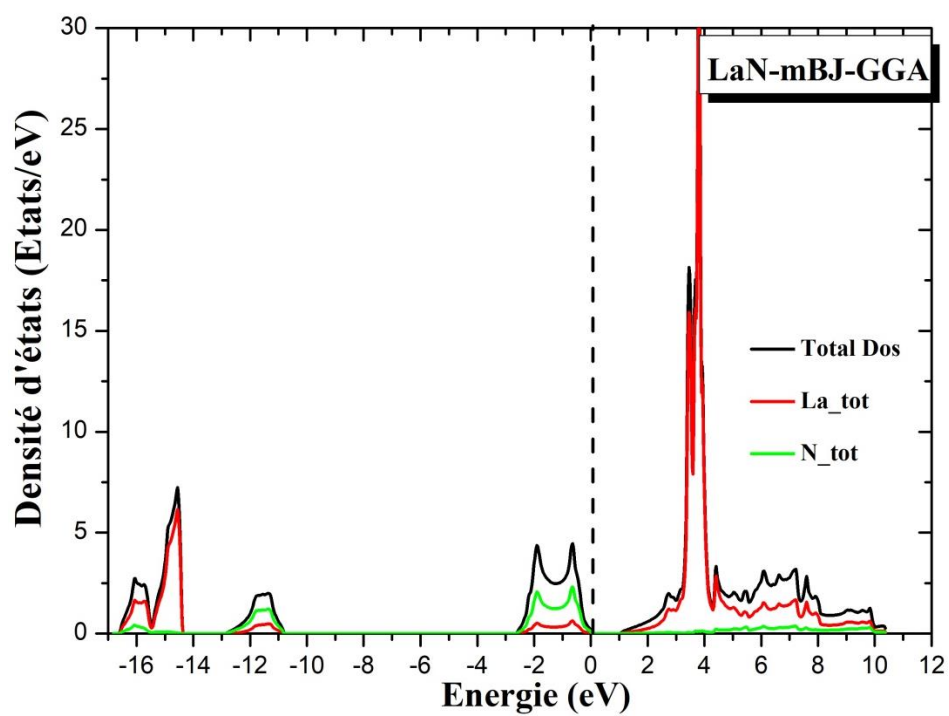
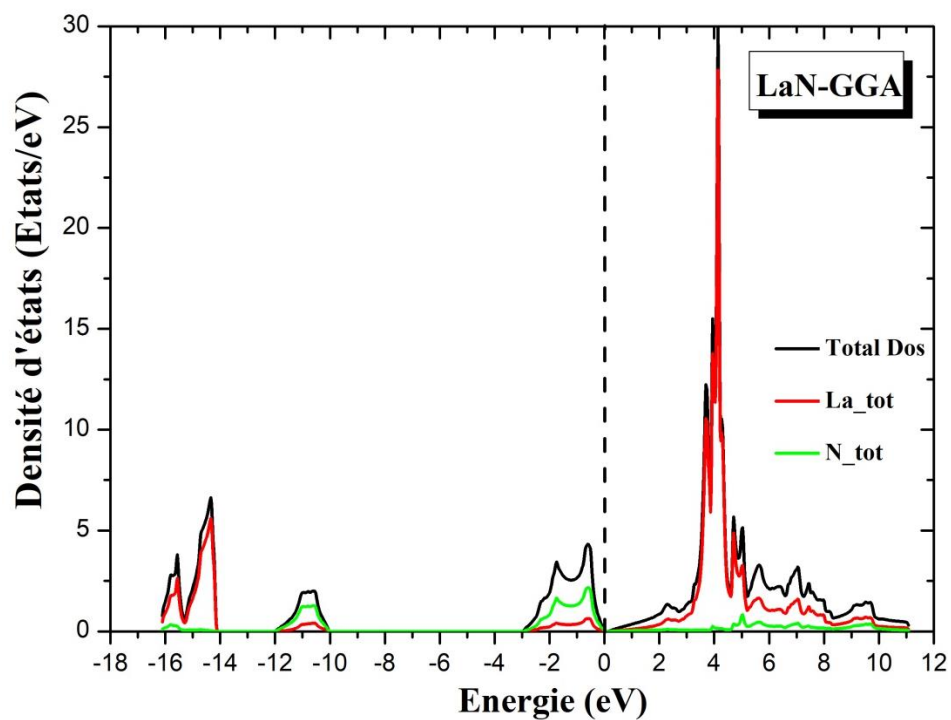


Figure IV. 32 La densité d'états de LaN dans la phase NaCl calculée par GGA et mBJ-GGA.

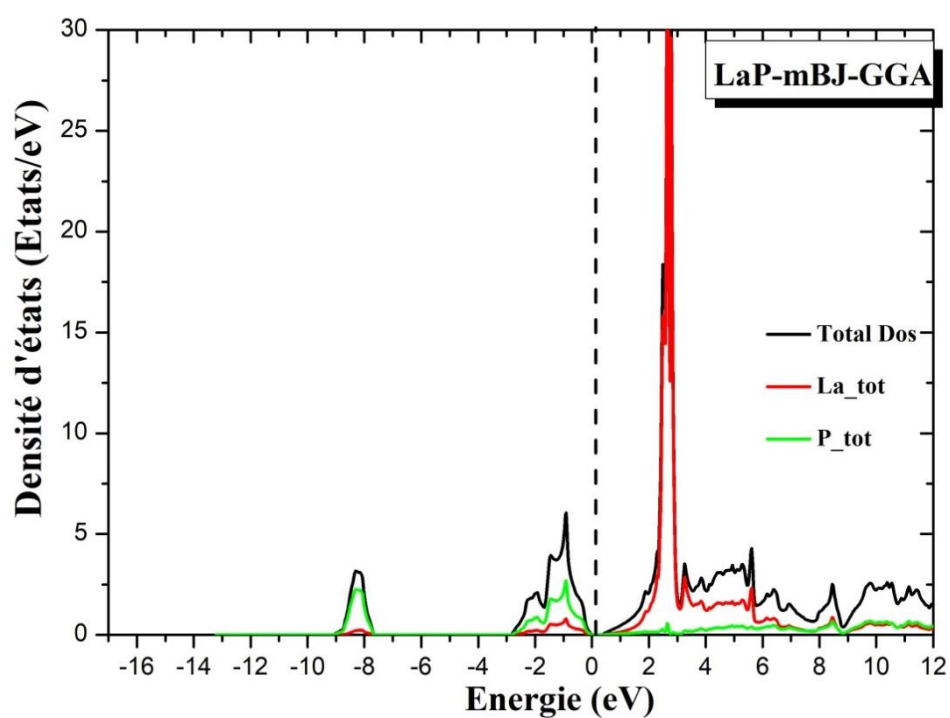
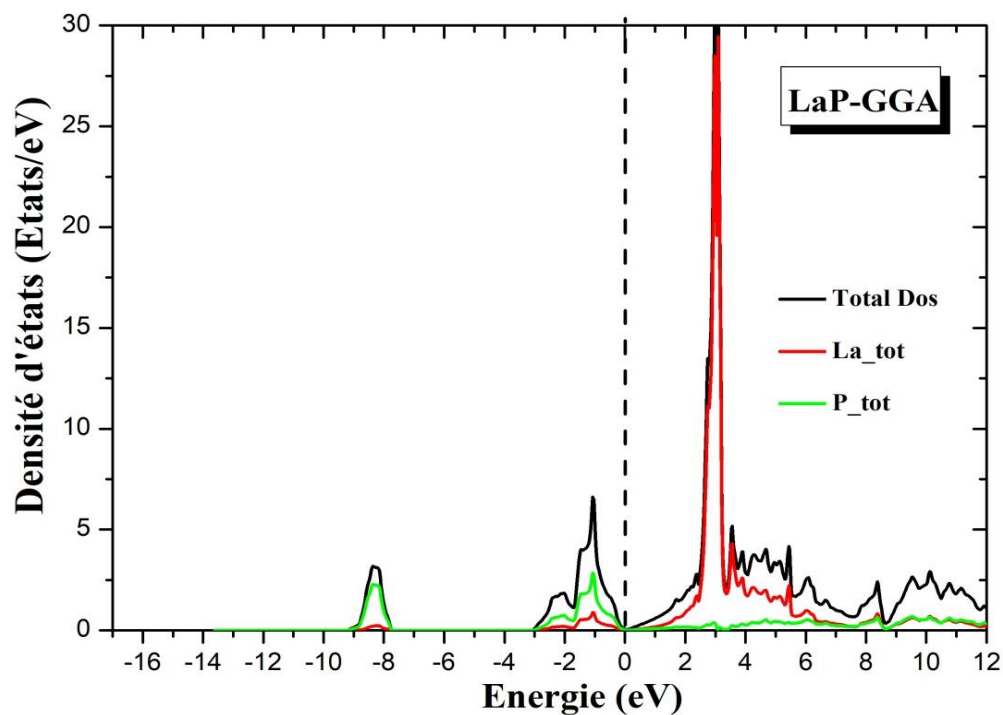


Figure IV. 33 La densité d'états de LaP dans la phase NaCl calculée par GGA et mBJ-GGA.

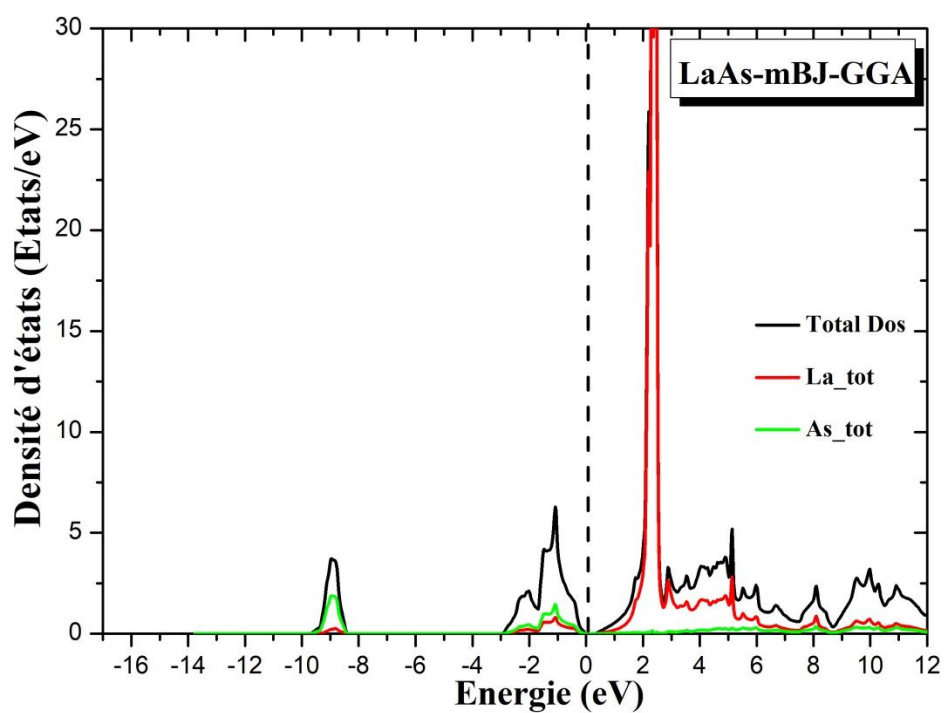
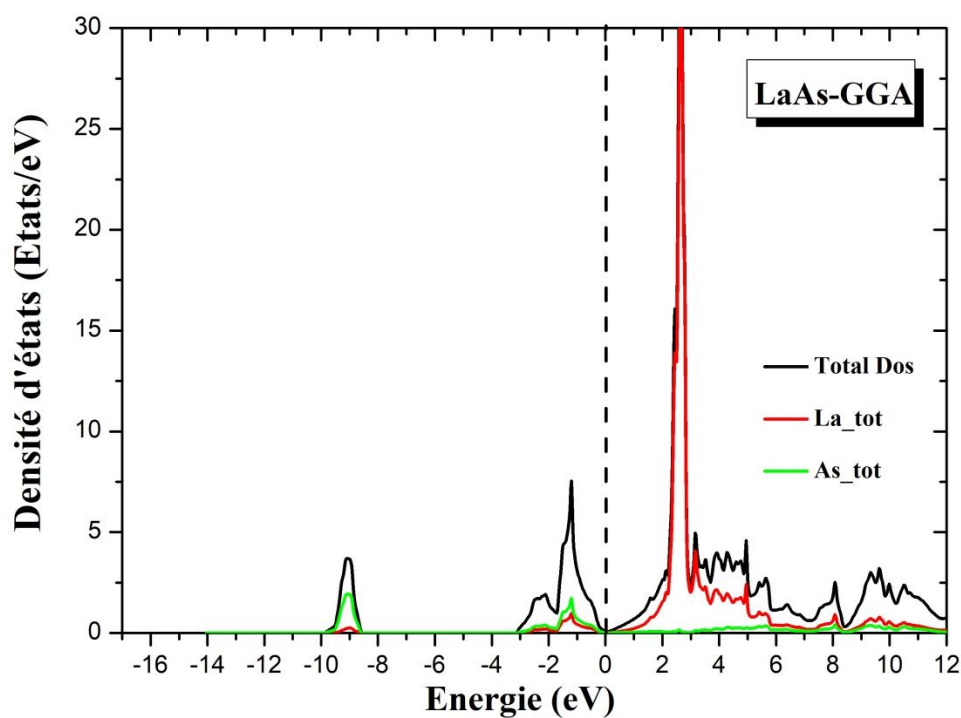


Figure IV. 34 La densité d'états de LaAs dans la phase NaCl calculée par GGA et mBJ-GGA.

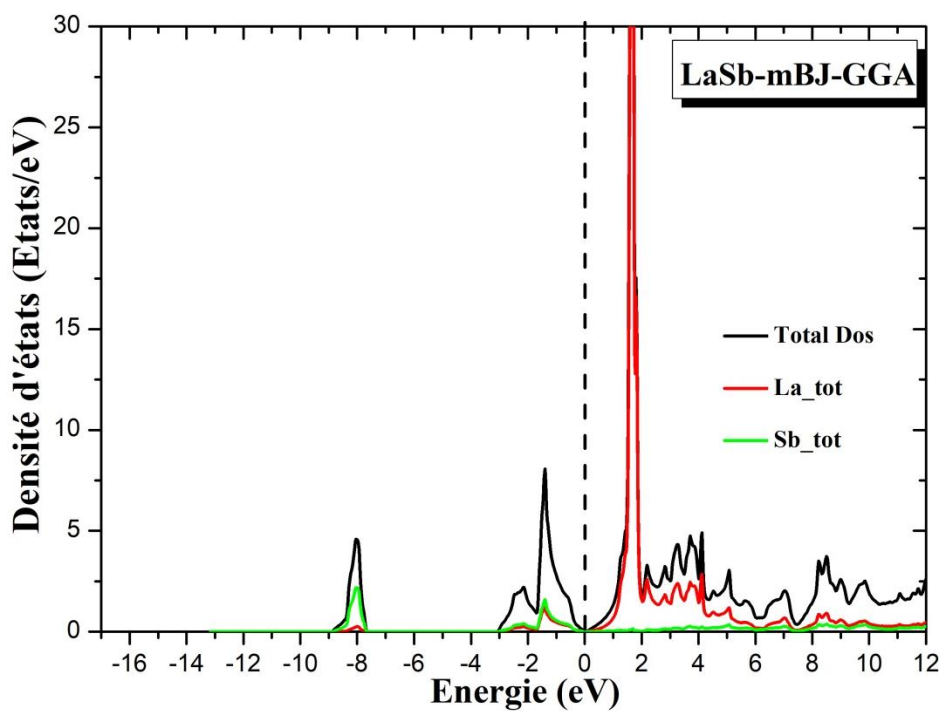
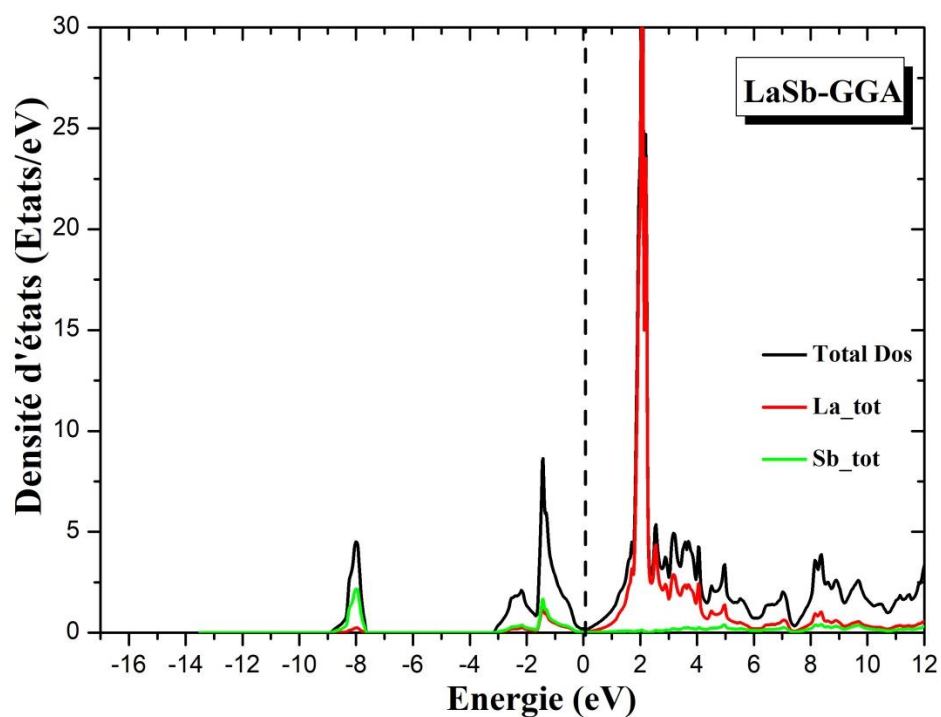


Figure IV. 35 La densité d'états de LaSb dans la phase NaCl calculée par GGA et mBJ-GGA.

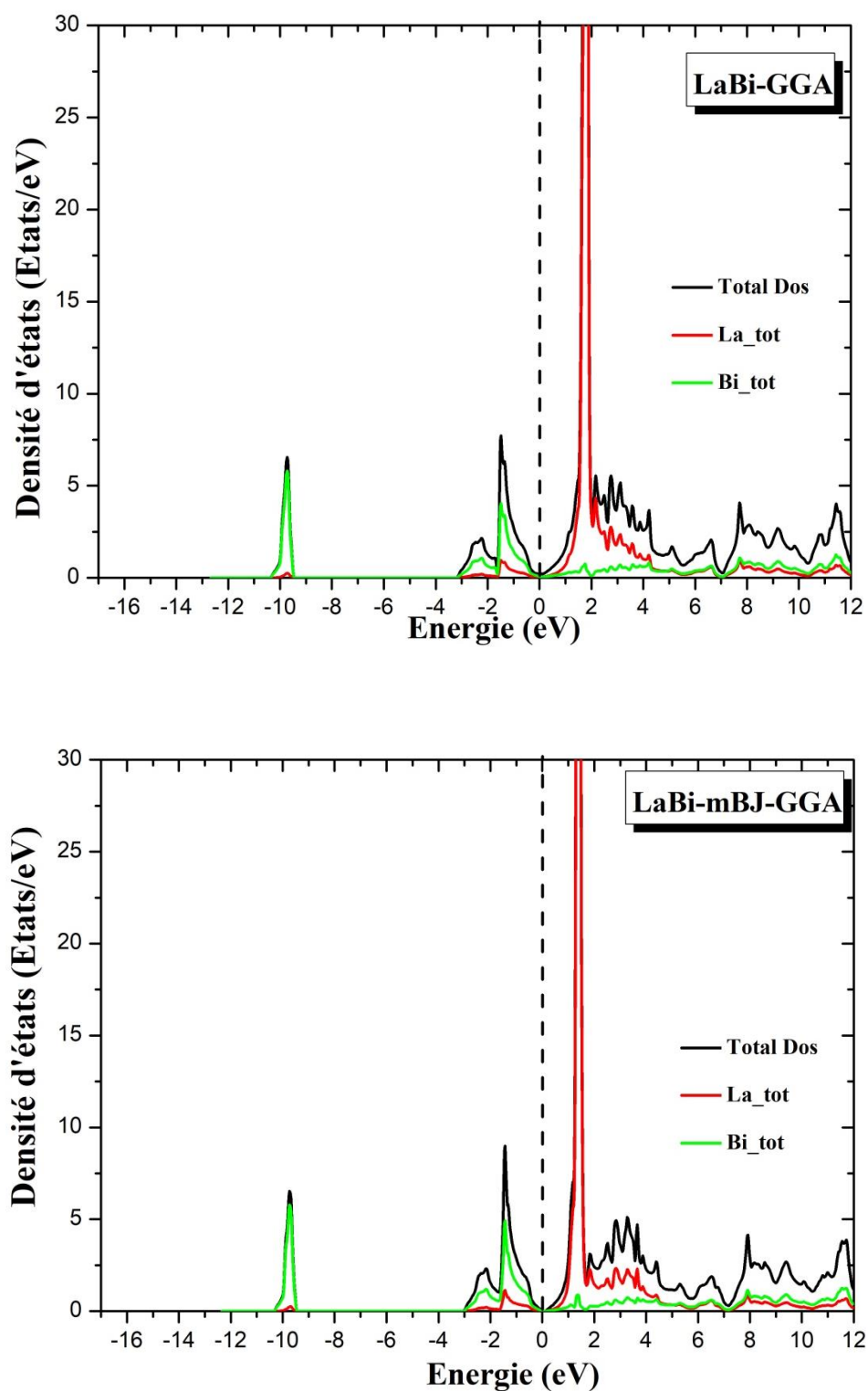


Figure IV. 36 La densité d'états de LaBi dans la phase NaCl calculée par GGA et mBJ-GGA.

La densité d'états totale des composés LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) est représentée dans les Figures (IV.32, IV.33, IV.34, IV.35 et IV.36), calculée à l'aide de l'approximation GGA et mBJ-GGA.

- ❖ À partir de la figure (IV.32) on remarque que :
 - La BV du LaN est divisé au trois parties, la première existe dans l'intervalle [-17,-14] c'est une pure contribution des états p de La. La deuxième ([-13,-10]) est une contribution entre les états s-N et les états p-La. Les bandes proches du maximum de la bande de valence ([-3,0]) sont dominées par les états p du nitruire et une petite contribution des états s du La. La bande de conduction descendante au point X est des bandes formé par une hybridation entre les états s-La et d-La.

- ❖ les Figure (IV.32 IV.33, IV.34, IV.35 et IV.36) montrent que :
 - La BV du LaP, LaAs, LaSb et LaBi est divisé en deux parties. La bande la plus basse est principalement due à l'état s des pnictogènes (P, As, Sb et Bi) et se situe autour de -8.5 eV pour LaP, -9.2 eV pour LaAs, -8 eV pour LaSb et -9.8 eV pour LaBi. Dans tous les composés, le deuxième groupe des pics provient principalement des états s-La et p-pnictogène. Les bandes étroites originaires au-dessus du niveau de Fermi, autour de 2.1, 2, 1.8 et 1.5 eV pour LaP, LaAs, LaSb et LaBi, respectivement, sont principalement dues aux états f-La. Ces bandes ne sont pas complètement localisées et descendent en dessous du niveau de Fermi autour de -0,1 eV dans la direction $\Gamma - X$.
 - En utilisant GGA, on constate que les bandes de conduction et de valence se chevauchent sensiblement autour des points X pour les LaP, LaAs, LaSb et LaBi ce qui donne le caractère semi-métallique. Ce petit chevauchement a disparu par la mBJ mené au changement dans le caractère c.à.d. du SM vers SC ce qui est on bon accord avec le travail de Charifi et *al.*[6].

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

IV.6.1 Rappel de magnétisme:

En physique, le moment magnétique est une grandeur vectorielle utilisée pour mesurer l'intensité d'une source magnétique. Il est possible que cette source soit un courant électrique,

ou bien un objet aimanté. L'aimantation correspond à la répartition spatiale du moment magnétique.

La matière présente des propriétés magnétiques qui sont attribuables à la présence de courants microscopiques dans la matière, qui sont liés au mouvement orbitales des électrons autour du noyau, à la répartition des nuages électroniques dans les molécules et les structures cristallines, ainsi qu'au moment magnétique de spin propre (spin) d'un électron.

Le moment magnétique totale est donné par :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (\text{IV-7})$$

Avec :

\vec{m}_0 : Le moment magnétique orbital.

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

IV.6.2 Les Propriétés magnétique des LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) :

Dans le tableau IV.9, nous présentons les valeurs du moment magnétique total et locale calculé par l'approximation GGA-PBE des composés LaN, LaP, LaAs, LaSb et LaBi pour la phase cristalline NaCl puis les comparés avec les données théoriques.

Tableau IV. 9 Moment atomique (m_0) et moments magnétiques totaux (m_{tot}) des composés LaX (X = N, P, As Sb, et Bi) calculé par l'approximation GGA.

<i>Les composés</i>	<i>Méthodes</i>	<i>m_0 (La) (μ/atome)</i>	<i>m_0 (X) (μ/atome)</i>	<i>m_{tot} (μ_0/atome)</i>
<i>LaN</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>0.00319</i>	<i>0.0021</i>	<i>0.00353</i>
<i>LaP</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>0.00162</i>	<i>0.00002</i>	<i>0.00193</i>
<i>LaAs</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>0.00077</i>	<i>0.00028</i>	<i>0.00182</i>
<i>LaSb</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>0.00107</i>	<i>0.00066</i>	<i>0.00298</i>
<i>LaBi</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>0.00147</i>	<i>0.00001</i>	<i>0.00074</i>

On remarque que le moment magnétique total des LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) est égal à $\approx 0 \mu\text{B}$.

On constate aussi du Tableau (IV.9) que la contribution de l'atome La 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 faible moment magnétique total.

Conclusion générale:

Le but principal de nos études vise principalement à déterminer les différentes propriétés physiques des cinq composés LaX (X = N, P, As, Sb et Bi) qui sont une classe de matériaux dites terres rares qui sont devenues indispensables dans de nombreuses applications, et cela en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisée FPLAPW implémentée dans le code WIEN2k. Nous avons commencé par examiner la stabilité des phases magnétiques et les propriétés structurales, en calculant notamment le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. Ensuite, nous avons étudié l'effet de pression sur les composés LaX ainsi que leurs propriétés magnétiques. Enfin, nous avons calculé les propriétés électroniques en traçant les structures de bandes et les densités d'états.

Dans la première partie, une étude des propriétés structurales et magnétiques a permis de conclure que :

- ☛ La structure la plus stable dans toutes les composées LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) est la phase NaCl.
- ☛ Nos résultats concordent bien avec les études expérimentales et théoriques, ce qui indique que l'approximation GGA-PBEsol fournit des valeurs de paramètres d'équilibre assez proches des données expérimentales pour les composés LaX (X=N, P, As, Sb et Bi).
- ☛ Les modules de compressibilité démontrent que LaN a la plus faible compressibilité, tandis que LaBi a la plus haute compressibilité. Cette conclusion est basée sur l'observation que les valeurs des modules de compressibilité suivent l'ordre suivant : $\text{LaN} > \text{LaP} > \text{LaAs} > \text{LaSb} > \text{LaBi}$.
- ☛ Lors de l'application de la pression, nous avons constaté qu'il y a une transition de phase entre NaCl et CsCl des pressions égal à 46.80 GPa, 20.05 GPa, 12.5 GPa, 11.10 GPa et 7.5 GPa pour LaN, LaP, LaAs, LaSb et LaBi respectivement et que la pression diminue avec la diminution du numéro atomique de X (X= N, P, As, Sb et Bi).
- ☛ Le moment magnétique était trouvé 0 μB pour les composants LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) ce qui indique que les LaX ne sont pas des matériaux magnétique.

Conclusion générale

Dans la seconde partie de cette étude on a employé deux approximations : la première étant la GGA et la deuxième une combinaison de la GGA et du mBJ. Nous avons ensuite calculé les propriétés électroniques, notamment les structures de bande et les densités d'états des matériaux LaX (avec X=N, P, As, Sb et Bi) dans la phase la plus stable NaCl et les résultats obtenus sont les suivants:

- Le gap obtenu par l'approximation mBJ-GGA est plus grand par rapport à celui calculé par l'approximation GGA. Et cela est entièrement normal car l'approximation mBJ-GGA permet de corriger le gap.
- Le LaN était trouvé semi-conducteur en utilisant les deux approximations sont la GGA avec un gap direct de $E_g^{X-X} = 0.1349$ eV et la mBJ-GGA avec un gap direct de $E_g^{X-X} = 0.973$ eV, ce qui est en bon accord avec le travail de Gudelli et *al.*[85] qui ont trouvé un gap de 0.814 eV.
- La structure de bande des composés LaP, LaAs, LaSb et LaBi présente un caractère semi-métal par l'approximation GGA avec un gap de $E_g = -0.1267$ eV, $E_g = -0.1768$ eV, $E_g = -0.3639$ eV et $E_g = -0.3539$ eV respectivement.
- En utilisant l'approximation mBJ-GGA, la valeur maximale de la bande de valence et la valeur minimale de la bande de conduction sont situées aux points Γ et X respectivement. Donc les LaX (X=P, As, Sb et Bi) montrent le caractère semi-conducteur avec un gap indirect $E_g^{\Gamma-X} = 0.3007$ eV, $E_g^{\Gamma-X} = 0.2989$ eV, $E_g^{\Gamma-X} = 0.0199$ eV et $E_g^{\Gamma-X} = 0.0978$ eV respectivement. En comparant avec le travail théorique [6], nos résultats sont en bon accord.
- Le calcul du DOS montre que les bandes proches du maximum de la bande de valence du LaN sont dominées par les états p du N, alors que la bande de conduction est une hybridation entre les états s et d du Lanthanide.
- Pour les LaP, LaAs, LaSb et LaBi, la bande la plus basse est principalement due à l'état s des pnictogènes. Les pics qui viennent après pour tous les composés proviennent principalement des états s du La et les états p pnictogène. la bande de conduction provient principalement des états f du La.

Finalement, nous souhaitons que cette étude soit une contribution modérée à la recherche. Il sera pertinent à l'avenir de réaliser un calcul sur la transition de phase vers la structure CsCl déformée.

Abstract

The objective of this study is to theoretically analyze the structural, electronic, magnetic properties and pressure effect of lanthanum monopnictide compounds LaX (X=N, P, As, Sb and Bi) using ab-initio methods. We have used the method (FP-LAPW), based on density functional theory (DFT). To determine the structural and magnetic properties, we have applied the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange and correlation potential (XC) term. The results obtained are in agreement with the available experimental and theoretical data. Additionally, we have used the GGA and mBJ-GGA approximation to evaluate the electronic properties.

According to the results of this study, the most stable phase is NaCl for all LaX compounds (X=N, P, As, Sb and Bi), with a phase transition from NaCl to CsCl at different pressures. Through the analysis of electronic band structures, we discovered that LaX compounds (X=P, As, Sb and Bi) found semimetals by the GGA approximation and semiconductors with an indirect gap by mBJ-GGA approximation. However, for LaN was found to be a semiconductor with a direct gap using both approximations GGA and mBJ-GGA. The magnetic moment was found 0 μ_B for the LaX components (X=N, P, As, Sb and Bi) and it was concluded that the X atom has no effect on the small magnetic moment.

Key words: DFT, FPLAPW, GGA, LDA, mBJ method, Lanthanum monopnictides, structural properties, phase transition, magnetic properties, electronic band structure, semimetal, semiconductor, density of state.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'analyser théoriquement les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et l'effet de pression des composés de lanthane monopnictides LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) en utilisant des méthodes ab-initio. Nous avons employé la méthode (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour déterminer les propriétés structurales et magnétiques, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. De plus, nous avons utilisé l'approximation GGA et mBJ-GGA pour évaluer les propriétés électroniques.

Selon les résultats de cette étude, la phase la plus stable est celle de NaCl des composés LaX (X=N, P, As, Sb et Bi), avec une transition de phase de NaCl vers CsCl. Grâce à l'analyse des structures des bandes électroniques, nous avons découvert que les composés LaX (X=P, As, Sb et Bi) sont des semi-métaux par l'approximation GGA et des semi-conducteurs avec un gap indirect par l'approximation mBJ-GGA. Le LaN était trouvé semi-conducteur avec un gap direct en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA. Le moment magnétique était trouvé 0 μ B pour les composants LaX (X=N, P, As, Sb et Bi) et il a été conclu que l'atome X n'a aucun effet sur le faible moment magnétique.

Mots clés : DFT, FP-LAPW, GGA, LDA, méthode mBJ, Lanthane monopnictides, propriétés structurales, transition de phase, propriétés magnétiques, structure de bande électronique, semi-métal, semi-conducteur, densité d'état.

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو التحليل النظري للخصائص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية وتأثير الضغط لمركبات اللانثانم أحادية النكثيد LaX ($X=N, P, As, Sb, Bi$) باستخدام طرق $ab-initio$. استخدمنا طريقة (FP-LAPW)، المبنية على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). لتحديد الخواص الهيكلية والمغناطيسية، استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لمصطلح إمكانات التبادل والارتباط (XC). النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع البيانات التجريبية والنظرية المتاحة. بالإضافة إلى ذلك، استخدمنا تقريب GGA و mBJ-GGA لتقييم الخصائص الإلكترونية.

وفقا لنتائج هذه الدراسة، فإن الطور الأكثر استقرارا هو الطور NaCl من مركبات LaX ($X=N, P, As, Sb, Bi$)، مع انتقال الطور من NaCl إلى CsCl. من خلال تحليل هيكل النطاق الإلكتروني، اكتشفنا أن مركبات LaX ($X=P, As, Sb, Bi$) هي أشباه معادن حسب تقريب GGA وأشباه الموصلات مع وجود فجوة غير مباشرة بتقريب mBJ-GGA. بالنسبة لشبكة LaN، تم العثور على شبه موصل به فجوة مباشرة باستخدام التقريبين GGA و mBJ-GGA. وجد أن العزم المغناطيسي هو $\approx 0 \mu B$ لمكونات LaX ($X=N, P, As, Sb, Bi$) وتم التوصل إلى أن ذرة X ليس لها أي تأثير على العزم المغناطيسي الصغير.

الكلمات المفتاحية: DFT، FPLAPW، GGA، LDA، طريقة mBJ، أحاديات اللانثانم، الخواص الهيكلية، انتقال الطور، الخواص المغناطيسية، بنية النطاق الإلكتروني، شبه المعدن، أشباه الموصلات، كثافة الدولة.

Référence

1. Zhou, Y., et al., *Novel structural phases and the properties of LaX (X= P, As) under high pressure: first-principles study*. RSC advances, 2021. **11**(5): p. 3058-3070.
2. Feng, W., et al., *Structural stabilities, electronic and elastic properties for LaSb: A first-principles study*. Computational materials science, 2010. **47**(4): p. 1060-1063.
3. Duan, C.-G., et al., *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth monopnictides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(31): p. 315220.
4. Vaitheeswaran, G., V. Kanchana, and M. Rajagopalan, *Electronic and structural properties of LaSb and LaBi*. Physica B: Condensed Matter, 2002. **315**(1-3): p. 64-73.
5. Hasegawa, A., *Fermi surface of LaSb and LaBi*. Journal of the Physical Society of Japan, 1985. **54**(2): p. 677-684.
6. Charifi, Z., A.H. Reshak, and H. Baaziz, *Phase transition of LaX (X= P, As, Sb and Bi) at high pressure: Theoretical investigation of the structural and electronic properties*. Solid state communications, 2008. **148**(3-4): p. 139-144.
7. BENMEDJAHED, T., *Etude théorique des propriétés électroniques et magnétiques des composés intermétalliques*, 2021.
8. Maindron, N., *Synthèse de sondes lanthanidiques luminescentes: applications au marquage covalent et à la détection de biomolécules*, 2012, Université de Rouen.
9. 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).
10. Rumbu, R., *Introduction a la metallurgie extractive des terres rares*2016: Lulu. com.
11. Cotton, S., *Lanthanide and actinide chemistry*2024: John Wiley & Sons.
12. Dronet, S., M. Bouvet, and A. Lanthanides, *Imagerie par résonance magnétique*. Préceptorat ESPCI (2006-2007).
13. P. Maestro, A.L., « Terres rares », Techniques de l'Ingénieur, 1993.
14. Fernandez, V., *Rare-earth elements market: A historical and financial perspective*. Resources Policy, 2017. **53**: p. 26-45.
15. Humphries, M., *Rare earth elements: the global supply chain*2010: Diane Publishing.

Référence

16. Iloeje, C.O., et al., *A systematic analysis of the costs and environmental impacts of critical materials recovery from hybrid electric vehicle batteries in the US*. *Isience*, 2022. **25**(9).
17. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. *Physical review*, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
18. Schrödinger, E., *Der energieimpulssatz der materiewellen*. *Annalen der Physik*, 1927. **387**(2): p. 265-272.
19. Schrödinger, E., *Quantisierung als Eigenwertproblem*. *Ann Phys*, 1926. **79**: p. 361.
20. Parr, R.G. and R.G.P.W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* 1989: Oxford university press.
21. Thijsen, J., *Computational physics* 2007: Cambridge university press.
22. 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 university press.
23. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. *Physical review*, 1937. **51**(10): p. 846.
24. Kohn, W., "Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter —Wave Functions and Density Functionals," *Reviews of Modern Physics*. 1 October 1999. **71**.
25. Samir Matar, *Approches Monoélectronique*, Institut de chimie de matière condensée du Bordeaux. 14 sep 2004.
26. Murnaghan, F.D., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1944. **30** p. 5390.
27. Cottenier, S., *Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods, a step-by-step introduction*, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002).
28. Blase, X., *DFT- les fondements*, Ecole Semat. 2000.
29. Thomas, L.H., *The calculation of atomic fields*. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927. **23**(05): p. 542-548.
30. Thomas, L.H. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1927. Cambridge University Press.
31. Fermi, E., *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*. *Zeitschrift für Physik*, 1928. **48**(1-2): p. 73-79.
32. Martin, R.M., *Electronic structure: basic theory and practical methods* 2020: Cambridge university press.

Référence

33. Reguie, S., *Etude et modélisation du composé CuInS₂ pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire*, Mémoire de magister, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen. 2012.
34. E. Bruyer, *Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes Ln₂Ti₂O₇ (Ln = lanthanides) et d'Hétérostructures SrTiO₃/BiFeO₃*, Thèse de doctorat, Université D'Artois, France.
35. Kresse, G., J. Hafner, and R. Needs, *Optimized norm-conserving pseudopotentials*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1992. **4**(36): p. 7451.
36. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
37. Benotmane, S., *Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO₃*, Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida. 2013.
38. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
39. Loos, P.-F. and E. Fromager, *A weight-dependent local correlation density-functional approximation for ensembles*. The Journal of Chemical Physics, 2020. **152**(21).
40. Marcus, P.M., *Variational methods in the computation of energy bands*. International Journal of Quantum Chemistry, 1967. **1**(S1): p. 567-588.
41. 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.
42. 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.
43. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
44. Perdew, J.P. and W. Yue, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*. Physical Review B, 1986. **33**(12): p. 8800-8802.
45. Perdew, J., *Electronic Structure of Solids' 91 ed P Ziesche and H Eschrig (Berlin: Akademie) Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ and Fiolhais C 1992*. Phys. Rev. B, 1991. **46**: p. 6671.
46. 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.

Référence

47. 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.
48. Slater, J.C., *A Simplification of the Hartree-Fock Method*. Physical review, 1951. **81**(3): p. 385-390.
49. Kohn, W. and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133, 1965.
50. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, 1990. **41**(11): p. 7892-7895.
51. 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).
52. 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.
53. Renata M. Wentzcovitch, K.J.C., and Marvin L. Cohen, *Electronic and structural properties of BN and BP*. PHYSICAL REVIEW B 1986. **34**(2): p. 1071.
54. Renata M. Wentzcovitch, M.L.C., and Pui K. Lam, *Theoretical study of BN, BP, and BAs at high pressures*. PHYSICAL REVIEW B 1987. **36**(11): p. 6058.
55. Slater, J., *Wave functions in a periodic potential*. Physical review, 1937. **51**(10): p. 846.
56. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060-3083.
57. 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.
58. Thijssen, J.M., *Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press* 1999.
59. 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.
60. Takeda, T. and J. Kubler, *Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. **9**(4): p. 661.
 61. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. Physical Review B, 1991. **43**(8): p. 6388.
 62. Singh, D., *Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd*. Physical Review B, 1991. **44**(14): p. 7451.
 63. Goedecker, S. and K. Maschke, *Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials*. Physical Review B, 1990. **42**(14): p. 8858.
 64. Singh, D. and H. Krakauer, *H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations*. Physical Review B, 1991. **43**(2): p. 1441.
 65. Singh, D., K. Schwarz, and P. Blaha, *Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions*. Physical Review B, 1992. **46**(9): p. 5849.
 66. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid state communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
 67. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001. **60**(1).
 68. C, K., *Introduction to Solid State Physics”, 7th Edition*. 1986.
 69. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*, 2006, AIP.
 70. Murnaghan, F., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1944. **30**(9): p. 244-247.
 71. Olcese, G.L., *Interconfiguration fluctuation of cerium in CeN as a function of temperature and pressure*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979. **9**(3): p. 569.
 72. Ono, S., et al., *Rare-earth pnictides: The arsenic-rich europium arsenides*. Journal of the Less Common Metals, 1971. **25**(3): p. 287-294.
 73. Vaitheeswaran, G., V. Kanchana, and M. Rajagopalan, *Theoretical study of LaP and LaAs at high pressures*. Journal of alloys and compounds, 2002. **336**(1-2): p. 46-55.
 74. UĞUR, G., et al., *Structural, electronic and phonon properties of LaX compounds (X= P, As)*. International Journal of Modern Physics B, 2008. **22**(28): p. 5027-5033.
 75. Pagare, G., S.P. Sanyal, and P. Jha, *High-pressure behaviour of lanthanum mono pnictides*. Journal of alloys and compounds, 2005. **398**(1-2): p. 16-20.
 76. Leger, J., D. Ravot, and J. Rossat-Mignod, *Volume behaviour of CeSb and LaSb up to 25 GPa*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1984. **17**(28): p. 4935.

77. Shirotani, I., et al., *Pressure-induced phase transitions of lanthanide monoarsenides LaAs and LuAs with a NaCl-type structure*. Solid state communications, 2003. **127**(8): p. 573-576.
78. Reshak, A.H., Z. Charifi, and H. Baaziz, *The effect of the phase transition on the optical properties of the lanthanum monopnictide compounds*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(32): p. 325207.
79. Nomura, K., H. Hayakawa, and S. Ono, *The lanthanum-bismuth alloy system*. Journal of the Less Common Metals, 1977. **52**(2): p. 259-269.
80. Cui, S., et al., *First-principles study of high-pressure phase transformations in LaBi*. Solid state communications, 2009. **149**(25-26): p. 996-999.
81. Saini, H.S., et al., *Structural, electronic and thermoelectric properties of topological semimetal lanthanum monopnictide LaBi*. Physics Letters A, 2020. **384**(31): p. 126789.
82. Hayashi, J., et al., *Phase transitions of LnSb (Ln= lanthanide) with NaCl-type structure at high pressures*. Solid state communications, 2000. **114**(11): p. 561-565.
83. Benedict, U., et al., *Actinide compounds under pressure*. Journal of alloys and compounds, 1992. **181**(1-2): p. 1-12.
84. Valetas, M., *Couches minces magnétiques pour applications hyperfréquences: étude des Samarium-Cobalt et des Néodyme-Fer-Bore par pulvérisation radiofréquence magnétron*. These de doctorat Electronique des hautes fréquences et Optoélectronique, Université de Limoges, 2003.
85. Gudelli, V.K., et al. *Thermoelectric properties of binary LnN (Ln= La and Lu): First principles study*. in *AIP Conference Proceedings*. 2015. AIP Publishing.
86. Deng, Z. and E. Kioupakis, *Semiconducting character of LaN: Magnitude of the bandgap and origin of the electrical conductivity*. AIP Advances, 2021. **11**(6).
87. 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.
88. Winiarski, M.J. and D. Kowalska, *Electronic structure of REN (RE= Sc, Y, La, and Lu) semiconductors by MBJLDA calculations*. Materials Research Express, 2019. **6**(9): p. 095910.
89. Winiarski, M.J. and D.A. Kowalska, *Band gap bowings of ternary REN (RE= Sc, Y, La, and Lu) alloys*. Journal of alloys and compounds, 2020. **824**: p. 153961.

Référence

90. Stampfl, C., et al., *Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory LDA, GGA, and screened-exchange LDA FLAPW calculations*. Physical Review B, 2001. **63**(15): p. 155106.
91. Gupta, S.D., S.K. Gupta, and P.K. Jha, *Corrigendum to “First-principles lattice dynamical study of lanthanum nitride under pseudopotential approximation”*[*Comput. Mater. Sci.* 49 (2010) 910–915]. Computational materials science, 2010. **2**(50): p. 810.
92. Meenaatci, A.A., R. Rajeswarapalanichamy, and K. Iyakutti, *Investigation of structural stability and electronic properties of group III nitrides: a first principles study*. Phase Transitions, 2013. **86**(6): p. 570-584.