

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث 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

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques  
des matériaux mononictogen à base de samarium  
 $SmX$  (X=N, P, As, Sb et Bi)

Présenté Par :

Melle. Khelfoun Lina Insaf

Devant le jury composé de :

Dr. Bensafa Khaled Imad	M.C.A	UAT.B. B Président
Dr. Mohamedi Mohamed Walid	M.C.B	UAT.B.B (Ain Temouchent) Examinateur.
Dr. Belkadi Amina	M.C.A	UAT.B.B (Ain Temouchent) Encadrante

Année Universitaire 2024/2025



## *Dédicaces*

*J'ai le grand plaisir de dédie ce modeste travail*

*A ma très chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.*

*A mon très cher père, pour ses encouragements, son soutien, surtout pour son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.*

*A mes frère :Alaa et Imed , et leurs femmes : Abir et Lamia Pour leurs encouragements et leur présence constante.*

*Et à ma petite ange ma nièce : Rahaf*

*Et à mon fiancé : Houari Pour sa patience, son soutien moral tout au long de ce travail.*

*A toutes ma familles surtout ma cousine Fadia*

*Et tout qui m'aide et compulse se modeste travail*

*A tous ceux que j'aime*



## *Remerciements*

*Je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Dr. **BELKADI AMINA**, je le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Je remercie **Dr. BENSABA KHALED IMAD** d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance.*

*Mes vifs remerciements vont également à **Dr. MOHAMED MOHAMED WALID** pour sa participation en tant que membre du jury.*

*Je remercie également à tout les professeurs de physique de l'université Belhadj Bouchaib.*

*A toutes et à tous merci !*



## Table des matières

<i>Dédicaces</i> .....	2
<i>Remerciements</i> .....	3
Liste des figures .....	7
Liste des Tableaux .....	9
Introduction Générale : .....	10
I. Généralité sur les terres rares : .....	14
I.1 Introduction : .....	14
I.1.1 Qu'est-ce que les terres rares (TR) : .....	14
I.1.2 Découvertes des éléments de terre rare : .....	15
I.1.3 Configuration électronique : .....	16
I.1.4 Propriété magnétique des TR : .....	18
I.1.6 Propriété optique des TR : .....	20
I.1.7 Utilisation des terres rares dans divers équipements : .....	20
I.2. Propriétés de Samarium : .....	21
I.2.1 Définition : .....	21
I.2.2 La découverte de Samarium : .....	21
I.2.3 Utilisation de Samarium : .....	22
I.3 Propriétés magnétiques et électroniques : .....	22
I.4 Structure cristalline des composés SmX (X = N,P,As,Sb,Bi) : .....	22
II. La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT): .....	25
II.1 Introduction: .....	25
II .2 Equation de Schrödinger: .....	25
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer : .....	26
II.4. Approximation Hartree (des électrons libres) : .....	27
II.5. Approximation de Hartee-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: .....	31
II .8 L'approche de Kohn et Sham: .....	32
II.8.1 Décomposition de l'énergie totale : .....	33
II.8.2 Équations de Kohn-Sham : .....	34
II.8.3 Résolution du problème de Kohn-Sham : .....	34
II.8.4 Interprétation et applications des équations de Kohn-Sham : .....	35

# Sommaire

---

II .9 La fonctionnelle d'échange-corrélation: .....	35
II .10 Les différents types de fonctionnelles d'échange corrélation: .....	36
II.10.1 L'Approximation de la Densité Locale (LDA) : .....	36
II.10.2 L'Approximation de la Densité Locale avec Spin (LSDA) : .....	37
II.10.3 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) : .....	37
II.10.4 La Méthode mBJ (Modified Becke-Johnson) : .....	37
II.11.Solution de l'équation de Kohn et Sham : .....	39
III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW) : .....	43
III.1. Introduction : .....	43
III .2 Les types de base des méthodes de premier principe : .....	44
III.2.1 Base localisée autour d'un site atomique : .....	44
III.2.2 Base délocalisée : .....	44
III.2.3 Base mixte : .....	45
III.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisée potentiel total (FP-LAPW) : .....	45
III.3.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) : .....	46
III.3.2 Le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW): .....	48
III.3.3 Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ): .....	50
III.3.4 Détermination des fonctions de base: .....	50
III.3.5 Les fonctions radiales non relativistes: .....	51
III.3.6 Développement en orbitales locales: .....	54
III.4 Le code WIEN2k: .....	57
III.4.1 – Étapes principales d'utilisation du code WIEN2k : .....	58
IV. Résultats et discussions : .....	62
IV. 1. Introduction : .....	62
IV.2. Détails de calcul: .....	63
IV.3. Propriétés structurales et état magnétique : .....	63
IV.3.1 Etude de La stabilité de phase magnétique et non magnétique : .....	65
IV.3.2 Etude de La stabilité de phase : .....	68
IV.4 Transformation structurales à des pressions différentes: .....	75
IV.4.1 Rappel sur les propriétés thermodynamiques : .....	75
IV.4.2. Etude de la pression de transition des composés SmX: .....	75
IV.5. Les Propriétés magnétique des SmX (X=N, P, As, Sb et Bi) : .....	79
IV.6. Les Propriétés électronique des SmX (X=N, P, As, Sb et Bi) : .....	80
IV.5.1 Introduction : .....	80
Les demi-métaux (half-metals) : .....	82
IV.5.2. Structure de bande des SmX : .....	84
IV.5.3. les densités d'états électroniques : .....	92

## Sommaire

---

Conclusion générale: .....	99
Abstract .....	102
Résumé .....	103
ملخص .....	104

## Liste des figures

Figure I. 1: Les éléments terres rares dans le tableau Mendeleïev. _____	15
Figure I. 2: Historique des découvertes des éléments de terres rares. _____	16
Figure I. 3: Rayons ioniques (coordinence 6) des ions $Y^{3+}$ et $Ln^{3+}$ [10]. _____	18
Figure II. 1: Représentation schématique de la densité électronique.....	31
Figure II. 2: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). .....	41
Figure III. 1: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères $\alpha$ et $\beta$ de rayons muffin-tin $R_\alpha$ et $R_\beta$ , respectivement. ....	46
Figure III. 2: Schéma du code WIEN2k.....	60
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 $SmN$ dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).....	65
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 $SmP$ dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).....	66
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 $SmAs$ dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).....	66
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 $SmSb$ dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).....	67
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 $SmBi$ dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).....	67
Figure IV. 6: La variation de l'énergie en fonction de volume du $SmN$ dans la structures NaCl et CsCl en Utilisant l'approximation (GGA).....	69
Figure IV. 7: La variation de l'énergie en fonction de volume du $SmP$ dans la structures NaCl et CsCl en Utilisant l'approximation (GGA). .....	69
Figure IV. 8: La variation de l'énergie en fonction de volume du $SmAs$ dans la phase NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).....	70
Figure IV. 9: La variation de l'énergie en fonction de volume du $SmSb$ dans la structures NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).....	70
Figure IV. 10: La variation de l'énergie en fonction de volume du $SmBi$ dans la phase NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).....	71
Figure IV. 11: La variation de l'enthalpie en fonction de pression du $SmN$ dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.....	76
Figure IV. 12: La variation de l'enthalpie en fonction de pression du $SmP$ dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.....	76

## Liste des figures

---

<i>Figure IV. 13: La variation de l'enthalpie en fonction de pression du SmAs dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure IV. 14: La variation de l'enthalpie en fonction de pression du SmSb dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure IV. 15: La variation de l'enthalpie en fonction de pression du SmBi dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure IV. 16: Représentation schématique des bandes d'énergie pour un métal.....</i>	<i>81</i>
<i>Figure IV. 17: Représentation schématique des bandes d'énergie pour un semi-métal. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figure IV. 18: Représentation schématique des bandes d'énergie pour un demi-métal.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure IV. 19: Représentation schématique des bandes d'énergie pour un semi-conducteur... </i>	<i>83</i>
<i>Figure IV. 20: Un semi-conducteur à gap direct (a) et indirect (b). ....</i>	<i>83</i>
<i>Figure IV. 21: Les Structure de bande de SmN dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d). ....</i>	<i>85</i>
<i>Figure IV. 22: Les Structure de bande de SmP dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d). ....</i>	<i>86</i>
<i>Figure IV. 23: Les Structure de bande de SmAs dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d). ....</i>	<i>87</i>
<i>Figure IV. 24: Les Structure de bande de SmSb dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d). ....</i>	<i>88</i>
<i>Figure IV. 25: Les Structure de bande de SmBi dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d). ....</i>	<i>89</i>
<i>Figure IV. 26: La densité d'états de SmN dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA (le haut représente le calcule spin-up et le bas représente le calcule spin-dn). ....</i>	<i>93</i>
<i>Figure IV. 27: La densité d'états de SmP dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA (le haut représente le calcule spin-up et le bas représente le calcule spin-dn). ....</i>	<i>94</i>
<i>Figure IV. 28: La densité d'états de SmAs dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA (le haut représente le calcule spin-up et le bas représente le calcule spin-dn). ....</i>	<i>95</i>
<i>Figure IV. 29: La densité d'états de SmSb dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA (le haut représente le calcule spin-up et le bas représente le calcule spin-dn). ....</i>	<i>96</i>
<i>Figure IV. 30: La densité d'états de SmBi dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA (le haut représente le calcule spin-up et le bas représente le calcule spin-dn). ....</i>	<i>97</i>

# Liste des tables

---

## Liste des Tableaux

<i>Tableau I. 1: Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.</i>	17
<i>Tableau I. 2: Calcul des moments magnétique des terre rares.</i>	19
<i>Tableau I. 3: Couleurs des Ions trivalents des terres rares.</i>	20
<i>Tableau IV. 1 : Les valeurs de, <b>RMT * Kmax, RMTSm, RMTX, Imax , Gmax</b> pour SmX (X= N, P, As, Sb et Bi). dans les phases B1 et B2.</i>	63
<i>Tableau IV. 2: La différence d'énergie ferromagnétique et antiferromagnétique des SmX (X=N, P, As, Sb et Bi) dans la structure NaCl.</i>	68
<i>Tableau IV. 3: Paramètres structurels tels que la constante de réseau <math>a_0</math> (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de SmN dans les deux différentes structures NaCl et CsCl.</i>	72
<i>Tableau IV. 4: Paramètres structurels tels que la constante de réseau <math>a_0</math> (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de SmP dans les deux différentes structures NaCl et CsCl.</i>	72
<i>Tableau IV. 5: Paramètres structurels tels que la constante de réseau <math>a_0</math> (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de SmAs dans les deux différentes structures NaCl et CsCl.</i>	73
<i>Tableau IV. 6: Paramètres structurels tels que la constante de réseau <math>a_0</math> (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de SmSb dans les deux différentes structures NaCl et CsCl.</i>	73
<i>Tableau IV. 7: Paramètres structurels tels que la constante de réseau <math>a_0</math> (Å), le module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' de SmBi dans les deux différentes structures NaCl et CsCl.</i>	74
<i>Tableau IV. 8: Les valeurs de la pression de transition (PT) calculées par la méthode de l'enthalpie en utilisant la GGA.</i>	78
<i>Tableau IV. 9: moment atomique (<math>m_0</math>) et moments magnétiques totaux (<math>M_{tot}</math>) des composés SmX (X = N, P, As, Sb, et Bi) calculé par l'approximation GGA.</i>	79
<i>Tableau IV. 10: Les valeurs des énergies de gap <math>E_g</math> (eV) et les caractères des matériaux SmX dans la structure NaCl en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M: métal ;SM : semi-métal ; DM : demi-métal et SC : semiconducteur).</i>	90

## Introduction Générale :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle fondamental dans le développement des technologies modernes. Cette importance croissante s'explique par la nécessité de concevoir et d'optimiser des matériaux aux propriétés bien définies pour des applications variées. Avant toute utilisation industrielle, il est indispensable d'évaluer avec précision les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et autres caractéristiques des matériaux.

L'analyse de ces propriétés repose essentiellement sur la résolution de l'équation de Schrödinger, qui décrit le comportement quantique des électrons dans la matière. Toutefois, la complexité de cette équation pour les systèmes à plusieurs corps rend sa résolution exacte impossible dans la plupart des cas. Pour surmonter cette difficulté, diverses méthodes approximatives ont été développées. Parmi elles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est révélée particulièrement efficace et est aujourd'hui largement utilisée pour étudier les matériaux solides.

Dans le cadre de ce travail de fin d'études, nous nous intéressons aux composés binaires de type SmX (où X = N, P, As, Sb et Bi). L'objectif est d'étudier leurs propriétés structurales, électroniques et magnétiques à l'aide d'une des approximations de la DFT, afin de mieux comprendre leurs comportements et leurs potentiels pour des applications technologiques.

Les nitrures de terres rares constituent une classe de matériaux présentant une large gamme de comportements électroniques allant du semi-conducteur au semi-métal. Leurs propriétés magnétiques sont particulièrement intéressantes en raison de la forte localisation des orbitales  $4f$ , qui engendrent des moments magnétiques élevés et diverses structures magnétiques. Les propriétés électroniques, en revanche, sont principalement déterminées par les électrons  $s-d$  itinérants. L'intérêt croissant pour la spintronique a renouvelé l'attention portée à ces composés, notamment aux semi-conducteurs magnétiques à bande étroite tels que le GdN, bien que ses propriétés électroniques restent débattues [1].

La modélisation des propriétés électroniques des terres rares a longtemps reposé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité de spin locale (LSD). Cependant, cette méthode est limitée pour traiter les électrons  $4f$  fortement corrélés. Pour pallier ces lacunes, des méthodes avancées comme les corrections d'auto-

## Introduction générale

---

interaction (SIC) et le LDA+U ont été développées pour une description plus précise des électrons  $4f$ . Ces approches ont permis des avancées significatives, mais des défis subsistent pour comprendre pleinement le comportement des nitrures de terres rares et optimiser leurs propriétés pour des applications potentielles en spintronique [2].

Il existe deux travaux utilisés pour comprendre les SmX parmi eux :

Larson et *al.* [1] ont utilisé l'approximation local spin density LSDA+U pour calculer la structure électronique de SmP dans la forme NaCl.

Mehendra et *al.* [3] ont utilisés la méthode des orbitales muffin-tin linéaires à liaisons serrées (TB-LMTO) dans l'approximation de la densité locale (LDA) pour calculer les propriétés structurales et électroniques du SmN à pression ambiante et à haute pression. L'énergie totale est évaluée en fonction du volume. La pression de transition de phase de ce composé est de 6,0 GPa et sa structure passe de NaCl à CsCl. Par ailleurs, le paramètre de maille ( $a_0$ ), le module de volume ( $B_0$ ), la structure de bande (BS) et la densité d'états (DOS) sont calculés. Ils ont observé que SmN à un comportement métallique.

La pression transition à été étudié par certain scientifique. Par exemple le SmP étudié par Adachi et *al.* [4] qui ont fait un calcul expérimental basé sur X-Ray diffraction et qui ont trouvé que SmP transite de la structure NaCl à CsCl déformé à une pression 38 GPa.

Coban et *al.* [5] ont fournis une étude théorique détaillée des propriétés structurales, électroniques, élastiques, phononiques et thermodynamiques des composés SmX ( $X = P, Sb, Bi$ ), en utilisant des calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du logiciel Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP), et pour décrire l'interaction entre les électrons et les ions, la méthode des ondes augmentées par projecteurs (PAW) était utilisée, ainsi que l'approximation du gradient généralisé (GGA) était choisie pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Les paramètres structuraux calculés, tels que la constante de réseau (avec et sans polarisation de spin), le module de compressibilité, l'énergie de cohésion, les constantes élastiques du second ordre, les bandes électroniques et la densité d'états correspondante (avec et sans polarisation de spin et couplage spin-orbite) étaient aussi présentés.

Avec l'utilisation de FPLAPW et l'approximation GGA, Muthumari et *al.* [6] ont calculés les propriétés électroniques et magnétiques du SmN. Les structures électroniques des composés SmX ( $X = N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, Po$ ) ont été calculées par Svane et *al.*[7] en utilisant l'approximation locale de la densité de spin corrigée de l'auto-interaction (*self-interaction corrected local-spin density approximation*).

# Introduction générale

---

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  $\text{SmX}$  ( $X=\text{N, P, As, Sb et Bi}$ ) 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 présentons des définitions de base sur les matériaux contenant des terres rares, en incluant un bref historique. Nous abordons ensuite les propriétés générales, les applications courantes des terres rares, ainsi que les caractéristiques structurales des composés de type **SmX**.

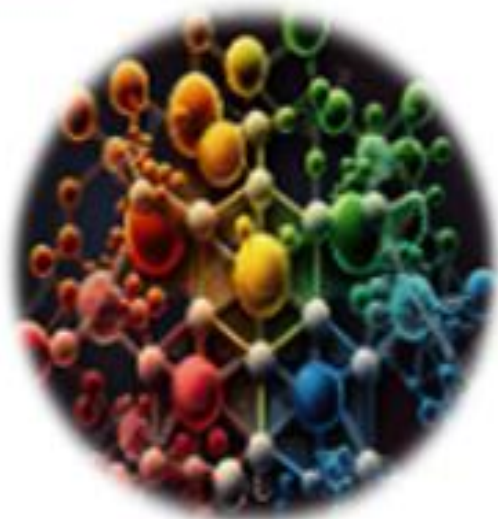
Le **deuxième chapitre** traite de la **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**. Nous y introduisons les équations de **Kohn-Sham**, puis nous expliquons les trois principales approximations du potentiel d'échange-corrélation : **LDA**, **GGA**, et **mBJ-GGA**.

Dans le **troisième chapitre**, nous décrivons la méthode **FP-LAPW** (ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total), qui est utilisée pour nos calculs. Nous présentons également le programme **WIEN2k** utilisé pour simuler les propriétés des composés étudiés.

Le **quatrième chapitre** est consacré à l'analyse de nos résultats. Nous y examinons les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et l'effet de la pression sur les composés **SmX** avec  $X = \text{N, P, As, Sb et Bi}$ .

Enfin, une **conclusion générale** résume les résultats essentiels obtenus au cours de cette étude.

# *Chapitre I*



## ***Généralité sur les terres rares***

## I. Généralité sur les terres rares :

### I.1 Introduction :

Avec l'essor du numérique et des technologies vertes, les terres rares se sont imposées parmi les métaux les plus stratégiques. Mais que sont exactement les terres rares ? Où sont-elles localisées, quelles sont leurs utilisations et pourquoi leur extraction ainsi que leur traitement posent-ils des problèmes environnementaux ?

Les terres rares, ou REE (rare-earth elements) en anglais, forment une catégorie particulière d'éléments chimiques caractérisés par leurs structures électroniques spécifiques, qui leur confère des propriétés uniques. Contrairement à ce que leur nom peut laisser entendre, ces métaux ne sont pas réellement rares. On les trouve un peu partout sur la planète, mais de manière dispersée et souvent à de très faibles concentrations. À titre d'exemple, le cérium est aussi abondant dans la croûte terrestre que des métaux courants comme le cuivre. Cependant, il n'existe généralement pas de gisements massifs présentant de fortes concentrations de ces éléments.

#### I.1.1 Qu'est-ce que les terres rares (TR) :

Les terres rares regroupent 17 éléments chimiques appartenant au groupe 3 du tableau périodique, caractérisés par la présence de trois électrons sur leur couche externe. Ces éléments comprennent les 15 lanthanides, dont le nombre atomique s'étend de 57 à 71 : lanthane (La), cérium (Ce), praséodyme (Pr), néodyme (Nd), prométhium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb) et lutécium (Lu), l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). Cependant, le scandium est parfois exclu du groupe des terres rares, car sa géochimie diffère, et il n'est pas trouvé dans les mêmes types de gisements que les autres. Les terres rares se divisent en deux sous-groupes : les terres rares légères (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme et samarium) et les terres rares lourdes (europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutécium ainsi que l'yttrium). La production des terres rares lourdes est presque entièrement monopolisée par la Chine. Ces

éléments partagent des rayons atomiques très proches, ce qui leur confère un comportement géochimique similaire ainsi que des propriétés physico-chimiques communes. Ils se distinguent notamment par leurs capacités optiques remarquables, leur fort pouvoir magnétique et leur grande résistance dans le temps. Doux, ductiles et réactifs à haute température, ils sont généralement commercialisés sous forme d'oxyde, de sels ou de métaux, qu'ils soient isolés ou mélangés. Les terres rares se retrouvent souvent associées entre elles dans les mêmes minéraux. Cela rend leur séparation et leur isolation complexe.

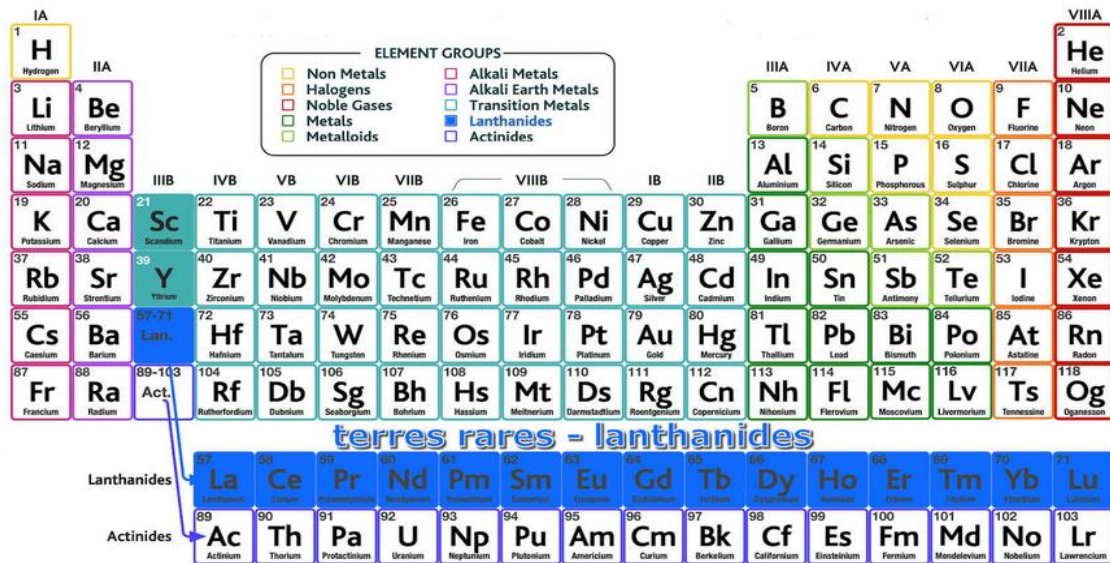


Figure I. 1: Les éléments terres rares dans le tableau Mendeleïev.

### I.1.2 Découvertes des éléments de terre rare :

Les éléments des terres rares, ont été découverts sur une durée de plus de cent ans ; de 1794 jusqu'au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Voir Figure I.2

Le terme de « terre » a été attribué à ces éléments au moment de leur découverte, car ils étaient en minerais.

Et celui de « rare », parce qu'ils paraissaient peu abondants et dispersés et que ces éléments étaient difficiles à séparer.

Lors de leur première découverte, ces éléments n'étaient pas totalement purs, mais contenaient d'autres éléments de terres rares. L'yttrium fut le premier élément à être découvert, ensuite ce fut le cérium, de l'oxyde de cérium séparé de l'yttria il en est ressorti deux éléments le cérium et le lanthane, ce cérium fut séparé en un cérium pur et un mélange complexe appelé didyme. De l'yttria après avoir été scindé il est en est ressorti trois corps

distincts : l'yttria pur (yttrium), la terbine (terbium) et l'erbine (erbiun).

Après on réussi à isoler le terbium, le samarium, le gadolinium et l'ytterbium. En utilisant la spectrographie, de nouveaux éléments furent découverts : le samarium isolé du didyme de la samarskite, on conclue également que l'erbium se composé d'au moins deux éléments d'où en identifia l'holmium. Sur un élément non isolé se trouvant entre l'erbium et l'ytterbium, on lui donna le nom de thulium. Le dédoubleage du didyme donna le néodyme et le praséodyme.

D'autres méthodes furent utiliser tel que le fractionnement au spectroscope pour mieux identifier ces éléments de terre rare, il est en ressorti que l'holmium précédemment découvert renfermait en fait deux éléments : l'holmium et le dysprosium et en utilisant les spectres d'étincelle, il fut découvert l'euporium et on arriva à isoler le dysprosium lors du fractionnement des terbines.

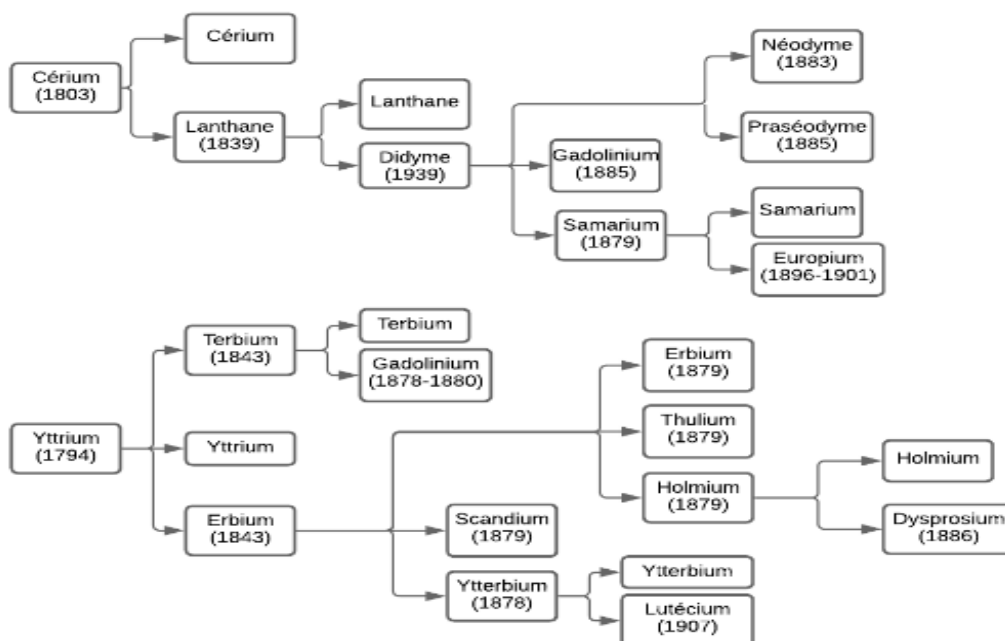


Figure I. 2: Historique des découvertes des éléments de terres rares.

### I.1.3 Configuration électronique :

Les terres rares présentent une configuration électronique similaire à celle du xénon [Xe], complétée par deux électrons 6s, des électrons 4f et éventuellement un électron 5d. Dans les matériaux solides, elles se trouvent généralement sous forme d'ions trivalents, ayant perdu leurs deux électrons 6s et, s'il est présent, l'électron 5d. Dans certains cas, un électron 4f peut

également être perdu. Ainsi, leur configuration électronique devient  $[\text{Xe}]4f^n$ , où  $n$  varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium (voir Tableau I.1) [8].

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

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

### *1.1.3.a. Degrés d'oxydation des terres rares :*

La configuration électronique des orbitales périphériques ( $5d^1 6s^2$ ) explique que les terres rares (TR) sont, en général, trivalentes. Cependant, dans les conditions naturelles, deux terres rares peuvent présenter un changement de degré d'oxydation : le cérium (Ce) et l'euporium (Eu). Le cérium, dont la configuration électronique est  $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ , peut perdre 4 électrons pour s'oxyder en  $\text{Ce}^{4+}$ . De son côté, l'euporium, avec une configuration  $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^2$ , peut atteindre l'état 2+ en cédant ses deux électrons périphériques. Ces changements d'oxydation influencent directement les rayons ioniques des deux éléments : celui du Ce diminue alors que celui de l'Eu augmente, avec une variation d'environ 0,18 Å (voir Fig. 1). En se basant sur les quelques données thermodynamiques disponibles, il est possible de tracer des diagrammes Eh-pH qui illustrent les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques de l'Euporium et du Cérium. Seules les réactions pertinentes

pour le milieu naturel ainsi que les équations servant à l'élaboration de ces diagrammes seront prises en compte ici.

### 1.1.3.b Le rayon ionique :

La configuration des lanthanides est  $6s^2 5d_1 4f_n$  où  $n$  varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutétium. L'effet d'écran d'un électron 4f sur un autre électron de valence est faible ce qui entraîne une contraction progressive des orbitales 5s, 5p et 6s, 6p vers le noyau [9].

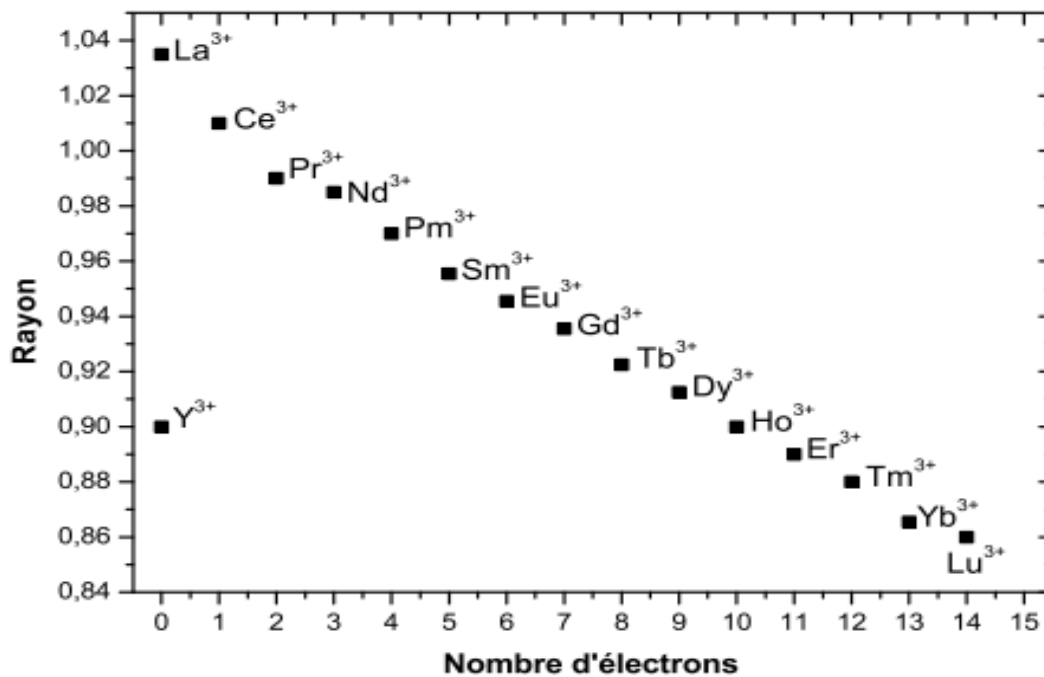


Figure I. 3: Rayons ioniques (coordination 6) des ions Y<sup>3+</sup> et Ln<sup>3+</sup> [10].

### 1.1.4 Propriété magnétique des TR :

Les terres rares (TR) possèdent des propriétés magnétiques remarquables, principalement attribuées à l'implication exclusive de la couche 4f. Pour saisir le magnétisme d'un atome, il est essentiel de se pencher sur le principe du moment magnétique : les électrons peuvent être schématiquement considérés comme de petits aimants. Le moment magnétique d'un atome résulte de la somme des moments magnétiques de ses électrons, qui dépend du moment de spin noté  $s$  et du moment orbital  $l$  de chaque électron. Ainsi, les relations suivantes s'en déduisent :

$$S = \sum s_i \quad L = \sum l_i \quad \text{et donc} : J = L + S \quad \text{où} :$$

-  $S$  représente la résultante de la composition des moments de spin.

- L correspond à la résultante de la composition des moments orbitaux.
- J est la résultante globale issue des deux compositions.

Dans une couche saturée, le moment orbital est nul, de même que le moment de spin des électrons appariés. En utilisant le magnéton de Bohr comme unité, on obtient :

$\mu = g \sqrt{J(J+1)}$  avec g défini par la relation :  $g = 1 + [(J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)) / (2J(J+1))]$  Ces formules permettent de calculer les moments magnétiques du groupe des lanthanides, comme indiqué dans le tableau I.2.

**Tableau I. 2: Calcul des moments magnétique des terre rares.**

Ions	Structure de la couche $f$	Nombre d'électrons célibataire	S	L	J	G	Moment magnétique en $\mu_B$
Ce <sup>3+</sup> , Pr <sup>4+</sup>	$f^1$	1	1/2	3	5/2	6/7	2,54
Pr <sup>3+</sup>	$f^2$	2	1	5	4	4/5	3,58
Nd <sup>3+</sup>	$f^3$	3	3/2	6	9/2	8/11	3,62
Pm <sup>3+</sup>	$f^4$	4	2	6	4	3/5	2,68
Sm <sup>3+</sup>	$f^5$	5	5/2	5	5/2	2/7	0,84
Eu <sup>3+</sup> , Sm <sup>2+</sup>	$f^6$	6	3	3	0	0	0
Gd <sup>3+</sup> , Eu <sup>2+</sup> , Tb <sup>4+</sup>	$f^7$	7	7/2	0	7/2	2	7,94
Tb <sup>3+</sup> , Dy <sup>4+</sup>	$f^8$	6	3	3	0	3/2	9,72
Dy <sup>3+</sup>	$f^9$	5	5/2	5	15/2	4/3	10,63
Ho <sup>3+</sup>	$f^{10}$	4	2	6	8	5/4	10,6
Er <sup>3+</sup>	$f^{11}$	3	3/2	6	15/2	6/5	9,59
Tm <sup>3+</sup>	$f^{12}$	2	1	5	6	7/6	7,57
Yb <sup>3+</sup> , Tm <sup>2+</sup>	$f^{13}$	1	1/2	3	7/2	8/2	4,54

### I.1.6 Propriété optique des TR :

La coloration d'une substance dépend de l'absorption de la lumière blanche par celle-ci. À l'exception de certains sels, tous les sels des lanthanides sont colorés, chaque élément ayant une teinte caractéristique qui reste inchangée, quel que soit l'anion associé au métal. La variation des couleurs à travers la famille des lanthanides présente une particularité : les éléments disposés symétriquement par rapport au gadolinium, situé au centre, affichent la même couleur tableau (I. 3) [11].

**Tableau I. 3: Couleurs des Ions trivalents des terres rares.**

Nombre d'électrons célibataires 4f	Ions trivalents	Couleurs
0	$La^{3+}.Lu^{3+}$	Incolores
1	$Ce^{3+}.Yb^{3+}$	Incolores
2	$Pr^{3+}.Tm^{3+}$	Verts
3	$Nd^{3+}.Er^{3+}$	Rougeâtres
4	$Pm^{3+}.Ho^{3+}$	Rose et jaune
5	$Sm^{3+}.Dy^{3+}$	Jaunes
6	$Eu^{3+}.Tb^{3+}$	Rose pale
7	$Gd^{3+}$	Incolores

### I.1.7 Utilisation des terres rares dans divers équipements :

Les éléments des terres rares possèdent des propriétés spécifiques qui les rendent indispensables dans de nombreux équipements sophistiqués du quotidien. De plus en plus prisées, ces matières premières stratégiques jouent un rôle clé dans diverses applications modernes. En raison de leurs propriétés magnétiques uniques, elles permettent la fabrication d'aimants nettement plus compacts mais tout aussi puissants, voire davantage, que les aimants classiques en ferrite [12].

Ces aimants sont notamment intégrés dans les moteurs des têtes de lecture et d'écriture des disques durs. Ils interviennent également dans les téléphones portables où leur utilisation a favorisé la miniaturisation des composants tout en augmentant leur puissance de calcul. Cela a rendu possible la création de Smartphones aussi performants qu'un ordinateur tout en légèreté,

une caractéristique également exploitée pour des équipements tels que les générateurs d'éoliennes offshore et les moteurs de véhicules électriques [13].

Dans le domaine des céramiques et du verre, les terres rares servent parfois de simples colorants. Cependant, dans les écrans de télévision et vidéo, ce sont ces mêmes éléments qui permettent l'affichage précis des couleurs. Par ailleurs, ils se retrouvent au cœur des technologies avancées comme les pots catalytiques, radars, piles rechargeables, lampes fluorescentes, DEL, écrans vidéo, disques compacts et mémoires d'ordinateur. Leur utilité s'étend aussi à la métallurgie, à la radiographie, à l'imagerie par résonance magnétique, ainsi qu'aux secteurs de l'aérospatial, de l'éolien et du nucléaire [14].

## I.2. Propriétés de Samarium :

### I.2.1 Définition :

Le samarium (Sm), élément intermédiaire des terres rares, porte le numéro atomique 62. À température ambiante, il se présente sous forme de métal gris argenté, dur et cassant. Classé dans le troisième groupe du tableau périodique, il appartient à la famille des lanthanides. Son nom trouve son origine dans le minéral samarskite, dédié au colonel russe Vasili Samarsky-Bykhovets.



Sa configuration électronique,  $[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$ , le distingue des autres lanthanides par le remplissage particulier de ses orbitales 4f, ce qui influence notablement ses propriétés magnétiques et électroniques. Le samarium est largement exploité dans les aimants permanents, en particulier les alliages SmCo, connus pour leur forte anisotropie magnétique et leur robustesse face aux hautes températures. Il joue également un rôle essentiel dans les réacteurs nucléaires en tant qu'absorbeur de neutrons. Par ailleurs, ses composés, représentés par SmX (où X= N, P, As, Sb ou Bi), présentent des comportements électroniques uniques, notamment en matière de structure de bande et de propriétés magnétiques, les différenciant nettement des autres terres rares.

### I.2.2 La découverte de Samarium :

Le samarium a été découvert en 1853 par le chimiste suisse Jean-Charles Galissard de Marignac. Ce n'est qu'en 1879 que le chimiste français Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran parvient à l'isoler sous la forme d'un mélange de deux oxydes, extrait de la samarskite, un

minéral. En 1901, un autre chimiste français, Eugène Anatole Demarçay, sépare ces deux oxydes, permettant ainsi d'obtenir le samarium pur et l'euporium.

### I.2.3 Utilisation de Samarium :

Le samarium est principalement employé dans la fabrication des aimants permanents SmCo, reconnus pour leur excellente stabilité thermique et magnétique. Il joue également un rôle clé dans les réacteurs nucléaires en tant qu'absorbeur de neutrons, tout en trouvant des applications dans les domaines de l'optique et des lasers. Sur le plan industriel, il est intégré à divers catalyseurs et alliages spécifiques. Enfin, en médecine nucléaire, il contribue au traitement des douleurs osseuses provoquées par les cancers métastatiques.

### I.3 Propriétés magnétiques et électroniques :

Le samarium se distingue par ses propriétés magnétiques et électroniques remarquables, qui dépendent étroitement de sa structure cristalline et de son environnement chimique.

- **Variabilité du comportement magnétique** : Le samarium peut adopter un caractère paramagnétique ou ferromagnétique selon le composé dans lequel il est intégré. Certains alliages, tels que les aimants SmCo, présentent un ferromagnétisme intense associé à une excellente stabilité thermique.

- **Manifestation de l'effet Kondo** : Dans certains composés, le samarium démontre un effet Kondo, une interaction complexe entre les électrons de conduction et les moments magnétiques locaux. Ce phénomène engendre des variations notables de la résistivité électrique aux basses températures.

- **Transitions de valence** : Les composés SmX (X = N, P, As, Sb, Bi) sont au centre de nombreuses recherches en raison de leurs transitions de valence entre les états Sm<sup>2+</sup> et Sm<sup>3+</sup>. Ces transitions influencent profondément leurs propriétés électroniques et structurales, dotant le matériau de comportements uniques. Cette instabilité de valence ouvre des perspectives prometteuses dans les domaines des matériaux quantiques et des dispositifs électroniques de pointe.

Ces qualités font du samarium un élément précieux pour le développement de matériaux aux performances élevées dans les domaines magnétique, électronique et optique.

### I.4 Structure cristalline des composés SmX (X = N,P,As,Sb,Bi) :

Dans cette étude, nous avons examiné deux types de structures cristallines cubiques

associées aux composés SmX, où X correspond à N, P, As, Sb ou Bi :

1. Structure de type NaCl : Cette configuration adopte un réseau de Bravais cubique à faces centrées (CFC), caractérisé par un groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (225).

- Les positions atomiques sont définies ainsi : Sm en (0,0,0) et X en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

2. Structure de type CsCl : Ce type de structure repose sur un réseau de Bravais cubique simple (CS) avec un groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (221).

- Les atomes sont arrangés de la façon suivante : Sm en (0,0,0) et X en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

Ces arrangements cristallins jouent un rôle essentiel dans les propriétés électroniques, magnétiques et mécaniques des composés SmX. Ils influencent directement leur stabilité et ouvrent la voie à des applications prometteuses dans le domaine des matériaux avancés.

---

# Chapitre II



## ***La Théorie de la fonctionnelle de la densité***

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

### II.1 Introduction:

DFT, acronyme de Density Functional Theory en anglais, ou théorie de la fonctionnelle de la densité en français, est une méthode de calcul ab initio en physique quantique. Elle permet d'expliquer et de prédire les structures électroniques ainsi que les propriétés de la matière, allant de l'échelle atomique aux solides. Cette méthode couvre divers domaines, notamment les structures moléculaires et les propriétés optiques, magnétiques ou électriques, parmi d'autres. Elle trouve des applications majeures dans la chimie, la physique des matériaux et les sciences des surfaces. La DFT s'appuie sur l'approximation de Kohn et Sham [15], qui établit un lien entre l'énergie électronique totale d'un système et une densité électronique, remplaçant ainsi la dépendance traditionnelle à la fonction d'onde électronique. Cette densité électronique est obtenue en résolvant une équation fonctionnelle, laquelle dépend de la répartition des noyaux atomiques au sein du système étudié. Pour appliquer les méthodes des premiers principes, dont celles associées à la DFT, des approches numériques accompagnées de ressources informatiques adéquates sont essentielles. Relevante de la physique numérique, ces techniques ont été continuellement développées et optimisées, ce qui les a rendues plus performantes et adaptées à une vaste gamme de problématiques scientifiques. Grâce à cette modélisation numérique avancée, la DFT permet aujourd'hui de calculer avec une grande précision les propriétés de l'état fondamental de nombreux types de matériaux, avec des résultats souvent très proches de ceux obtenus expérimentalement.

### II.2 Equation de Schrödinger:

L'équation de Schrödinger mise au point en 1925 par **Erwin Schrödinger** [16] est pour la mécanique quantique ce que la relation fondamentale de la dynamique est pour la mécanique classique. Le but de la DFT est de résoudre cette équation sans introduire de paramètre lié à l'expérience. Ce qui se résume à déterminer l'énergie et la fonction d'onde, respectivement  $E$  et  $\Psi$ , de l'équation suivante:

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

Avec :

$E$  : L'énergie totale du système.

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

$H$  : étant l'hamiltonien totale du système quantique étudié. Dans le cas non relativiste il s'écrit sous la forme :

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

Tel que :

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

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

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

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

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

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

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

Tel que :

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

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

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

$T_e$  : L'énergie cinétique des électrons.

$T_n$  : L'énergie cinétique des noyaux.

### II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [17] consiste à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux, ce qui simplifie le problème de la dynamique d'un système multi-particules. En raison de leur grande masse par rapport aux électrons, les noyaux sont supposés immobiles par rapport aux électrons qui, eux, se déplacent beaucoup plus rapidement. Cela permet de traiter le mouvement des noyaux de manière statique, ce qui découple le problème en deux sous-systèmes : un pour les électrons et un pour les noyaux.

Ainsi, le problème complexe initial, qui implique des interactions entre  $N$  électrons et  $N$

noyaux, se réduit à un problème uniquement électronique. L'interaction entre les noyaux ne joue un rôle que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais elle ne modifie pas les fonctions d'onde des électrons. En négligeant l'énergie cinétique des noyaux (en supposant qu'ils sont fixes) et les interactions entre noyaux, l'Hamiltonien total peut alors être écrit sous la forme suivante pour les électrons :

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

Avec :

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

C'est -à-dire:

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

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

L'**approximation de Hartree** [18] repose sur l'idée de décrire la fonction d'onde du système électronique comme une somme de fonctions d'ondes indépendantes pour chaque électron. Concrètement, la fonction d'onde totale est écrite sous la forme suivante :

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

Cette approximation suppose que les électrons interagissent uniquement avec un potentiel moyen créé par tous les autres électrons et les noyaux, et que chaque électron évolue indépendamment des autres. Cependant, cette hypothèse présente deux problèmes majeurs :

**Surestimation de la répulsion coulombienne** : En négligeant les effets d'interaction directe entre les électrons, l'approximation Hartree tend à surestimer la répulsion coulombienne totale du système, ce qui peut donner une estimation trop élevée de l'énergie électronique.

**Négligence du principe d'exclusion de Pauli** : L'approximation de Hartree ne prend pas en compte le fait que les électrons, étant des fermions, doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent pas occuper le même état

quantique. Cette négligence conduit à des erreurs dans la description des configurations électroniques, en particulier dans les systèmes où plusieurs électrons occupent des états similaires.

Pour résoudre le problème lié au principe d'exclusion de Pauli, l'approximation Hartree-Fock [19] a été développée. Contrairement à l'approximation Hartree, qui suppose des fonctions d'ondes indépendantes pour chaque électron, l'approche Hartree-Fock prend en compte l'antisymétrie des fonctions d'onde électroniques due au spin, en garantissant que la fonction d'onde totale respecte le principe d'exclusion de Pauli.

Dans cette approximation, l'énergie du système est obtenue en minimisant l'opérateur Hamiltonien à l'aide de la méthode variationnelle. L'énergie moyenne électronique est alors exprimée par la formule :

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

13)

## II.5. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree ne fournit pas une solution complète de l'équation de Schrödinger pour un système multi-électronique [20], car elle ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli. En effet, selon ce principe, les électrons, étant des fermions, doivent obéir à une fonction d'onde antisymétrique. Cela signifie que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif, ce qui se formalise par la relation suivante :

$$\Psi(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1) \quad (\text{II-14})$$

Initialement, une solution approximative de l'équation de Schrödinger pour un système électronique est recherchée. Cependant, cette approche ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli, qui impose une antisymétrie des fonctions d'onde pour des électrons identiques. En 1930, Fock [21] a généralisé la méthode de Hartree pour intégrer cette contrainte, et cette généralisation est connue sous le nom de méthode de Hartree-Fock [22]. Cette méthode, qui a été approfondie par Slater, repose sur l'utilisation d'un déterminant de Slater [23] pour remplacer les fonctions d'onde de Hartree. Le déterminant de Slater est un déterminant d'ordre N formé à partir de spin-orbitales distinctes, qui sont des fonctions monoélectroniques dépendant des coordonnées spatiales et du spin des électrons [23].

Ce théorème permet d'exprimer la fonction d'onde d'un système multi-électronique comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater, chaque déterminant représentant une configuration possible des électrons. En termes mathématiques, le déterminant de Slater peut être écrit sous la forme [24] :

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

$\phi_i(x_i)$  : 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 :

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

Où

$P_q$  : le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode largement utilisée pour étudier la structure électronique des systèmes matériels, qu'il s'agisse d'atomes, de molécules ou de solides, et trouve des applications en physique de la matière condensée et en chimie quantique. Bien que ses origines remontent aux travaux de Thomas [25] et Fermi [26] en 1927, la DFT a véritablement pris forme grâce aux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [27], publiés en 1964, qui ont établi que l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle unique de sa densité électronique.

Les premières approches de Thomas et Fermi traitaient les interactions électroniques de manière simplifiée et évaluaient l'énergie cinétique en se basant sur une densité électronique homogène. Dans ce cadre, la densité  $n(\mathbf{r})$  associée à la fonction d'onde des  $N$  électrons peut être exprimée comme suit :

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

L'énergie cinétique a alors été formulée comme une fonctionnelle de la densité  $n(\mathbf{r})$ . L'énergie cinétique est écrite dans [28] :

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

L'interaction coulombienne entre les électrons est approximée par un champ moyen :

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

Les principales limitations de la théorie de Thomas et Fermi résident dans l'expression incorrecte de l'énergie cinétique, qui néglige certains effets quantiques complexes. Ces erreurs sont corrigées grâce aux équations de Kohn-Sham, qui offrent une description plus précise de l'énergie cinétique et permettent ainsi d'améliorer les résultats globaux de la théorie.

## II .7. Théoriques Fondamentale de la DFT:

### II .7.1 Hamiltonien et densité électronique:

Chaque état d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur possède une énergie totale, qui peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  de l'état fondamental. L'hamiltonien d'un système de  $N$  électrons se déplaçant dans un potentiel extérieur fixe  $V_{ext}$  est donné par [29]:

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

Dans un système, les électrons sont indissociables et indiscernables, ce qui implique qu'ils doivent être considérés collectivement sous la forme d'un nuage électronique. Bien qu'il soit impossible de localiser précisément un électron, on peut néanmoins estimer la probabilité de sa présence dans un élément de volume  $d\mathbf{r}$ , qui correspond à la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Cette densité est définie par l'intégrale multiple sur les coordonnées spatiales et de spin de tous les électrons, comme suit [30] :

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

La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est une fonction strictement positive qui ne dépend que des trois coordonnées spatiales  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ . Cette densité tend vers zéro à l'infini et, lorsqu'elle est intégrée sur l'ensemble de l'espace, elle correspond au nombre total d'électrons  $N$  du système. Cette propriété s'exprime mathématiquement par sur tout l'espace [31] :

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

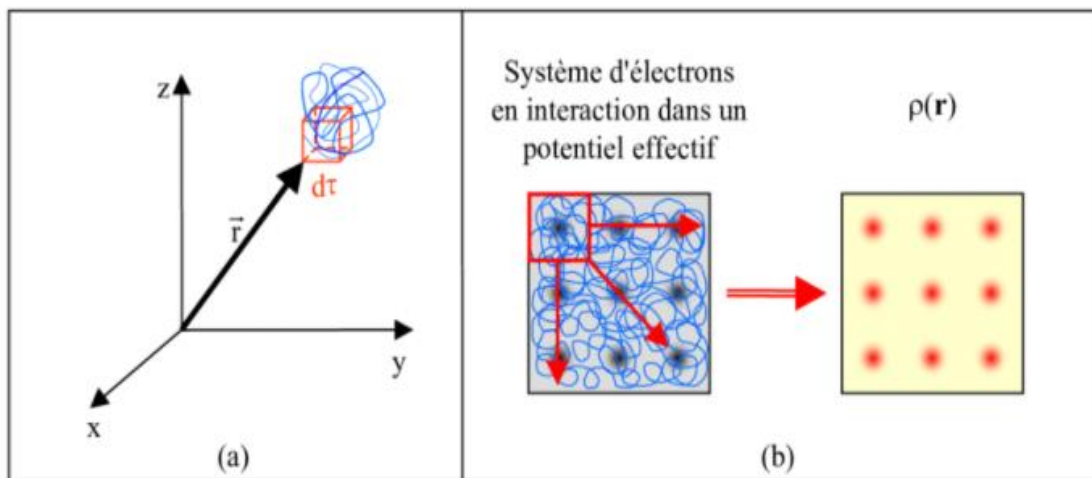


Figure II. 1: Représentation schématique de la densité électronique

## II .7.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

En 1964, les travaux de Hohenberg et Kohn ont représenté une avancée majeure dans la résolution de l'équation de Schrödinger [32]. Ils ont formulé deux théorèmes fondamentaux, établissant ainsi les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et fournissant un cadre théorique novateur pour l'étude des systèmes quantiques à plusieurs électrons.

### Premier théorème de Hohenberg-Kohn :

Les travaux de Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons soumis à un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ .

Cette relation s'écrit :

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

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 [32].

Ce théorème constitue un fondement essentiel de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), établissant que toutes les propriétés électroniques d'un système peuvent être entièrement déterminées à partir de la seule densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$

### Second théorème de Hohenberg et Kohn :

Énoncé : « L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de la densité électronique exacte, établissant ainsi un principe variationnel pour l'énergie » [33].

Ce théorème démontre que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  atteint son minimum lorsque la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  correspond à celle de l'état fondamental  $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ .

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

### Conséquences du théorème

- Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.
- L'énergie  $E(\rho)$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.
- Cette approche variationnelle permet de rechercher uniquement l'énergie de l'état fondamental. Toutefois, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée une symétrie donnée [31].

Ce théorème constitue un pilier de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), car il justifie l'optimisation de la densité électronique pour obtenir l'énergie la plus basse possible, simplifiant ainsi l'étude des systèmes électroniques complexes.

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

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [34] ont proposé une approche permettant de simplifier la résolution du problème quantique à plusieurs électrons. Leur idée consiste à remplacer le système réel de  $N_e$  électrons en interaction par un système fictif d'électrons indépendants, évoluant dans un potentiel effectif et ayant la même densité électronique.

L'intérêt de cette approche réside dans le fait que, pour ce système fictif, les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle sont connues. Ainsi, au lieu de traiter une fonction d'onde  $\psi(\mathbf{r})$  décrivant  $N_e$  électrons, on reformule le problème en utilisant  $N_e$  fonctions d'onde indépendantes appelées orbitales de Kohn-Sham  $\phi_i(\mathbf{r})$ .

### II.8.1 Décomposition de l'énergie totale :

Dans ce cadre, l'énergie cinétique du système d'électrons indépendants est notée  $T_{ind}[\rho]$ , et l'énergie potentielle classique, correspondant au terme de Hartree, est donnée par :

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

L'énergie totale du système s'écrit alors :

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

avec la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn reformulée comme :

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

où :

- $E_{xc}[\rho]$  est la fonctionnelle d'échange et de corrélation, qui regroupe les contributions inconnues du système, en particulier les effets quantiques de corrélation entre électrons. Ce terme inclut tous les effets multiélectroniques et peut s'exprimer comme :

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

L'idée principale de Kohn et Sham est donc d'extraire un maximum d'informations sur les termes cinétique et potentiel, et de regrouper toutes les incertitudes dans une seule

contribution  $E_{xc}[\rho]$ , qui pourra être approximée de manière efficace afin de minimiser l'erreur sur l'énergie totale.

### II.8.2 Équations de Kohn-Sham :

En minimisant  $E[\rho]$ , on obtient l'équation variationnelle d'Euler :

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

Sachant que le nombre total d'électrons doit rester constant :

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

Le terme entre crochets dans l'équation précédente est donc une constante. Cela permet de définir un potentiel effectif dans lequel évoluent les électrons, appelé potentiel de Kohn-Sham :

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

Avec le potentiel de Hartree donné par :

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

Et le potentiel d'échange-corrélation défini par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-34})$$

### II.8.3 Résolution du problème de Kohn-Sham :

La méthode de Kohn-Sham repose sur un système d'équations de Schrödinger monoélectroniques, qui doivent être résolues de manière auto-cohérente :

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

où  $\varepsilon_i$  sont les énergies de Kohn-Sham.

Une fois ces équations résolues, la densité électronique est obtenue par la somme des densités associées aux orbitales de Kohn-Sham :

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

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière itérative jusqu'à

convergence. Toutes les méthodes de type DFT reposent sur cette résolution numérique.

### II.8.4 Interprétation et applications des équations de Kohn-Sham :

Bien que les énergies et orbitales de Kohn-Sham n'aient pas de signification physique directe, elles sont néanmoins largement utilisées en physique et en chimie quantique, notamment pour :

- Calculer les structures de bandes électroniques dans les solides.
- Déterminer les niveaux d'énergie des molécules et leurs propriétés électroniques.
- Étudier la réactivité chimique et les mécanismes de réaction.

Dans de nombreux cas, pour des systèmes où les effets de corrélation électronique sont faibles, les orbitales de Kohn-Sham constituent une bonne approximation des véritables fonctions d'onde du système, ce qui justifie leur utilisation pratique.

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

Dans le formalisme de Kohn et Sham, la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  représente le seul terme inconnu et joue un rôle fondamental en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle regroupe les effets quantiques liés aux interactions entre électrons, qui ne sont pas explicitement pris en compte dans l'approximation des électrons indépendants.

Les effets principaux inclus dans  $E_{xc}[\rho]$  sont :

1. **L'effet d'échange** : Il découle du principe de Pauli, qui empêche deux électrons de même spin d'occuper simultanément le même état quantique. Cet effet est pris en compte dans la méthode de Hartree-Fock grâce à l'antisymétrie du déterminant de Slater.
2. **La corrélation électronique** : Elle provient de la répulsion coulombienne entre électrons et est essentielle pour décrire les effets dynamiques dans un système quantique. Contrairement à l'échange, elle est indépendante du spin mais dépend de la charge des électrons. La méthode de Hartree-Fock ne prend pas en compte cette corrélation.

3. **La correction de self-interaction** : Comme les électrons sont décrits par des particules indépendantes, il est nécessaire d'éliminer l'interaction artificielle d'un électron avec lui-même pour assurer une description plus précise.

En plus de ces trois effets,  $E_{xc}[\rho]$  doit également inclure la correction de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif de Kohn-Sham et le système réel.

Étant donné que la forme exacte de  $E_{xc}[\rho]$  est inconnue, plusieurs approximations ont été développées pour son évaluation, notamment :

- L'Approximation de la Densité Locale (LDA), où  $E_{xc}[\rho]$  dépend uniquement de la densité locale.
- L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA), qui introduit une dépendance au gradient de la densité pour améliorer la précision.
- Les fonctionnelles hybrides, qui combinent Hartree-Fock et GGA pour une meilleure description des interactions électroniques.

L'optimisation de la fonctionnelle d'échange-corrélation reste un défi en chimie quantique et en physique des matériaux, car elle conditionne la précision des calculs DFT pour des systèmes complexes.

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

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), plusieurs approches ont été développées pour approximer la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$ . Ces approximations visent à équilibrer précision et efficacité computationnelle dans la résolution des équations de Kohn-Sham.

### II.10.1 L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) suppose que le potentiel d'échange-corrélation en un point  $\mathbf{r}$  dépend uniquement de la densité électronique locale  $\rho(\mathbf{r})$ , comme dans un gaz homogène d'électrons [35] :

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

où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz homogène.

LDA est efficace pour les systèmes où la densité électronique varie peu, mais elle montre ses limites dans les cas plus complexes. Son efficacité a été démontrée dans les années 1970 par Zunger, Freeman, [36] et Moruzzi al [37]. Une version simplifiée, la méthode X $\alpha$  introduite par Slater (1951) [38], néglige la corrélation et repose sur un paramètre empirique  $\alpha$ .

### II.10.2 L'Approximation de la Densité Locale avec Spin (LSDA) :

La LSDA (Local Spin Density Approximation) est une extension de la LDA prenant en compte la polarisation de spin en considérant deux densités électroniques  $\rho^\uparrow$  et  $\rho^\downarrow$  définie par [39, 40] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] = \int \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-38})$$

Cette approche est particulièrement utile pour l'étude des systèmes magnétiques.

### II.10.3 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Pour améliorer les résultats de la LDA, notamment dans les systèmes où la densité électronique varie fortement, l'approximation du gradient généralisé (GGA) introduit une dépendance au gradient de la densité électronique  $\nabla\rho$ , permettant une meilleure prise en compte des effets non locaux :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-39})$$

Les fonctionnelles GGA développées par Perdew et al [41, 42], notamment PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof), offrent une meilleure précision dans de nombreux cas et sont largement utilisées en physique et chimie des matériaux.

### II.10.4 La Méthode mBJ (Modified Becke-Johnson) :

Dans la plupart des cas, les approximations LDA (Local Density Approximation) et GGA (Generalized Gradient Approximation) sous-estiment significativement la valeur du gap énergétique par rapport aux résultats expérimentaux, avec des écarts pouvant atteindre **50 %**. Pour pallier cette limitation, plusieurs méthodes ont été développées, dont une approche améliorée du potentiel d'échange introduite initialement par Becke et Johnson [43, 44], puis modifiée par Tran et Blaha [45]. Cette amélioration a conduit à la définition du potentiel mBJ (modifié de Becke-Johnson), également appelé potentiel TB (Tran-Blaha), qui permet d'obtenir des valeurs de gap énergétique plus proches des résultats expérimentaux. Les modifications du potentiel BJ ont été intégrées dans le code ab initio Wien2K, où elles sont implémentées de manière cohérente ou auto-cohérente. En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total et orbitales locales (FP-LAPW+lo), il devient possible de résoudre les équations de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques avec une plus grande précision.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha est défini par l'équation suivante :

$$\mathbf{v}_{\mathbf{x},\sigma}^{\text{BJ}} = \mathbf{v}_{\mathbf{x},\sigma}^{\text{BR}} + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \frac{\sqrt{\mathbf{t}_{\sigma}(\mathbf{r})}}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (\text{II-40})$$

Où  $\rho_{\sigma}$  est la densité électronique, exprimée par :

$$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II-41})$$

Et  $\mathbf{t}_{\sigma}$  représente la densité d'énergie cinétique, définie par :

$$\mathbf{t}_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla^* \Psi_{i,\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma} \quad (\text{II-42})$$

Le paramètre  $\mathbf{x}_{\sigma}$  est obtenu à partir d'une équation non linéaire donnée par :

$$\mathbf{b}_{\sigma} = \left[ \frac{\mathbf{x}_{\sigma}^3 e^{-\mathbf{x}_{\sigma}}}{8\pi\rho_{\sigma}} \right]^{1/3} \quad (\text{II-43})$$

### **Modification de Tran et Blaha : le potentiel TB-mBJ**

Afin d'améliorer encore la précision, Tran et Blaha ont introduit un paramètre  $\mathbf{c}$  permettant d'ajuster les coefficients relatifs aux deux termes du potentiel de Becke-Johnson. Le potentiel modifié TB-mBJ s'écrit ainsi :

$$\mathbf{v}_{x,\sigma}^{\text{TB-mBJ}} = \mathbf{c}\mathbf{v}_{x,\sigma}^{\text{BR}} + (3\mathbf{c} - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II-44})$$

où  $\mathbf{c}$  est défini par :

$$\mathbf{c} = \alpha + \beta \left( \frac{|\nabla_{\rho}(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} \mathbf{d}^3 \mathbf{r}' \right)^{1/2} \quad (\text{II-45})$$

Dans cette relation,  $V_{\text{cell}}$  représente le volume élémentaire, tandis que  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres indépendants, dont les valeurs optimisées selon des ajustements expérimentaux sont :  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023$  [38]

Grâce à cette approche, il est possible d'obtenir une estimation plus précise des gaps énergétiques des matériaux, tout en conservant un coût computationnel modéré. Cette méthode constitue aujourd'hui une alternative performante aux approximations classiques de la DFT (Density Functional Theory) pour des systèmes où les effets d'échange et de corrélation jouent un rôle clé.

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

La résolution des équations de Kohn-Sham repose sur le choix d'une base appropriée pour représenter les fonctions d'onde. Ces dernières sont exprimées sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales de Kohn-Sham (KS) [15]:

$$\Psi_i(\vec{\mathbf{r}}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{\mathbf{r}}) \quad (\text{II-46})$$

Où :

- $\Phi_j$  représente les fonctions de base,
- $C_{ij}$  sont les coefficients de développement.

Afin de simplifier les calculs, la résolution des équations de Kohn-Sham est effectuée aux points de symétrie de la première zone de Brillouin.

### Méthode itérative auto-cohérente

Les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière itérative à l'aide d'un cycle d'itérations auto-cohérent, illustré dans l'organigramme de la Figure (II-2).

**Initialisation :** Une densité de charge initiale est introduite pour diagonaliser l'équation

séculaire suivante:

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S})\mathbf{C}_i = \mathbf{0} \quad (\text{II-47})$$

où :

- $\mathbf{H}$  est la matrice hamiltonienne .
- $\mathbf{S}$  est la matrice de recouvrement.

**Mise à jour de la densité** : Une nouvelle densité de charge est calculée à partir des vecteurs propres obtenus lors de la diagonalisation. Elle est déterminée en effectuant une sommation sur toutes les orbitales occupées.

**Vérification de la convergence** : Si la convergence n'est pas atteinte, une mise à jour de la densité électronique est effectuée en mélangeant la densité actuelle  $\rho_{\text{in}}$  et la densité calculée  $\rho_{\text{out}}$  selon la relation

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad (\text{II-48})$$

où  $i$  est le nombre d'itérations et  $\alpha$  un paramètre de mixage ajustable.

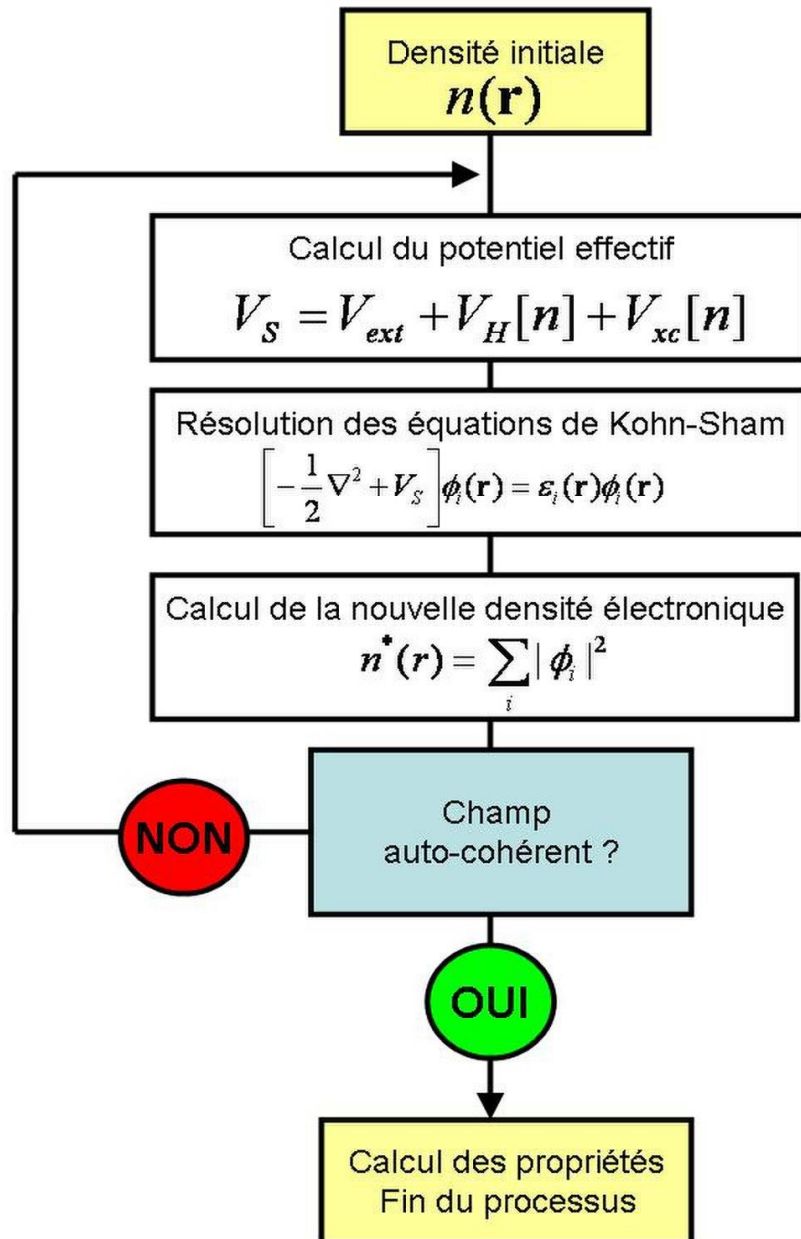


Figure II. 2: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).



## *Chapitre III*



## ***La méthode FP-LAPW***

### III. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

#### III.1. Introduction :

L'étude des propriétés des solides repose sur diverses méthodes théoriques, allant des approches classiques aux techniques de mécanique quantique. Parmi ces méthodes, celles utilisées pour le calcul des structures électroniques sont classées en trois grandes catégories :

- **Les méthodes empiriques** : fondées sur des modèles ajustés aux résultats expérimentaux, elles sont rapides mais limitées en précision.
- **Les méthodes semi-empiriques** : intégrant des paramètres issus de l'expérience tout en s'appuyant sur des principes théoriques, elles permettent une meilleure description des systèmes complexes.
- **Les méthodes ab-initio (de premier principe)** : ne nécessitant aucun paramètre expérimental, elles reposent sur la résolution des équations fondamentales de la mécanique quantique, en particulier celles issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'objectif commun de ces méthodes est de résoudre les équations de Kohn et Sham de manière auto-cohérente. Ces équations décrivent la densité électronique d'un système en introduisant des orbitales mono-électroniques effectives sous l'influence d'un potentiel électronique spécifique.

Parmi les différentes méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) s'est imposée comme l'une des techniques les plus précises. Elle fait partie des méthodes basées sur la DFT et se distingue par sa capacité à représenter fidèlement le potentiel électronique sans faire d'approximation sur sa forme. Contrairement aux méthodes pseudopotentielles, FP-LAPW traite explicitement les électrons de cœur et de valence, offrant une description rigoureuse des interactions électroniques.

Historiquement, cette approche s'inscrit dans l'évolution des méthodes d'ondes planes. La méthode des ondes planes augmentées (APW), développée par Slater, constitue la base théorique des techniques LAPW et FP-LAPW. Plus tard, Andersen a introduit une version améliorée, la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), qui a permis d'améliorer la convergence et la précision des calculs.

Avant de détailler le formalisme de la méthode FP-LAPW, il est essentiel de comprendre les fondements de la méthode APW, qui sera explorée dans la section suivante.

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

Les bases utilisées dans les méthodes de premier principe peuvent être classées en trois catégories : les bases inspirées de la physique, de la chimie, et les bases mixtes [46].

#### III.2.1 Base localisée autour d'un site atomique :

Ce type de base se distingue par son ancrage autour des atomes. Les fonctions de base utilisées sont généralement constituées d'une partie radiale (Gaussienne, orbitales de Slater, etc.) et d'une partie angulaire sous forme d'harmoniques sphériques. Cette structuration rend leur mise en équation complexe. Toutefois, ces bases offrent un accès plus direct aux propriétés des orbitales atomiques et aux interactions entre les états électroniques  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$ .

#### III.2.2 Base délocalisée :

Contrairement aux bases localisées, les bases délocalisées s'appuient sur des ondes planes, dont l'utilisation simplifie la mise en équation des problèmes quantiques. Les ondes planes sont considérées comme idéales et permettent d'améliorer la précision des calculs en augmentant leur nombre.

En nous appuyant sur le théorème de Bloch et la formalisation de Kohn et Sham, une fonction d'onde peut être exprimée comme le produit d'une onde plane et d'une fonction périodique. Lorsque cette fonction périodique est également décrite en ondes planes, la mise en équation devient plus aisée, ce qui constitue un avantage majeur de cette approche.

### III.2.3 Base mixte :

Les bases mixtes combinent les caractéristiques des bases localisées et délocalisées. Elles utilisent à la fois des fonctions centrées sur les atomes et des fonctions s'étendant entre eux, permettant ainsi une description plus flexible et précise de la fonction d'onde, aussi bien près des noyaux qu'au sein des liaisons chimiques.

La représentation du potentiel ionique dans cette approche nécessite une prise en compte différenciée des variations du potentiel :

- Une forte variation en  $1/r$  à proximité des noyaux.
- Une variation plus modérée entre les atomes, influençant la formation des liaisons chimiques.

Une base exclusivement constituée de fonctions délocalisées ne permet pas de décrire correctement la densité électronique près des noyaux. C'est pourquoi une approche couplant une base mixte et un potentiel complet est nécessaire, donnant naissance à la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave), qui offre une meilleure précision dans la modélisation des systèmes quantiques.

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

La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW : *Linearized Augmented Plane Wave*), développée par Andersen [47], constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW : *Augmented Plane Wave*) initialement introduite par Slater [48, 49]. Cette dernière est décrite en détail dans l'ouvrage de Loucks [50].

Avant de détailler son principe et son fonctionnement, il est essentiel de revenir sur les fondements de la méthode APW, dont elle constitue une évolution.

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

En 1937, Slater introduit la méthode des ondes planes augmentées (APW) dans ses travaux [51, 52]. Il postule que, près du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde ressemblent à ceux d'un atome isolé.

La méthode APW repose sur l'approximation Muffin-Tin, qui modélise le potentiel cristallin sous la forme d'un potentiel "Muffin-Tin" [53]. Ce potentiel est fortement variable mais reste presque sphérique autour des noyaux atomiques. À l'inverse, dans la région interstitielle, les électrons sont supposés quasi-libres, ce qui justifie leur description par des ondes planes.

Dans la méthode LAPW, il est impératif d'assurer la continuité du potentiel à la surface des sphères MT. L'expression du potentiel atomique est donnée par :

$$V(\mathbf{r}) \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_K(\mathbf{r}) e^{iK\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

C'est cette prise en compte du potentiel total qui donne son nom à la méthode FP-LAPW (*Full-Potential LAPW*).

Ainsi, la cellule unitaire est divisée en deux régions distinctes (voir figure III-3) :

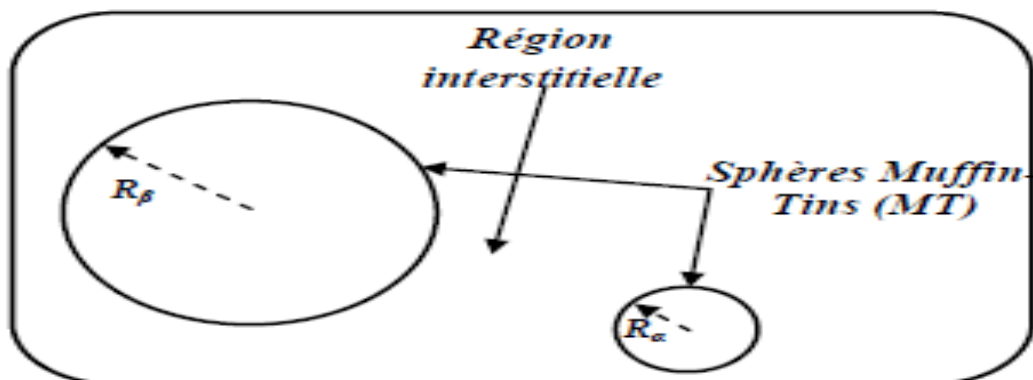


Figure III. 1: Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères  $\alpha$  et  $\beta$  de rayons muffin-tin  $R_\alpha$  et  $R_\beta$ , respectivement.

1. **Les sphères Muffin-Tin (MT) [19]** : centrées sur chaque atome  $\alpha$  et de rayon  $R_\alpha$ , elles ne se chevauchent pas.
  2. **La région interstitielle** : espace résiduel entre les sphères, où le potentiel est lisse ou varie très lentement.
- Les deux régions nécessitent des bases différentes pour représenter les fonctions d'onde :
- **À l'intérieur des sphères MT** : fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques.
  - **Dans la région interstitielle** : ondes planes.

Les fonctions d'onde s'écrivent alors sous la forme :

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

où :

- $\boldsymbol{\varphi}(\vec{\mathbf{r}})$ : La fonction d'onde.
- $\Omega$ : Le volume de la cellule unitaire de simulation.
- $\mathbf{U}_l^\alpha(\mathbf{r}, E_l)$ : La fonction radiale.
- $\mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r})$ : L'harmonique sphérique.
- $\mathbf{A}_{lm}$  et  $\mathbf{C}_{\mathbf{G}}$  : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.
- $\vec{\mathbf{K}}$  : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB).
- $\vec{\mathbf{G}}$  : Le vecteur de réseau réciproque.
- $r$  : Les positions à l'intérieur des sphères  $\alpha$  et  $\beta$ .
- $R_\alpha$  et  $R_\beta$  : Les sphères Muffin tin  $\alpha$  et  $\beta$ .

Dans les sphères **MT** ( $r < R_\alpha$ ), le potentiel est sphérique, et les fonctions d'onde sont des solutions radiales de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \mathbf{U}_l(r) = \mathbf{0} \quad (\text{III-3})$$

$V(r)$  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[54] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_1 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (\text{III-4})$$

L'approximation Muffin-Tin fonctionne très bien pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais son efficacité diminue lorsque la symétrie du matériau est plus faible.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\Psi(\mathbf{r})$  à la surface des sphères MT, les coefficients  $A_{l,m}$  doivent être reliés aux coefficients  $C_G$  des ondes planes. Après calcul, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + \mathbf{g}|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + \mathbf{G}) \quad (\text{III-5})$$

L'une des principales limitations de la méthode APW provient de la présence de  $U(\mathbf{R})$  dans le dénominateur de l'équation. Si  $U(\mathbf{R})=0$  pour certaines valeurs de  $E_l$ , cela peut entraîner une séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes, rendant la méthode instable.

Pour remédier à ce problème, plusieurs améliorations ont été proposées, notamment par Koelling [55] et Andersen [54]. La méthode FP-LAPW (*Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave*) est une extension qui remplace la fonction radiale  $U(r)$  par une combinaison linéaire de  $U(\mathbf{r})$  et de sa dérivée par rapport à l'énergie. Cette modification permet d'améliorer considérablement la précision et la stabilité numérique des calculs de structure électronique.

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

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) est l'une des approches les plus précises pour le calcul des propriétés électroniques des solides cristallins. Comme évoqué précédemment, elle repose sur une description du potentiel de type Muffin-Tin et constitue une amélioration directe de la méthode APW, initialement introduite par Slater et ensuite perfectionnée par Andersen développée par Andersen [54, 56], Koelling et Arbman Koelling et Arbman [55], sur la base des idées de Marcus.

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères Muffin-Tin

(MT) sont construites comme une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r})Y_{lm}$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U'_l(\mathbf{r})Y_{lm}$ . Les fonctions  $U_l(\mathbf{r})$  sont identiques à celles de la méthode APW, tandis que leurs dérivées  $U'_l(\mathbf{r})$  doivent satisfaire l'équation différentielle suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r\dot{U}_l(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{III-6})$$

Cette formulation garantit la continuité des fonctions d'onde à la frontière des sphères MT avec les ondes planes présentes dans la région interstitielle.

Les fonctions d'onde ainsi définies forment les fonctions de base de la méthode LAPW, considérées comme plus adaptées, notamment à l'intérieur des sphères, que celles utilisées dans la méthode APW [57]. Dans la région interstitielle, seules des ondes planes sont utilisées, comme dans l'approche APW.

L'une des contributions majeures de la méthode LAPW réside dans la linéarisation des fonctions radiales autour d'un paramètre d'énergie  $E_l$ , selon une expansion en série de Taylor [56]:

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

Ou :

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

Cette méthode permet, en général, de couvrir une large fenêtre énergétique avec un seul paramètre  $E_l$ , ce qui constitue une simplification importante par rapport à la méthode APW.

Un avantage clé de LAPW est que même si la fonction  $U_l$  s'annule à la surface de la sphère, sa dérivée  $U'_l$  est généralement non nulle, ce qui évite les problèmes de discontinuité à l'interface entre les sphères MT et la région interstitielle.

Une généralisation de cette approche a été proposée par Takeda et Kübler [58], qui consiste à utiliser  $N$  fonctions radiales ainsi que leurs  $N-1$  dérivées, chacune associée à son propre paramètre d'énergie  $E_{li}$ . Cette version permet de réduire significativement les erreurs liées à la linéarisation. Dans la version standard de la méthode FP-LAPW, on utilise  $N=2$  avec des paramètres  $E_{l1}$  et  $E_{l2}$  proches. Lorsque  $N>2$ , la précision peut encore être améliorée, au prix d'un temps de calcul plus élevé.

### III.3.3 Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ):

Les fonctions radiales  $U_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  et leurs dérivées  $U'_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  sont, en principe, orthogonales à tous les états de cœur strictement confinés à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT). Cependant, cette orthogonalité n'est assurée que si aucun état de cœur de même moment angulaire  $l$  n'existe. Dans le cas contraire, une confusion peut apparaître entre les états de semi-cœur et les états de valence.

Ce problème, ignoré dans la méthode APW, devient critique dans le cadre de la méthode FP-LAPW, où la non-orthogonalité de certains états de cœur impose un choix précis du paramètre de linéarisation  $E_l$ . En effet, une mauvaise sélection de ce paramètre peut fausser les résultats, rendant les calculs imprécis ou inexploitable. Ainsi, l'ajustement de  $E_l$  est parfois indispensable pour garantir la fiabilité du calcul.

La solution la plus adaptée consiste à utiliser un développement en orbitales locales, permettant une meilleure distinction entre les contributions des différents types d'états électroniques. Toutefois, cette option n'est pas toujours disponible dans tous les logiciels de calcul.

À défaut, une alternative consiste à choisir un rayon de sphère MT aussi large que possible, ce qui permet d'améliorer la séparation entre les états électroniques. Il est également recommandé que chaque  $E_l$  soit défini indépendamment des autres, car les bandes d'énergie sont souvent associées à des orbitales différentes.

Pour atteindre une précision optimale dans les calculs de structure électronique, il est crucial que  $E_l$  soit choisi au plus proche de l'énergie de la bande associée, notamment lorsque cette bande correspond au même moment angulaire  $l$ .

### III.3.4 Détermination des fonctions de base:

La méthode FP-LAPW utilise des ondes planes dans la région interstitielle et des fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT. Pour assurer la continuité à la

surface des sphères, les fonctions et leurs dérivées doivent s'ajuster parfaitement. La détermination des fonctions de base repose donc sur deux éléments essentiels :

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

On distingue deux types de fonctions radiales : non relativistes et relativistes, choisies selon la nature des éléments étudiés.

### III.3.5 Les fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(r)$  sont les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel sphérique, à une énergie de linéarisation  $E_l$ , notamment lorsque  $l=0$ . L'application de la condition aux limites, telle que  $rU_l(r)=0$ , est indispensable. Le potentiel  $V(r)$  représente ici la partie radiale du potentiel à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT).

La dérivée de  $U_l(r)$  par rapport à l'énergie  $E_l$  obéit à l'équation différentielle suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{(III-8)}$$

À l'intérieur des sphères MT, les fonctions doivent être normalisées selon :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad \text{(III-9)}$$

De plus, l'orthogonalité entre  $U_l(r)$  et sa dérivée  $U'_l(r)$  est imposée par la relation :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad \text{(III-10)}$$

La fonction  $U'_l(r)$  est également normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad \text{(III-11)}$$

Dans la méthode FP-LAPW, cette normalisation peut être équivalente à la condition suivante,

appliquée à la frontière de la sphère :

$$\mathbf{R}_\alpha^2 [\mathbf{U}'_1(\mathbf{R}_\alpha) \dot{\mathbf{U}}_1(\mathbf{R}_\alpha) - \mathbf{U}_1(\mathbf{R}_\alpha) \dot{\mathbf{U}}'_1(\mathbf{R}_\alpha)] = \mathbf{1} \quad (\text{III-12})$$

Avec :

$$\mathbf{U}'_1(\mathbf{E}, \mathbf{r}) \equiv \left( \frac{\partial \mathbf{U}_1(\mathbf{E}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right) \quad (\text{III-13})$$

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

La fonction  $U_l(r)$  peut être développée autour de l'énergie  $E$  à l'aide d'un développement de Taylor :

$$(\mathbf{E} + \boldsymbol{\delta}) = \mathbf{U}_{(\mathbf{E})} + \boldsymbol{\delta} \mathbf{U}_{(\mathbf{E})} + \dots \quad (\text{III-15})$$

La norme de la dérivée  $U'_l$ , notée  $\|U'_l\|$ , donne une indication de la sensibilité de la fonction à l'énergie. Selon Andersen, l'erreur due à la linéarisation reste acceptable si :

$$\|\dot{\mathbf{U}}_1\| |\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}| \leq \mathbf{1} \quad (\text{III-16})$$

Lorsque cette condition n'est pas respectée, plusieurs alternatives peuvent être envisagées pour améliorer la précision :

- Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres distinctes, chacune étant associée à une énergie de linéarisation  $E_l$  appropriée.
- Utiliser un développement en orbitales locales, appelé aussi méthode quadratique.
- Réduire le rayon de la sphère MT, ce qui diminue la norme de  $U'_l(r)$  et améliore la stabilité numérique.

### III.3.5.1 Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ :

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont calculés pour chaque onde plane et pour chaque atome. Leur détermination repose sur deux éléments essentiels :

- La décomposition en moment angulaire des ondes planes, ainsi que la valeur de leur dérivée radiale ;
- La valeur des fonctions  $U_l$  et  $U'_l$ , ainsi que leurs dérivées radiales, évaluées à la

frontière des sphères muffin-tin (i.e. à  $r=R_\alpha$ ).

Dans la région interstitielle, les fonctions de base sont exprimées comme des ondes planes :

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{III-17})$$

Dans la région sphérique (sphère muffin-tin), elles prennent la forme :

$$\phi(\mathbf{k}_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{III-18})$$

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde à la surface des sphères MT, on utilise le développement de Rayleigh :

$$\phi(\mathbf{k}_n, \mathbf{R}_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} j_l(\mathbf{K}_n, \mathbf{R}_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K}_n) Y_{lm}(\mathbf{R}_\alpha) \quad (\text{III-19})$$

À partir de cette condition de continuité angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 j_l^* Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot a_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-20})$$

Le coefficient  $a_l(k_n)$  s'écrit alors :

$$a_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}(\frac{d}{dr}) j_l(k_n R_\alpha) - U_l(\frac{d}{dr}) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{III-21})$$

De manière analogue, le coefficient  $B_{lm}$  est donné par :

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 j_l^* Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot b_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-22})$$

Avec :

$$a_l(\mathbf{k}_n) = \frac{(dU_l/dr) j_l(k_n R_\alpha) - U_l(\frac{d}{dr}) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr) \dot{U}_l - U_l (d\dot{U}_l/dr)]} \quad (\text{III-23})$$

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 j_l^* Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) \cdot a_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{III-24})$$

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

### *III.3.5.2 Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW:*

Les principaux avantages de la méthode LAPW peuvent être résumés comme suit :

- **Calcul unique des énergies de bande** : Alors que la méthode APW nécessite un ajustement de l'énergie pour chaque bande, la méthode LAPW permet d'obtenir l'ensemble des énergies de bande avec précision par une seule opération de diagonalisation.
- **Efficacité et rapidité** : Grâce à la linéarisation, la méthode LAPW réduit considérablement le temps de calcul et assure une convergence plus rapide que la méthode APW.
- **Souplesse variationnelle** : Contrairement à l'APW, où l'énergie est un paramètre figé, les fonctions de base de la LAPW sont plus flexibles à l'intérieur des sphères de Muffin-Tin. Cela permet une approche variationnelle plus rigoureuse et plus précise.
- **Continuité des fonctions d'onde** : La LAPW surmonte les problèmes d'asymptote à la frontière des sphères en introduisant la dérivée des fonctions radiales. Cela garantit une continuité parfaite des fonctions d'onde entre les régions sphériques et interstitielles, assurant ainsi un meilleur couplage entre les ondes planes et les orbitales locales.

### **III.3.6 Développement en orbitales locales:**

La méthode LAPW permet de calculer les énergies de bande avec précision en développant les fonctions d'onde autour d'une énergie de linéarisation  $E_l$ . Dans la plupart des matériaux, il est généralement suffisant de fixer  $E_l$  à proximité du centre de la bande concernée. Cependant, cette approche peut s'avérer inadaptée pour certains systèmes, notamment ceux contenant des orbitales  $4f$  [59, 60] ou les métaux de transition [61, 62], pour lesquels une seule valeur de  $E_l$  ne permet pas de décrire correctement toutes les bandes électroniques.

Pour surmonter cette difficulté, deux approches sont envisageables :

- L'utilisation de plusieurs fenêtres d'énergie centrées sur différentes valeurs de  $E_l$ , ou

- Le recours à un développement en orbitales locales, qui permet d'enrichir la base LAPW de manière ciblée, sans augmenter significativement la complexité du calcul.

Cette dernière option s'avère particulièrement efficace pour traiter les états fortement localisés, en améliorant la précision des calculs tout en préservant une bonne efficacité numérique.

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

Dans la méthode LAPW, les états électroniques sont généralement classés en trois catégories selon leur localisation et leur rôle dans les liaisons chimiques :

- Les états de valence, situés principalement à l'extérieur de la sphère muffin-tin, participent activement aux liaisons chimiques.
- Les états de cœur sont entièrement confinés à l'intérieur de la sphère muffin-tin et ne jouent pas de rôle direct dans les interactions chimiques.
- Les états semi-cœur, quant à eux, occupent une position intermédiaire : bien qu'ils soient majoritairement localisés dans la sphère, ils peuvent contribuer faiblement aux liaisons, souvent à la suite d'hybridations électroniques.

La méthode FP-LAPW (Full-Potential LAPW) permet généralement d'obtenir une bonne précision dans le calcul des bandes d'énergie, en particulier autour des énergies de linéarisation  $E_l$ . Pour la plupart des matériaux, il est suffisant de choisir ces énergies proches du centre des bandes concernées.

Cependant, pour améliorer la précision, notamment lorsqu'il est nécessaire de traiter simultanément les états de valence et les états de semi-cœur dans une même plage d'énergie, des orbitales locales (LO) sont introduites dans la base LAPW [61].

Ces orbitales locales sont définies uniquement à l'intérieur de la sphère atomique  $S_\alpha$  et sont construites comme une combinaison linéaire de deux fonctions radiales évaluées à des énergies différentes, ainsi que de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une d'elles :

$$\Phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} \mathbf{0}, & r \notin S_{\alpha} \\ \left[ \begin{array}{l} A_{lm}^{\alpha',LO} \mathbf{U}_1^{\alpha'}(\mathbf{r}') \\ + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{\mathbf{U}}_1^{\alpha'}(\mathbf{r}', \mathbf{E}_{1,l}^{\alpha'}) \\ + C_{lm}^{\alpha',LO} \mathbf{U}_1^{\alpha'}(\mathbf{r}', \mathbf{E}_{2,l}^{\alpha'}) \end{array} \right] \mathbf{Y}_m^l(\mathbf{r}') , & \mathbf{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III -26})$$

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

Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha',LO}, B_{lm}^{\alpha',LO}, C_{lm}^{\alpha',LO}$  sont déterminés de manière à garantir :

- La normalisation de la fonction .
- L'annulation de la pente (dérivée radiale) à la frontière de la sphère muffin tin, assurant ainsi une continuité optimale .

L'ajout de ces orbitales locales enrichit la base LAPW, ce qui augmente légèrement la taille du système à résoudre et donc le temps de calcul. Cependant, cela permet d'obtenir une meilleure précision, notamment pour les états de semi-cœur, qui sont souvent mal décrits dans une base standard.

### III.3.6.2 La méthode APW+lo:

La méthode APW (Augmented Plane Wave) souffre d'une limitation importante liée à la dépendance énergétique de ses fonctions de base. Bien que la méthode LAPW+LO permette de corriger ce problème, elle le fait au prix d'une augmentation de la taille de la base, ce qui entraîne un coût computationnel plus élevé.

Pour pallier ces inconvénients, Sjöstedt et al. [63] ont proposé la méthode APW+lo, qui combine les avantages des approches APW et LAPW+LO. Cette méthode permet de construire une base indépendante de l'énergie, tout en maintenant une taille comparable à celle de la base APW. Elle constitue ainsi une amélioration significative en termes d'efficacité et de précision.

Dans cette approche, la base APW+lo est constituée de deux types de fonctions d'onde :

#### 1. Les ondes planes augmentées (APW)

Ces fonctions sont construites à partir d'un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées. Elles s'écrivent

comme suit :

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

Ce type de base, bien que compact, ne permet pas toujours de décrire avec précision les fonctions propres du système. Pour remédier à cette limite, des orbitales locales (lo) sont introduites.

### 2. Les orbitales locales (lo)

Ces fonctions, propres à la méthode APW+lo (et différentes de celles de LAPW+LO), offrent une flexibilité variationnelle accrue. Leur forme est donnée par :

$$\boldsymbol{\varphi}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} \mathbf{e}^{i(\vec{\mathbf{K}}+\vec{\mathbf{G}})\vec{r}}, & r \in I \\ [\mathbf{A}_{lm}^{\alpha,lo} \mathbf{u}_l(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{lm}^{\alpha,lo} \dot{\mathbf{u}}_l(\mathbf{r})] \mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}), & \mathbf{r} \in \mathbf{S}_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III -28})$$

Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha,lo}$  et  $B_{lm}^{\alpha,lo}$  sont choisis de manière à :

- Normaliser la fonction,
- S'assurer que l'orbital s'annule à la frontière de la sphère atomique  $S_{\alpha}$ , garantissant ainsi la continuité et la cohérence de la solution.

Il est également possible d'associer dans un même calcul des bases LAPW et APW+lo selon les atomes considérés, comme l'ont montré Madsen et al. dans leurs travaux sur l'optimisation de la linéarisation de la méthode APW.

## III.4 Le code WIEN2k:

Une implémentation réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme Wien2k, un code développé par Blaha, Schwartz et Luiz [64]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [55, 65], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [66], les oxydes non ferromagnétiques [66] et même les molécules [67].

Le code Wien2k est constitué en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III.2).

### III.4.1 – Étapes principales d'utilisation du code WIEN2k :

Dans le cadre de cette étude, les calculs ont été réalisés en utilisant la méthode FP-LAPW+lo, implémentée dans le code WIEN2k [68]. Le processus de simulation se divise en trois grandes étapes :

#### III.4.1.1 – Initialisation :

L'étape d'initialisation consiste à définir les paramètres structurels du matériau ainsi que les conditions de calcul. Elle est assurée par plusieurs sous-programmes automatisés :

**NN** : est un programme qui énumère les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer la valeur du rayon atomique de la sphère.

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

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

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

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

### *III.4.1.2 - Calcul auto-cohérent (SCF) :*

Cette étape vise à obtenir la densité électronique de l'état fondamental ainsi que les énergies associées, en atteignant un critère de convergence précis (sur l'énergie totale, la densité de charge ou les forces). Elle repose sur les modules suivants :

[LAPW0](#) : Génère le potentiel pour la densité.

[LAPW1](#) : Calcul les valeurs et les vecteurs propres.

[LAPW2](#) : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

[LCORE](#) : Calcul les états du cœur et les densités.

[MIXER](#) : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

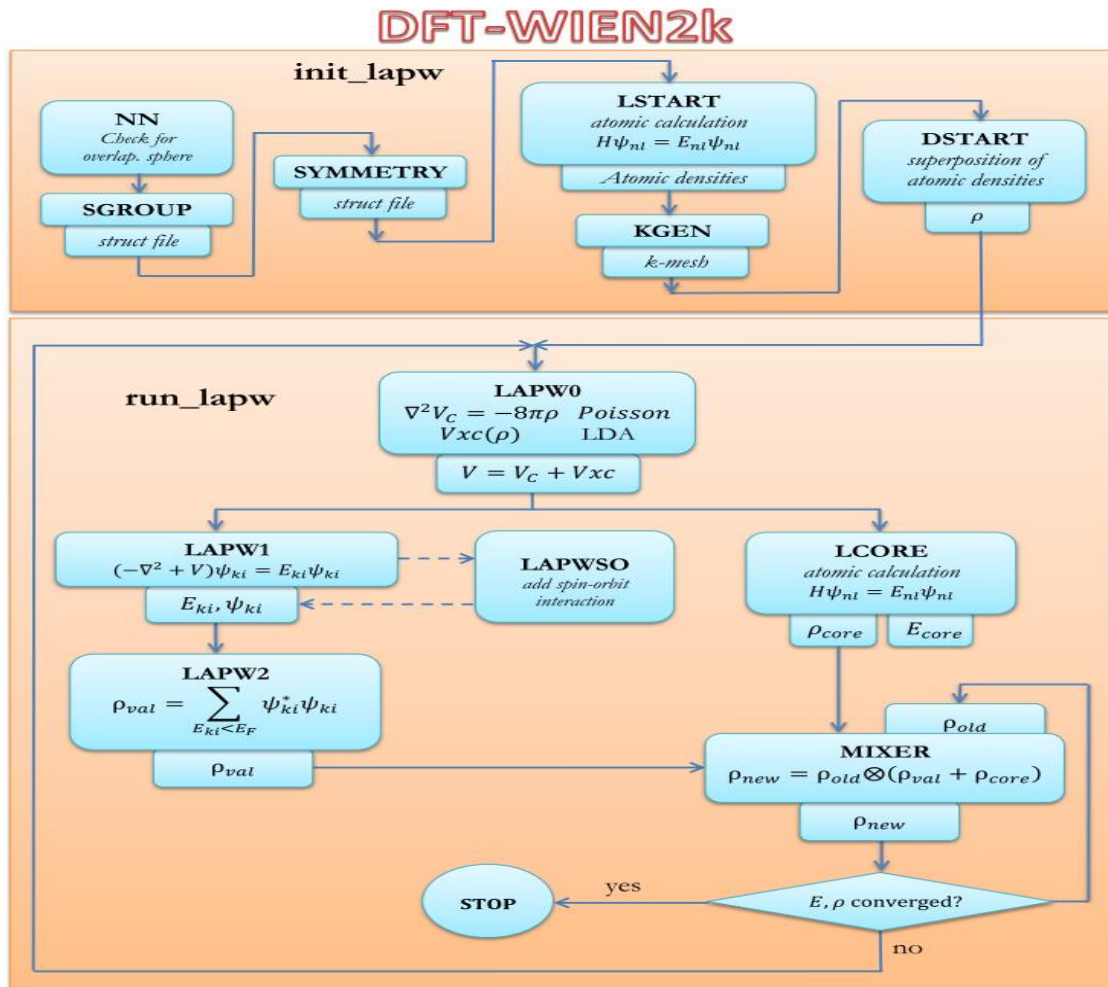


Figure III. 2: Schéma du code WIEN2k.

### III.4.1.3 - Analyse des propriétés électroniques :

Après convergence du cycle SCF, différentes propriétés électroniques peuvent être extraites :

**Le programme SPAGHETTI** : Permet de tracer la structure de bande à partir des valeurs propres obtenues dans lapw1.

**Le programme TETRA** : Sert au calcul de la densité d'états totale (DOS) et de la densité d'états locale (LDOS).

**Le programme OPTIMISE** : Évalue l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume, permettant de déterminer les paramètres d'équilibre structuraux du matériau.

---

# *Chapitre IV*



*Résultats et discussions*



## IV. Résultats et discussions :

### IV. 1. Introduction :

Les composés contenant des terres rares suscitent un intérêt croissant grâce à leurs propriétés physiques exceptionnelles, particulièrement dans les domaines tels que la spintronique, l'optoélectronique et les matériaux à valence mixte. Le samarium (Sm), un élément de la série des lanthanides, possède un comportement électronique unique, capable de se présenter sous les états d'oxydation  $\text{Sm}^{2+}$  ou  $\text{Sm}^{3+}$ , ainsi qu'un état de valence intermédiaire dans certains composés. Ces caractéristiques font des composés  $\text{SmX}$  (où  $X = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) des objets de grande intérêt pour l'étude des corrélations électroniques, du couplage spin-orbite et des transitions de phase électroniques et magnétiques. La série  $\text{SmX}$ , avec  $X$  faisant partie du groupe V du tableau périodique, offre une perspective intéressante pour examiner systématiquement l'influence de la nature de l'anion sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Des études précédentes ont révélé dans des systèmes similaires des transitions entre des états isolants et semi-métalliques, des changements de valence et même des comportements topologiques non triviaux dans certains cas. Dans cette recherche, nous avons recours à la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) pour réaliser les calculs de structure électronique, magnétique et structurale.

L'approximation GGA-PBEsol de Perdew et Wang [41] a été employée pour le potentiel d'échange-corrélation, en raison de sa meilleure précision dans la prédiction des paramètres de réseau. Pour une description plus fiable des propriétés électroniques, nous avons également utilisé l'approximation mBJ-GGA-PBEsol, combinant le potentiel d'échange TB-mBJ avec le potentiel de corrélation GGA-PBE [43, 45].

Ce chapitre est structuré comme suit : Tout d'abord, nous présentons les paramètres de calcul et les résultats concernant les propriétés structurales des composés  $\text{SmX}$ , notamment les structures NaCl et CsCl, ainsi que la pression de transition entre ces phases. Ensuite, nous examinons les propriétés magnétiques des composés  $\text{SmX}$  dans la structure NaCl afin d'identifier leur comportement fondamental sur le plan magnétique (ferromagnétique, antiferromagnétique, etc.). Enfin, nous analysons les propriétés électroniques, telles que les bandes d'énergie, à partir des résultats obtenus avec les approximations GGA et mBJ-GGA,

en mettant en lumière l'influence de l'anion X sur le caractère métallique ou semi-conducteur des composés.

## IV.2. Détails de calcul:

Dans cette étude, les calculs ont été effectués à l'aide du code WIEN2k, reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilisant la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave). Cette approche figure parmi les techniques les plus précises pour évaluer les propriétés électroniques des solides. La méthode FP-LAPW prend en compte un potentiel total sans recourir à une approximation de forme, offrant ainsi une description fidèle et précise de la densité électronique et des propriétés magnétiques. Cela s'avère particulièrement pertinent pour les systèmes complexes comprenant des éléments à électrons  $f$ , tels que le samarium (Sm). Le principal objectif de cette étude est d'examiner les états magnétiques et les propriétés électroniques des composés SmX, où X correspond à N, P, As, Sb ou Bi.

Un test de convergence numérique a été effectué pour optimiser les principaux paramètres de calcul. Les valeurs retenues, listées dans le Tableau IV.1, ont été choisies de manière à garantir un bon compromis entre précision et temps de calcul.

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

	L'approximation	$R_{MT} * K_{max}$	$I_{max}$	$R_{MT}Sm$	$R_{MT}X$	$G_{max}$
<b>SmN</b>	<b>GGA</b>	9	10	2.4	1.8	24
<b>SmP</b>	<b>GGA</b>	9	10	2.4	1.8	24
<b>SmAs</b>	<b>GGA</b>	9	10	2.4	1.8	24
<b>SmSb</b>	<b>GGA</b>	9	10	2.4	2.2	24
<b>SmBi</b>	<b>GGA</b>	9	10	2.4	2.5	24

## IV.3. Propriétés structurales et état magnétique :

La caractérisation des propriétés structurales à l'état fondamental est une étape clé dans l'étude des matériaux. Elle permet de déterminer des grandeurs physiques fondamentales telles que le paramètre de maille, le module de compressibilité B, ainsi que sa dérivée première B' par rapport à la pression. Ces paramètres offrent une compréhension approfondie

de la stabilité mécanique des composés et de leur réponse aux variations de volume.

Dans ce travail, les énergies totales ont été calculées pour différentes valeurs du paramètre de réseau de chaque composé  $SmX$  ( $X = N, P, As, Sb, Bi$ ). À partir de ces résultats, des courbes énergie-volume  $E(V)$  ont été construites. Les paramètres structuraux d'équilibre ont ensuite été extraits en ajustant ces courbes à l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) [69], une expression empirique couramment utilisée pour décrire le comportement des solides sous compression.

L'équation d'état utilisée est la suivante :

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

où :

- $E_0$  est l'énergie à l'équilibre,
- $V_0$  est le volume à l'équilibre,
- $B$  est le module de compressibilité,
- $B'$  est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

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

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

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

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

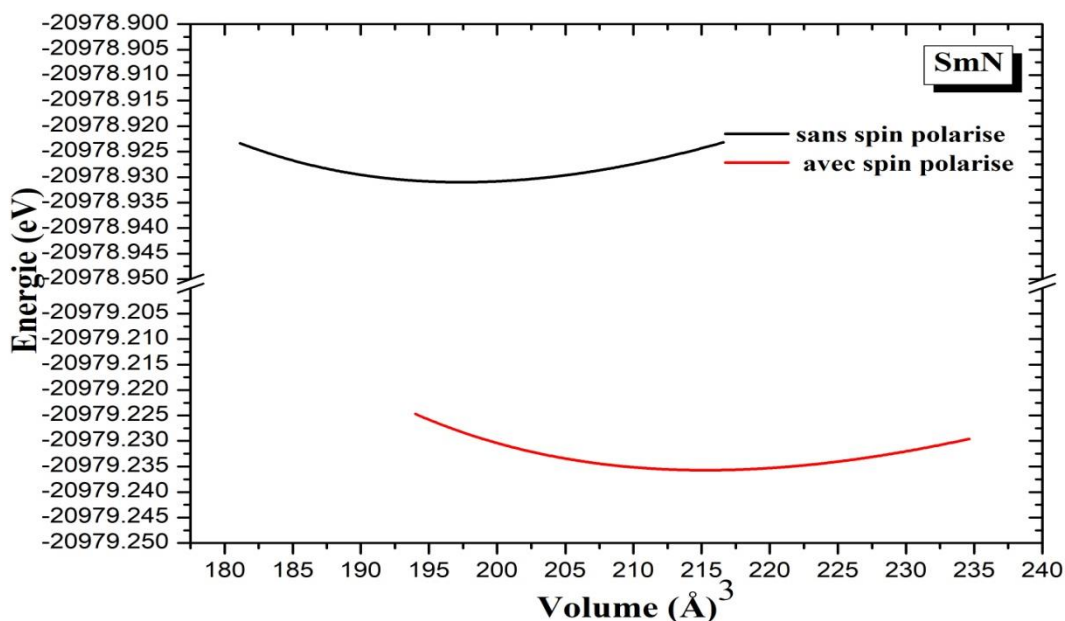
La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

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

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

Le but de cette partie du travail est d'étudier théoriquement la stabilité relative des phases magnétiques et non magnétiques dans une série de composés binaires de samarium (Sm) avec des éléments du groupe V (N, P, As, Sb et Bi). En comparant l'énergie totale du système calculée avec et sans la prise en compte de la polarisation des spins électroniques, on cherche à déterminer si l'état fondamental de ces matériaux favorise un ordre magnétique ou non. Cette étude permet de prédire les propriétés magnétiques intrinsèques de ces composés.

Et les résultats sont dessinés dans les figures (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4, et IV.5).



**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 SmN dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).

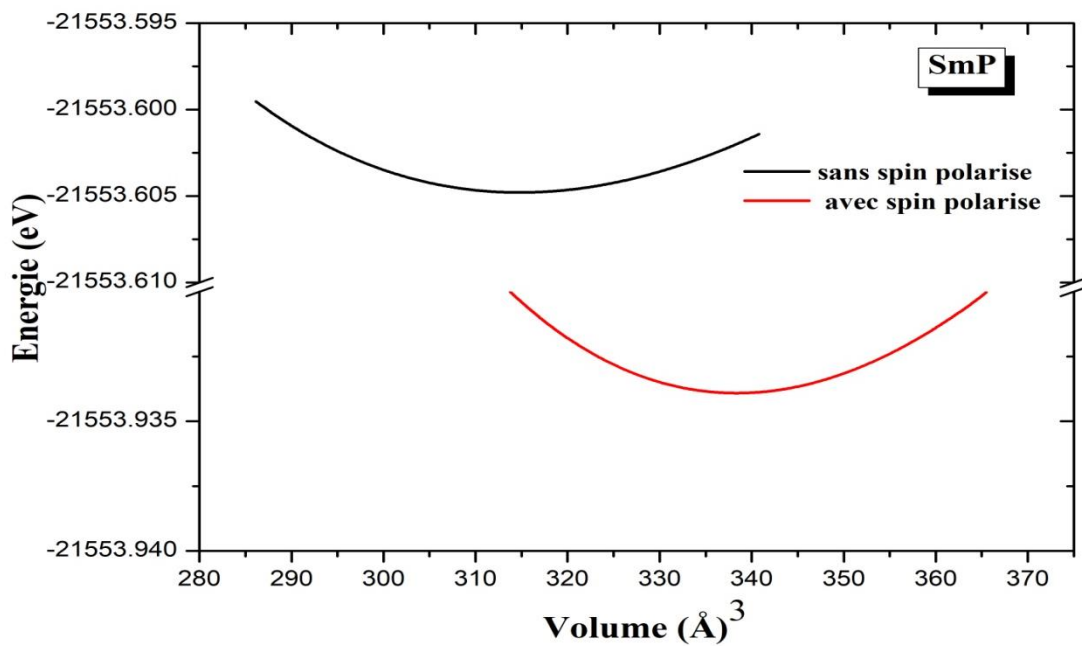


Figure IV. 2: Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de SmP dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).

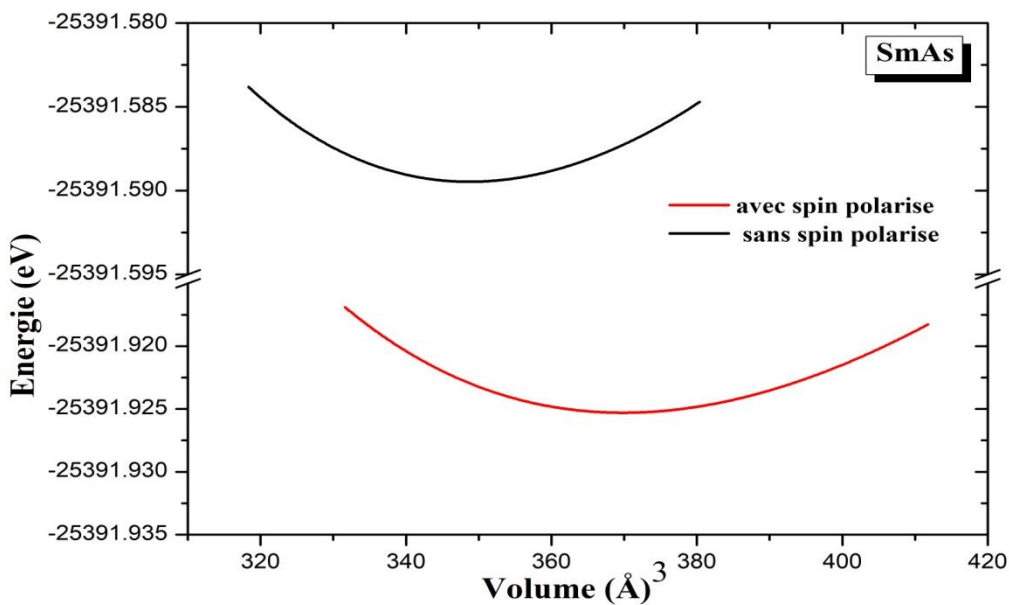
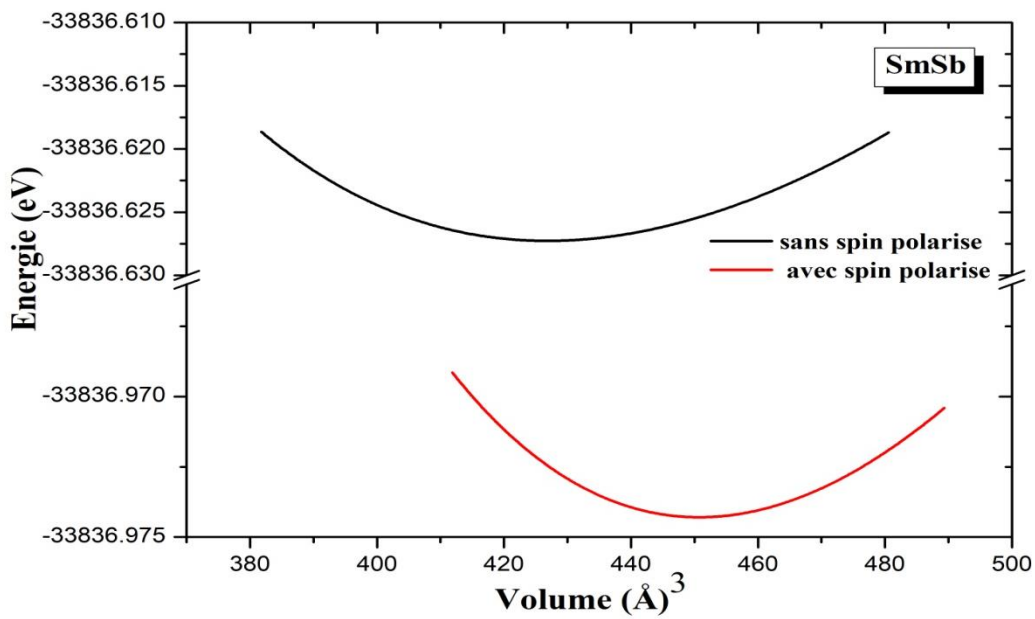
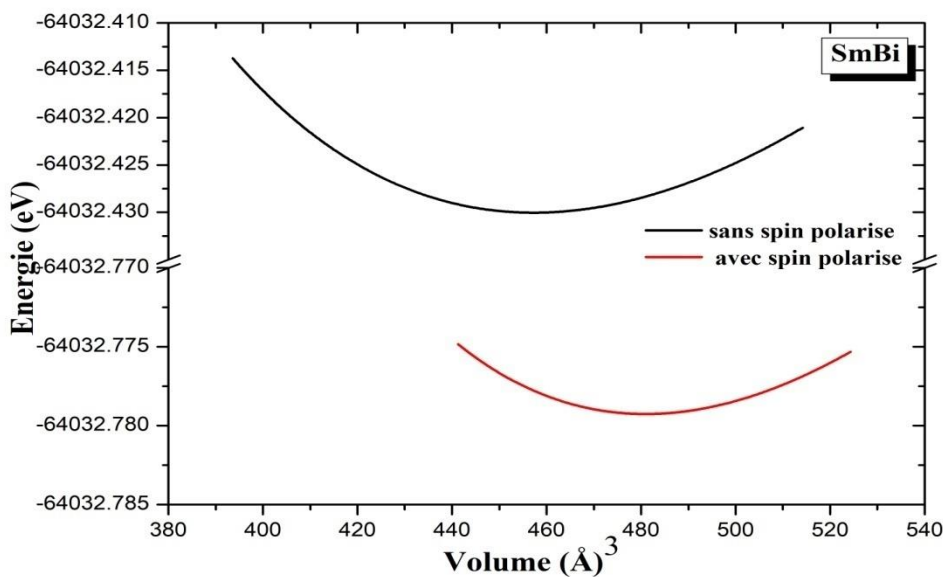


Figure IV. 3: Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (sans spin polarisé), et magnétiques (avec spin polarisé) de SmAs dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).



**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 SmSb 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 SmBi dans la phase NaCl et en utilisant l'approximation (GGA).

L'analyse des courbes (IV.1, IV.2, IV.3, IV.4 et IV.5) pour SmN, SmP, SmAs, SmSb et SmBi respectivement conduit aux résultats finaux suivants :

- Stabilité Magnétique : Pour tous les composés étudiés, l'énergie minimale calculée en considérant la polarisation des spins (phase magnétique) est significativement plus basse que l'énergie minimale calculée sans polarisation des spins (phase non magnétique).
- Conclusion sur la Stabilité : Cela indique que la phase magnétique est plus stable que la phase non magnétique pour SmN, SmP, SmAs, SmSb et SmBi. Ces composés devraient donc présenter un ordre magnétique dans leur état fondamental, ce qui va être vérifié dans la partie propriété magnétique.

En conclusion, cette partie du travail suggère fortement que les composés SmN, SmP, SmAs, SmSb et SmBi sont des matériaux à caractère magnétique dans leur état fondamental, et la prise en compte de la polarisation de spin est essentielle pour décrire correctement leurs propriétés énergétiques et structurales.

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

	SmN	SmP	SmAs	SmSb	SmBi
$\Delta E_{FM,AFM}$ (eV)	-0.304	-0.329	-0.335	-0.347	-0.349

Les composés SmX (X = N, P, As, Sb, Bi) présentent tous une configuration ferromagnétique (FM) plus stable que la configuration antiferromagnétique (AFM), avec une stabilisation FM croissante de SmN (-0,304 eV) à SmBi (-0,349 eV), indiquant que les anions plus lourds renforcent les interactions magnétiques FM.

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

Nous avons étudié la stabilité de phase des composés SmN, SmP, SmAs, SmSb et SmBi en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux structures cristallines type NaCl et type CsCl, en utilisant l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation).

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (IV.6), (IV.7), (IV.8), (IV.9) et (IV.10) respectivement.

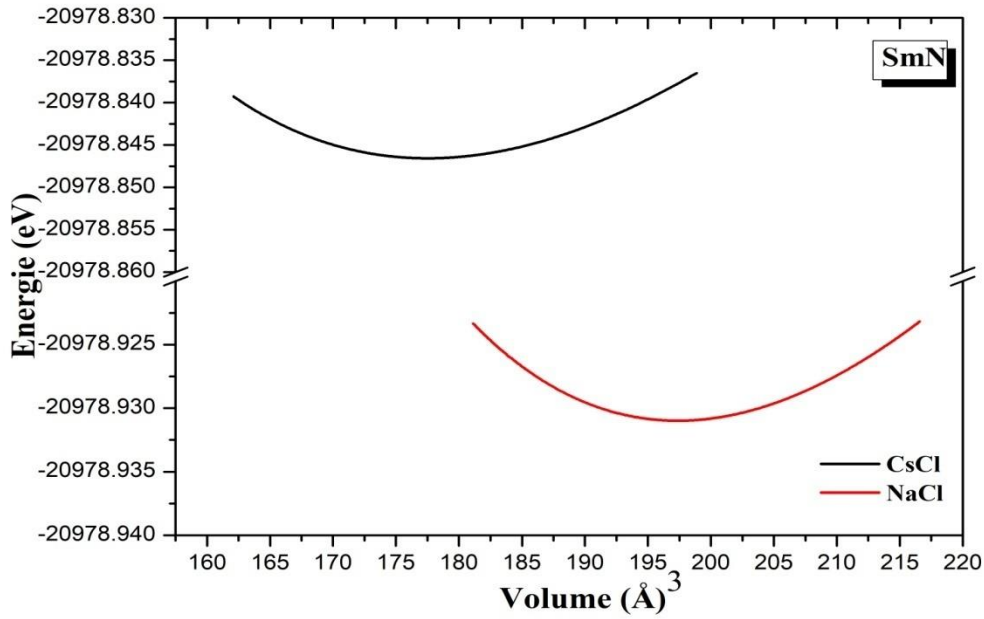


Figure IV. 6: La variation de l'énergie en fonction de volume du SmN dans la structures NaCl et CsCl en Utilisant l'approximation (GGA).

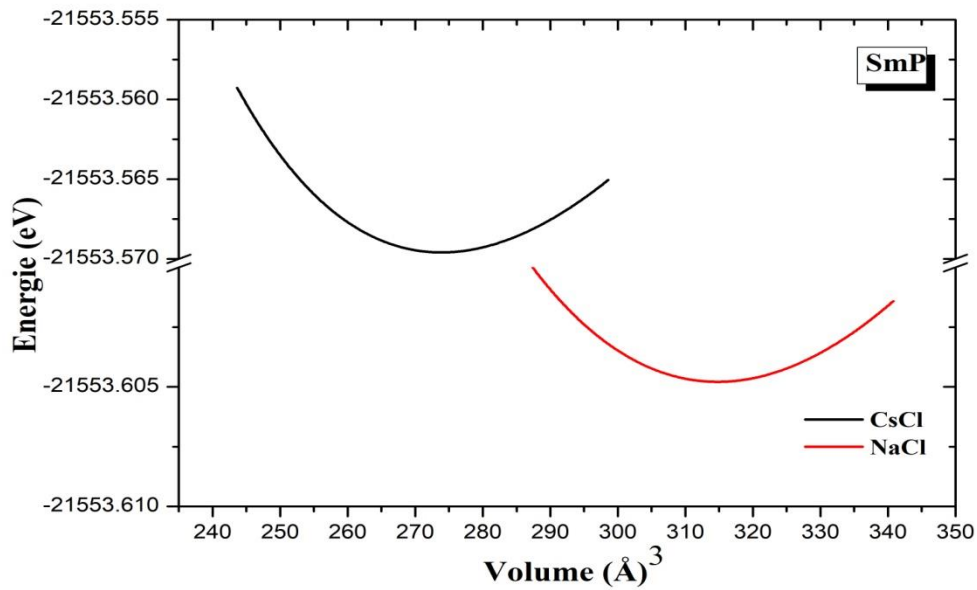


Figure IV. 7: La variation de l'énergie en fonction de volume du SmP dans la structures NaCl et CsCl en Utilisant l'approximation (GGA).

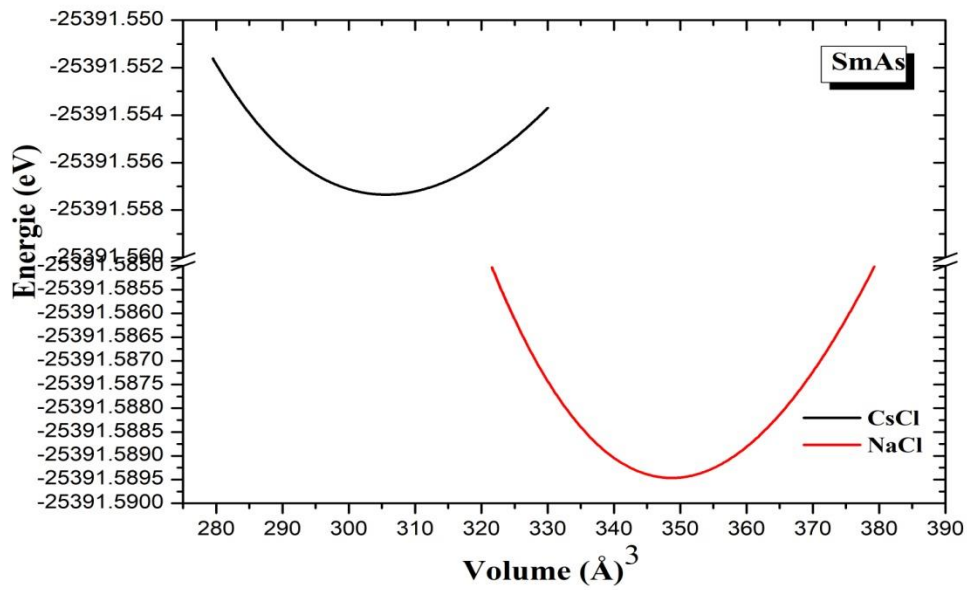


Figure IV. 8: La variation de l'énergie en fonction de volume du SmAs dans la phase NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).

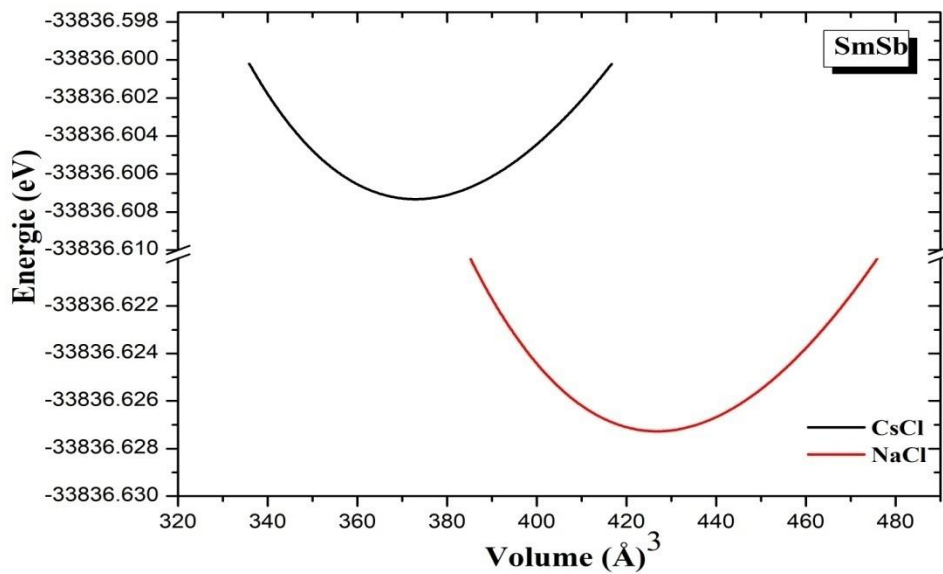


Figure IV. 9: La variation de l'énergie en fonction de volume du SmSb dans la structures NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).

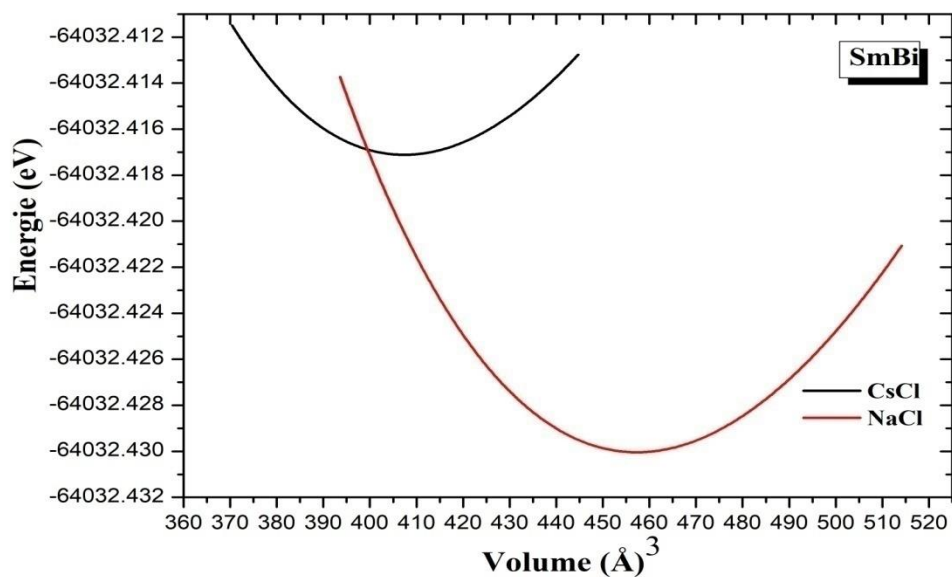


Figure IV. 10: La variation de l'énergie en fonction de volume du SmBi dans la phase NaCl et CsCl en utilisant l'approximation (GGA).

A partir de ces figures, on observe :

- Que l'énergie totale la plus basse est correspondante à la structure NaCl pour les cinq matériaux SmX (X=N, P, As, Sb, Bi) donc la phase la plus stable est la phase B<sub>1</sub>.
- Le volume d'équilibre augmente avec l'augmentation de la taille de l'anion (de N à Bi), et la différence d'énergie entre les structures NaCl et CsCl tend également à augmenter avec la taille de l'anion, indiquant une préférence accrue pour la structure NaCl.
- En résumé, la structure NaCl est la plus stable pour tous les composés étudiés, et cette stabilité relative augmente avec la taille de l'anion.
- Les paramètres de réseau à l'équilibre  $a$  (Å), le module de compressibilité  $B$  ainsi que sa dérivée  $B'$ , calculés pour les composés SmX dans les structures de type NaCl et CsCl, sont présentés dans les Tableaux IV.3, IV.4, IV5, IV6 et IV7 . Afin de faciliter la comparaison, les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature ont également été intégrées dans ces mêmes tableaux.

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

				Ref	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$
SmN	NaCl	Nos calculs	GGA		4.891	144.336	4.329
		Autre calcule	TB-LMTO	[3]	4.86	192	-
			LSDA	[7]	5.006	131	-
			Exp	[70]	5.03	131	-
			Exp	[7]	5.036	-	-
	CsCl	Nos calculs	GGA		2.9741	137.8135	3.8532
		Autres calcules	TB-LMTO	[3]	2.84	92.5	-

**Tableau IV. 4: Paramètres structuraux tels que la constante de réseau  $a_0$  (Å), le module de compressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  de SmP dans les deux différentes structures NaCl et CsCl.**

				Ref	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$
SmP	NaCl	Nos calculs	GGA		5.7088	49.7018	4.3859
		Autres calcules	LSDA	[7]	5.8156	68.7	-
			LSDA	[71]	5.75	-	-
			GGA	[5]	5.81	80.09	3.80
			Exp	[72]	5.77	-	-
			Exp	[7]	5.7575	-	-
			Exp	[5]	5.75	-	-
	CsCl	Nos calculs	GGA		3.4366	71.2890	5.0568
		Autres calcules	GGA	[5]	3.55	79.53	3.58

**Tableau IV. 5: Paramètres structuraux tels que la constante de réseau  $a_0$  (Å), le module de compressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  de SmAs dans les deux différentes structures NaCl et CsCl.**

				Ref	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$
SmAs	NaCl	Nos calculs	GGA		5.9126	55.0477	3.3003
		Autre calcule	LSDA	[7]	5.916	67.6	-
			LSDA	[71]	5.91	-	-
			Exp	[73]	5.914	-	-
	Exp	[72]	5.925	-	-		
	CsCl	Nos calculs	GGA		3.5644	63.5255	4.7119

**Tableau IV. 6: Paramètres structuraux tels que la constante de réseau  $a_0$  (Å), le module de compressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  de SmSb dans les deux différentes structures NaCl et CsCl.**

				Ref	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$
SmSb	NaCl	Nos calculs	GGA		6.3246	44.7235	3.7104
		Autres calcules	LSDA	[7]	6.2951	46.7	-
			LSDA	[71]	6.26	-	-
			GGA	[5]	6.32	56.90	3.97
			GGA	[74]	6.27	66.76	-
			Exp	[72]	6.2695	-	-
	Exp	[5]	6.265	-	-		
	CsCl	Nos calculs	GGA		3.8092	48.2511	3.6044
		Autres calcules	GGA	[5]	3.87	57.39	3.96

**Tableau IV. 7: Paramètres structuraux tels que la constante de réseau  $a_0$  (Å), le module de compressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  de SmBi dans les deux différentes structures NaCl et CsCl.**

			Ref	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	$B'$	
SmBi	NaCl	Nos calculs	GGA		6.4718	43.7941	3.1259
		Autre calculé	LSDA	[7]	6.422	41.3	-
			LSDA	[71]	6.35	-	-
			GGA	[5]	6.45	51.38	4.05
			Exp	[72]	6.3581	-	-
	CsCl	Nos calculs	GGA		3.9229	42.6192	3.4972
		Autres calculés	GGA	[5]	3.95	51.18	4.03

À partir de nos calculs ab initio pour les structures NaCl et CsCl, nous avons observé les tendances suivantes :

- **Paramètre de maille ( $a_0$ ) :**

Le paramètre de maille augmente régulièrement de SmN à SmBi, dans les deux structures. Cela s'explique par l'augmentation du rayon atomique de l'élément X (de N à Bi).

- **Module d'incompressibilité ( $B$ ) :**

Le module  $B$  diminue lorsque l'on passe de SmN à SmBi. Cela signifie que SmN est le plus rigide ( $B$  élevé), tandis que SmBi est le plus compressible ( $B$  faible).

- **Dérivée du module ( $B'$ ) :**

Les valeurs de  $B'$  se situent entre environ 3 et 5, indiquant que la compressibilité des matériaux varie modérément sous pression. SmP en structure CsCl a la valeur de  $B'$  la plus élevée, ce qui montre une plus grande sensibilité à la pression.

- **Concordance avec les données théoriques et expérimentales :**

Nos résultats pour SmN, SmSb et SmBi (NaCl) sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques.

Pour SmP et SmAs, les résultats obtenus pour les deux structures sont aussi proches de ceux rapportés dans la littérature.

## IV.4 Transformation structurales à des pressions différentes:

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

Dans cette étude, nous avons analysé la variation de l'enthalpie en fonction de la pression afin de déterminer la pression de transition entre les structures cristallines de type NaCl et CsCl pour les composés SmX (X = N, P, As, Sb, Bi). Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures (IV.11) à (IV.15).

L'enthalpie H est exprimée par la relation suivante :

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

Avec :

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

**P**: La pression

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

La différence d'enthalpie entre les deux phases structurales B1 et B2 est calculée à l'aide de la formule :

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

Cette expression permet de localiser la pression à laquelle les deux phases deviennent énergétiquement équivalentes, indiquant ainsi une transition de phase.

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

À une certaine pression critique, les composés de samarium SmX peuvent subir une transition de phase structurale, caractérisée par un réarrangement des atomes dans une configuration cristalline différent (CsCl, NaCl). Cette transition s'accompagne généralement d'un changement notable de volume et d'énergie.

Nous avons utilisé l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour calculer l'évolution de l'enthalpie des phases NaCl et CsCl en fonction de la pression. Les pressions de transition ont été déterminées à partir des points d'intersection des courbes d'enthalpie pour chaque composé, tels que présentés dans les figures (IV.11, IV.12, IV.13, IV.14, et IV.15) pour

SmN, SmP, SmAs, SmSb, SmBi). Ces résultats mettent en évidence la variation de la pression de transition en fonction de la nature de l'anion X.

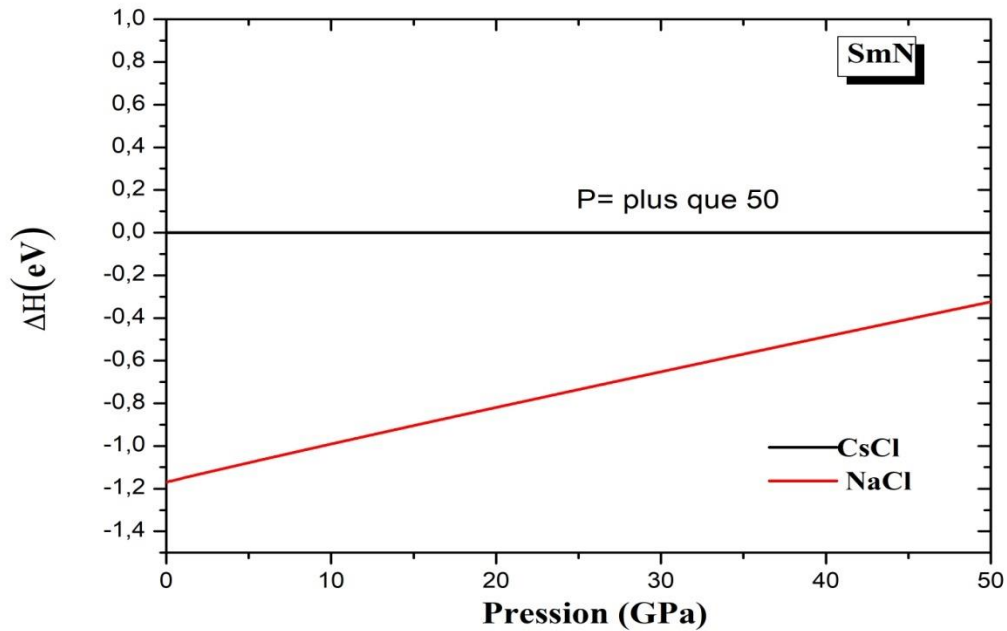


Figure IV. 11: La variation de l'enthalpie en fonction de pression du SmN dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.

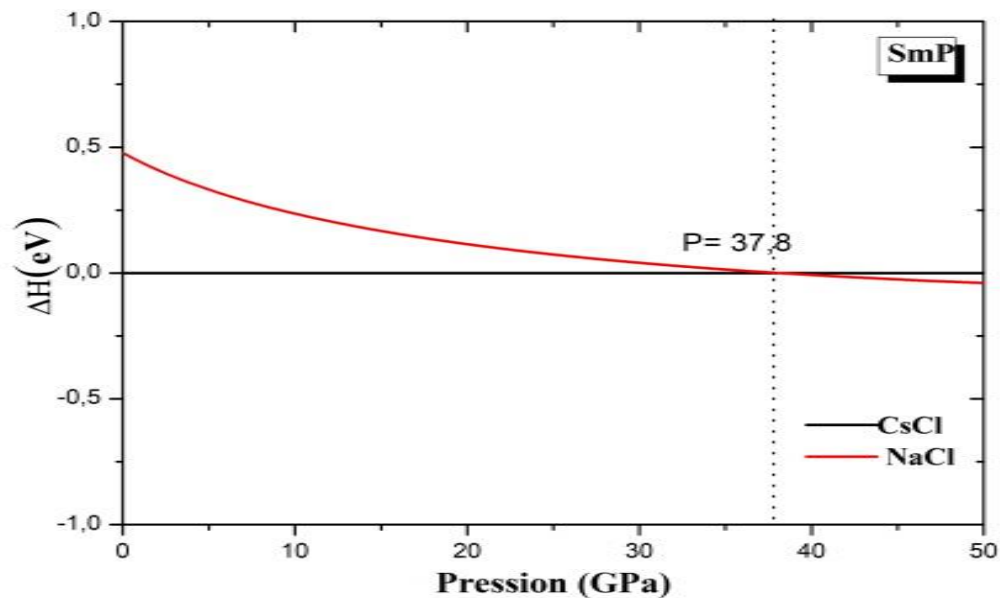


Figure IV. 12: La variation de l'enthalpie en fonction de pression du SmP dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.

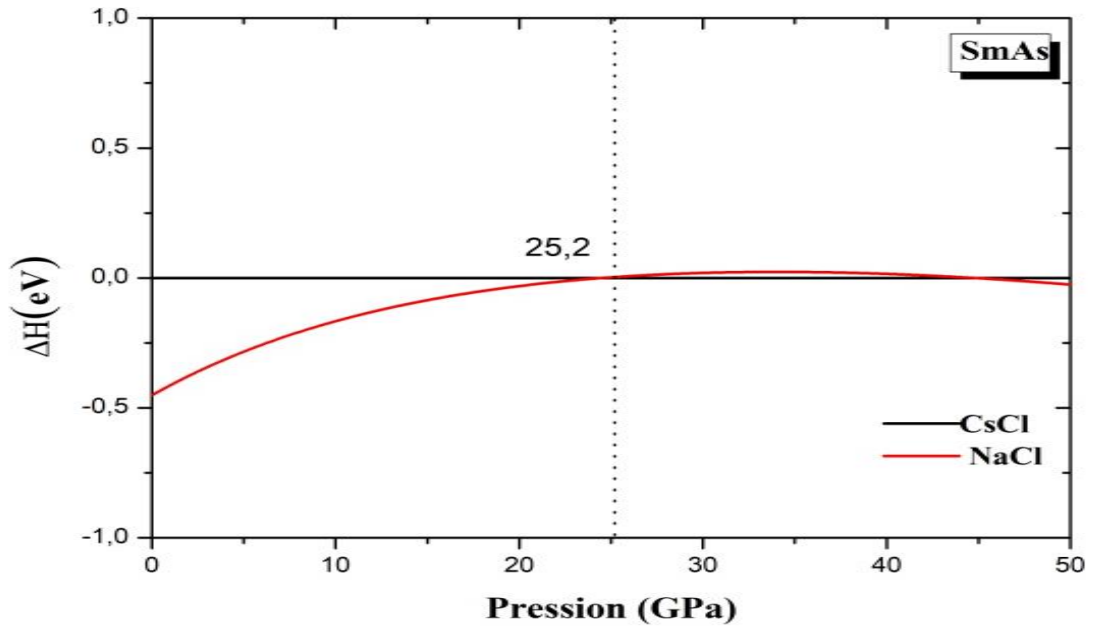


Figure IV. 13: La variation de l'enthalpie en fonction de pression du SmAs dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.

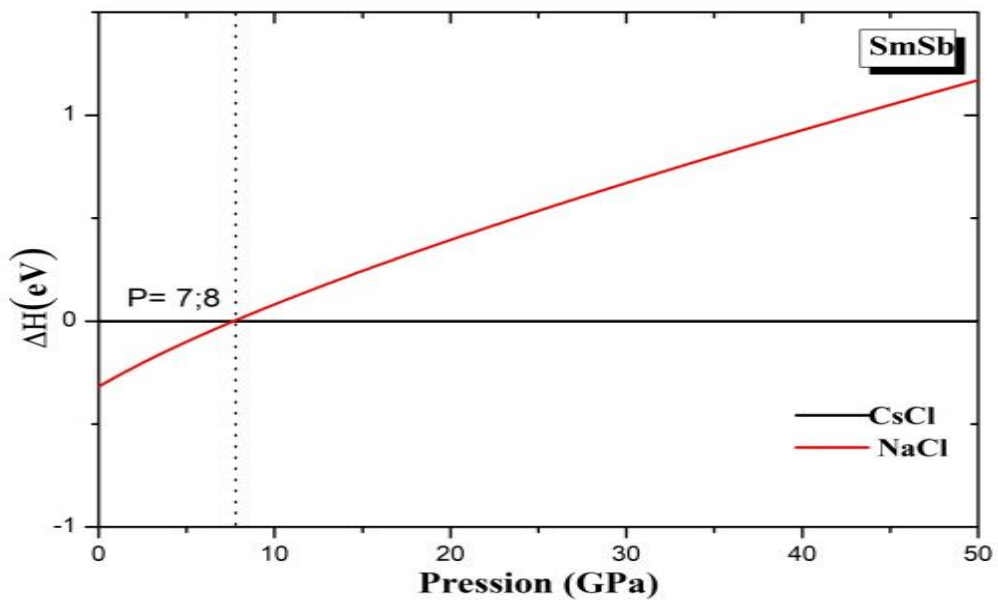


Figure IV. 14: La variation de l'enthalpie en fonction de pression du SmSb dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.

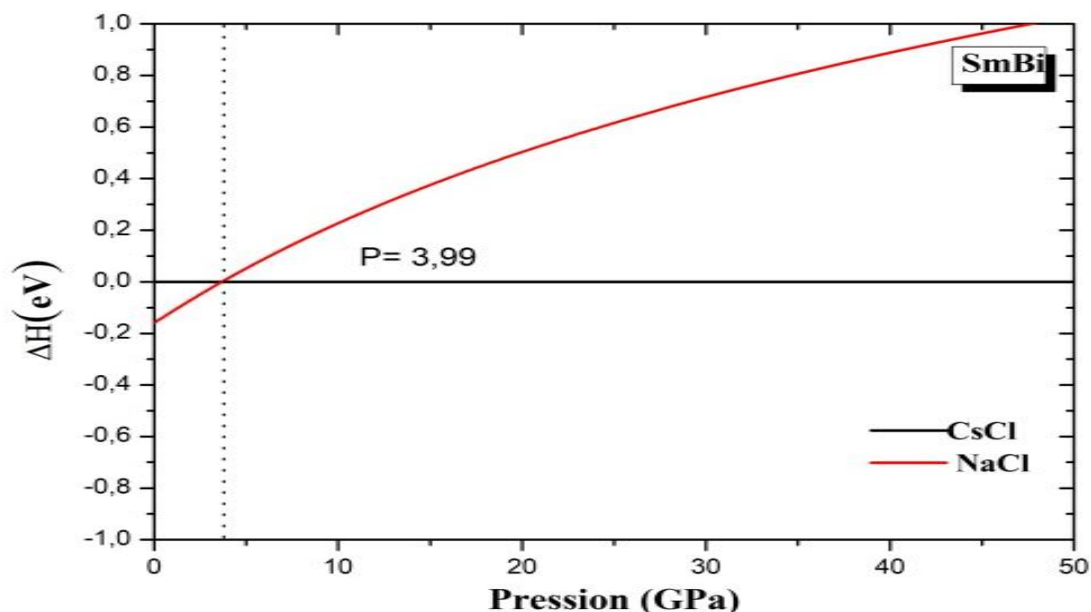


Figure IV. 15: La variation de l'enthalpie en fonction de pression du SmBi dans les deux phases « NaCl et CsCl » calculée par l'approximation de GGA.

Tableau IV. 8: Les valeurs de la pression de transition (PT) calculées par la méthode de l'enthalpie en utilisant la GGA.

	SmN	SmP	SmAs	SmSb	SmBi
PT(GPa)	Plus que 50	37.8	25.2	7.8	3.99
	6.0[3]	-	-	-	-

À partir du Tableau (IV.8), on peut tirer les observations et les interprétations suivantes :

- On observe que la pression de transition diminue avec l'augmentation du numéro atomique de X (de N à Bi), passant de plus que 50 GPa pour SmN à 3,99 GPa pour SmBi. Cette diminution indique une structure cristalline de plus en plus compressible à mesure que le rayon atomique des anions augmente.
- La transition de phase de la structure NaCl vers CsCl se produit à des pressions de 37,8 GPa, 25,2 GPa, 7,8 GPa et 3,99 GPa pour SmP, SmAs, SmSb et SmBi respectivement alors que pour SmN il a fallu augmenter la pression à plus que 50 pour avoir une transition. Ce qui prouve que peut être les SmX se transite à une autre structure que CsCl avant les pressions indiquées. Donc il sera intéressant de refaire des calculs en future sur des transitions vers autre forme.

- Aucune donnée expérimentale ou théorique n'a été trouvée pour ces composés, ce qui limite les possibilités de comparaison.

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

Dans le Tableau IV.9, nous présentons les valeurs du moment magnétique total et local, calculées selon l'approximation GGA-PBE, pour les composés SmN, SmP, SmAs, SmSb et SmBi cristallisant dans la structure de type NaCl.

**Tableau IV. 9: moment atomique ( $m_0$ ) et moments magnétiques totaux ( $M_{tot}$ ) des composés SmX (X = N, P, As Sb, et Bi) calculé par l'approximation GGA.**

	$m_0(\text{Sm})$ ( $\mu_B/\text{atome}$ )	$m_0(\text{X})$ ( $\mu_B/\text{atome}$ )	$M_{tot}$ ( $\mu_B/\text{atome}$ )
SmN	5.194	-0.336	4.999
	5.22 [2]	-0.24 [2]	5.00 [2]
	-	-	4.99[6]
SmP	5.302	-0.132	5.108
SmAs	5.271	-0.089	5.184
SmSb	5.440	-0.08	5.334
SmBi	5.514	-0.107	5.376

Du Tableau (IV.9) on conclue que :

- Le moment magnétique local du Samarium ( $m_0(\text{Sm})$ ) varie légèrement entre 5.194 et 5.514 ( $\mu_B/\text{atome}$ ) selon le composé associé avec.
- L'autre élément (X) possède un moment magnétique local ( $m_0(\text{X})$ ) négatif et de faible amplitude (entre -0.08 et -0.336 ( $\mu_B/\text{atome}$ ), indiquant un alignement antiparallèle au moment du Samarium.

- Le moment magnétique total ( $M_{\text{tot}}$ ) des composés, résultant de la somme des moments locaux, est positif et légèrement inférieur à celui du Samarium (entre 4.999 et 5.376 ( $\mu_{\beta}$ /atome)).
- Des tendances suggèrent une légère augmentation du moment magnétique de Sm et du moment total en descendant le groupe des pnictogènes, tandis que la magnitude du moment de l'autre élément tend à diminuer le moment magnétique des SmX était trouvé  $5\mu_{\beta}$  ce qui veut dire que SmX est un matériau magnétique.
- Mes calculs sur le moment magnétique de SmN sont en bon accord avec le travail fait par Aerts et *al.* [2] et Muthumari et *al.*[6].
- Il n'existe pas des travaux théorique ni expérimentale pour faire la comparaison sur le moment magnétique des SmP, SmAs, SmSb et SmBi

En conclusion, les données indiquent une interaction magnétique où les moments du Samarium et de l'autre élément s'opposent partiellement, et les propriétés magnétiques des composés SmX montre que le moment magnétique total est  $5\mu_{\beta}$  pour tous les cinq composants.

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

### IV.5.1 Introduction :

Pour les composés SmX (X = N, P, As, Sb, Bi), nous avons effectué des calculs de structures de bandes électroniques et de densités d'états le long de certaines directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin en utilisant deux approches : GGA (Approximation du Gradient Généralisé) et mBJ-GGA (Becke-Johnson modifié). L'objectif de ce travail est d'analyser les propriétés électroniques de ces composés pour voir s'ils présentent un comportement métallique, semi-conducteur, semi-métallique ou demi-métallique.

Il est important de comprendre les différents types de comportements associés aux matériaux pour pouvoir les classer correctement. Cette classification se fait généralement en

fonction de la structure de bande électronique, notamment en ce qui concerne la présence ou l'absence d'un certain gap (bande interdite, gap) entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB).

**Les métaux :** Les métaux sont définis comme ayant un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction. Le chevauchement de ces bandes entraîne l'absence de gap, d'où une bande de conduction est au moins partiellement remplie même à basse température. Ces caractéristiques font des métaux de bons conducteurs électriques.

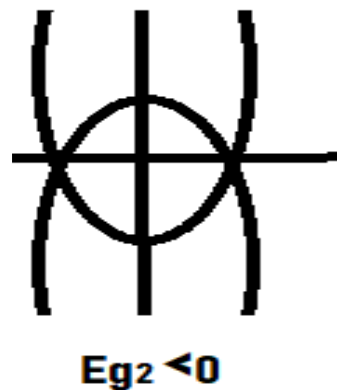


Figure IV. 16: Représentation schématique des bandes d'énergie pour un métal.

**Un Semi-métal :** Un semi-métal est un matériau dans lequel le bas de la bande de conduction chevauche légèrement le haut de la bande de valence. Ce recouvrement est souvent très faible et se manifeste dans certaines directions du vecteur d'onde. Le comportement électronique peut varier selon le spin ou la direction dans l'espace k.

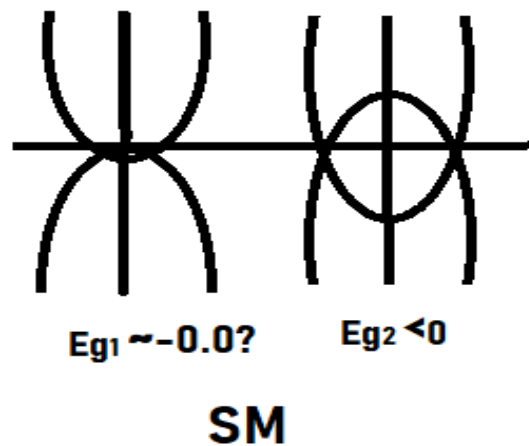


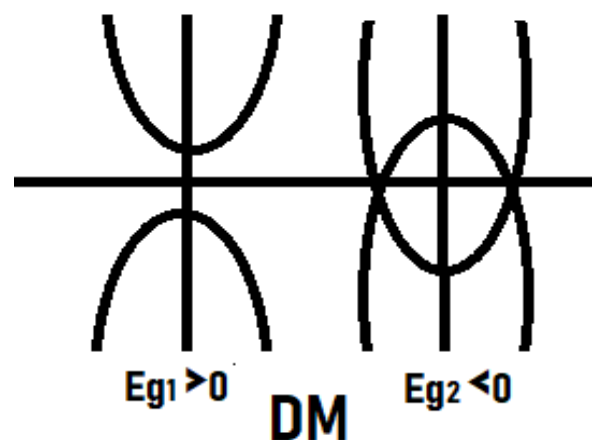
Figure IV. 17: Représentation schématique des bandes d'énergie pour un semi-métal.

**Les demi-métaux (half-metals) :**

Il ne faut pas confondre les **demi-métaux** avec les **semi-métaux**.

Les demi-métaux sont des matériaux qui se comportent comme un **métal** (conducteur électrique) pour une orientation de spin donnée, tandis qu'ils agissent comme un **isolant** ou un **semi-conducteur** pour l'orientation de spin opposée (voir Figure IV.17.a).

Cette propriété de conduction spin-dépendante fait des demi-métaux des matériaux **ferromagnétiques** importants, notamment pour des applications en spintronique.



**Figure IV. 18: Représentation schématique des bandes d'énergie pour un demi-métal.**

**Les semi-conducteurs et les isolants:** Les semi-conducteurs et les isolants présentent tous deux une bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction. La principale différence entre eux réside dans la largeur de ce gap : supérieure à  $\sim 4$  eV pour les isolants, tandis qu'elle est inférieure pour les semi-conducteurs.

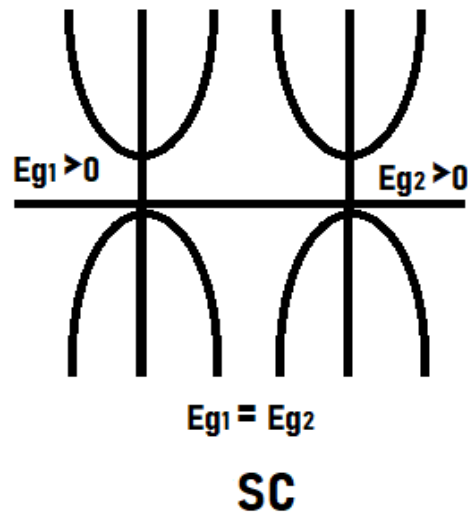


Figure IV. 19: Représentation schématique des bandes d'énergie pour un semi-conducteur.

On distingue deux types de semi-conducteurs :

**Semi-conducteur à gap direct** : le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouvent au même point de la zone de Brillouin (même vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ ). La transition électronique conserve donc la quantité de mouvement ( $\Delta\mathbf{k} = 0$ ).

**Semi-conducteur à gap indirect** : le minimum de la bande de conduction se situe à un vecteur d'onde différent de celui du maximum de la bande de valence. La transition nécessite alors un changement de quantité de mouvement ( $\Delta\mathbf{k} \neq 0$ ), souvent accompagné de l'émission ou l'absorption d'un phonon.

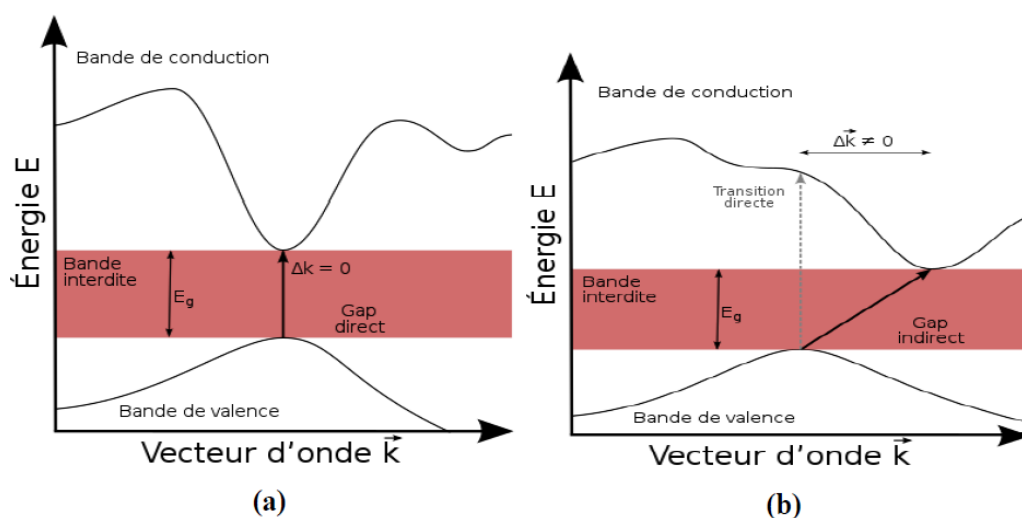
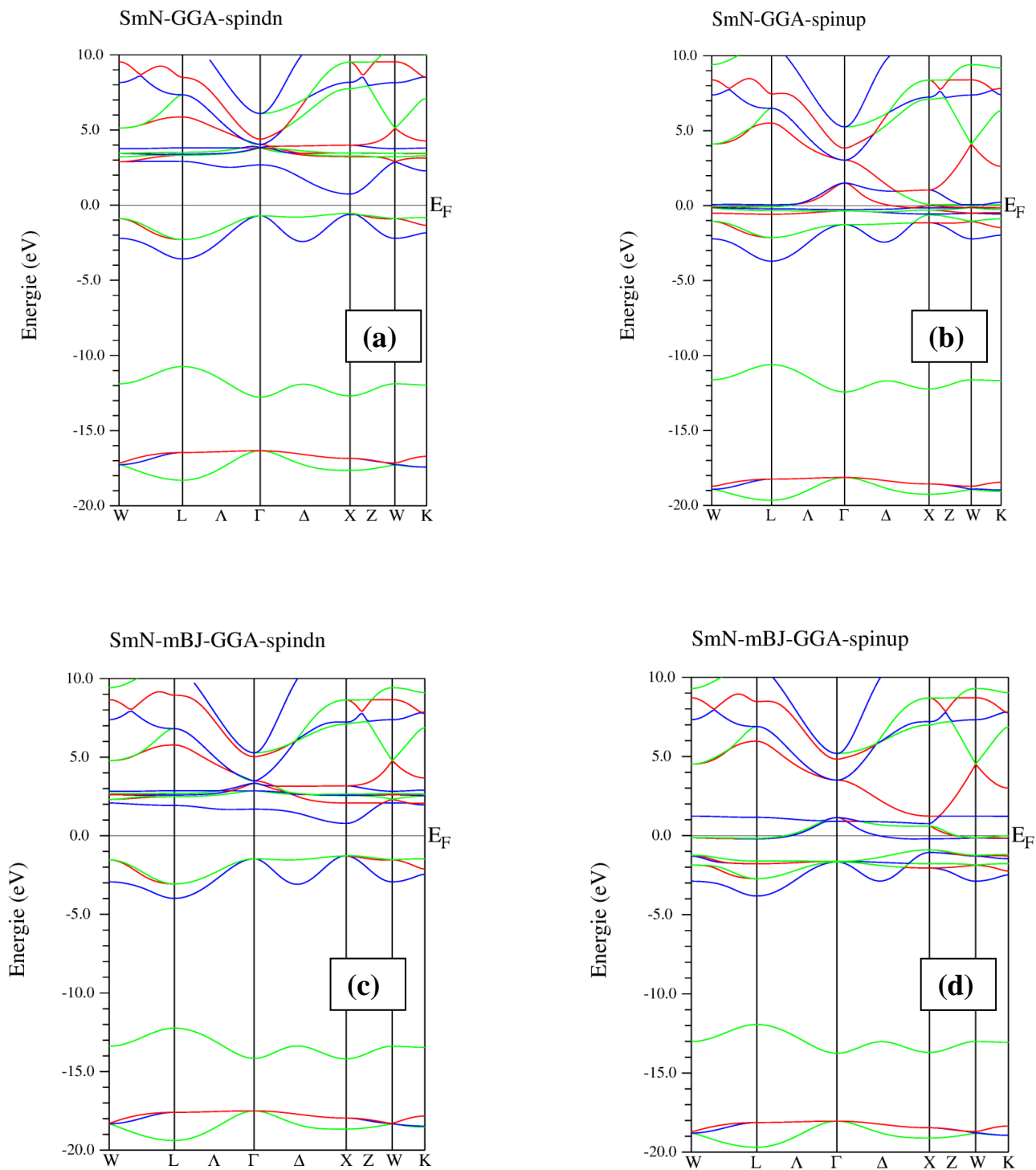


Figure IV. 20: Un semi-conducteur à gap direct (a) et indirect (b).

### IV.5.2. Structure de bande des SmX :

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

Nos résultats sont illustrés dans les Figures (IV.21, IV.22, IV.23, IV.24 et IV.25) pour les composés SmX (X = N, P, As, Sb et Bi) respectivement.



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

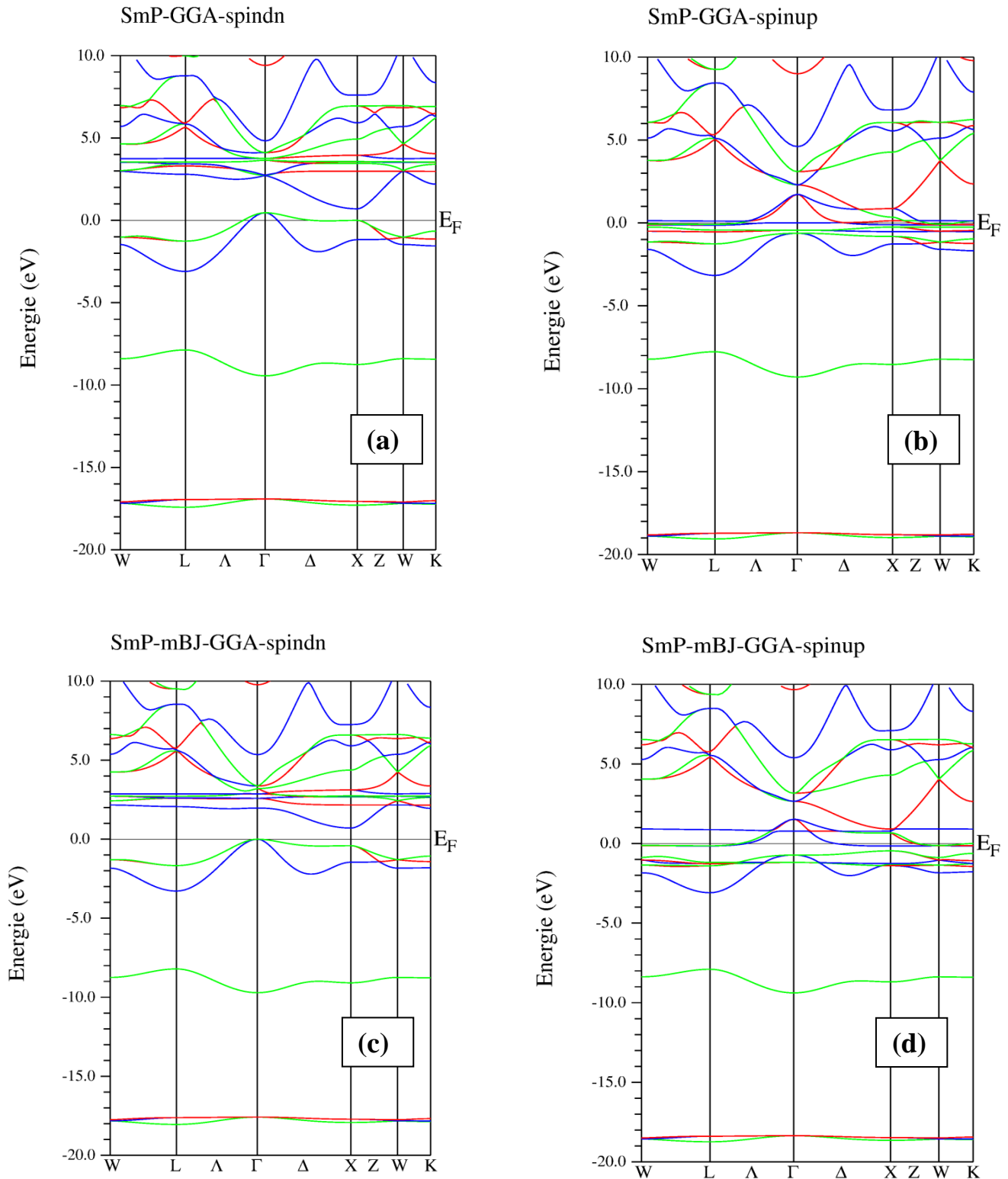


Figure IV. 22: Les Structure de bande de SmP dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

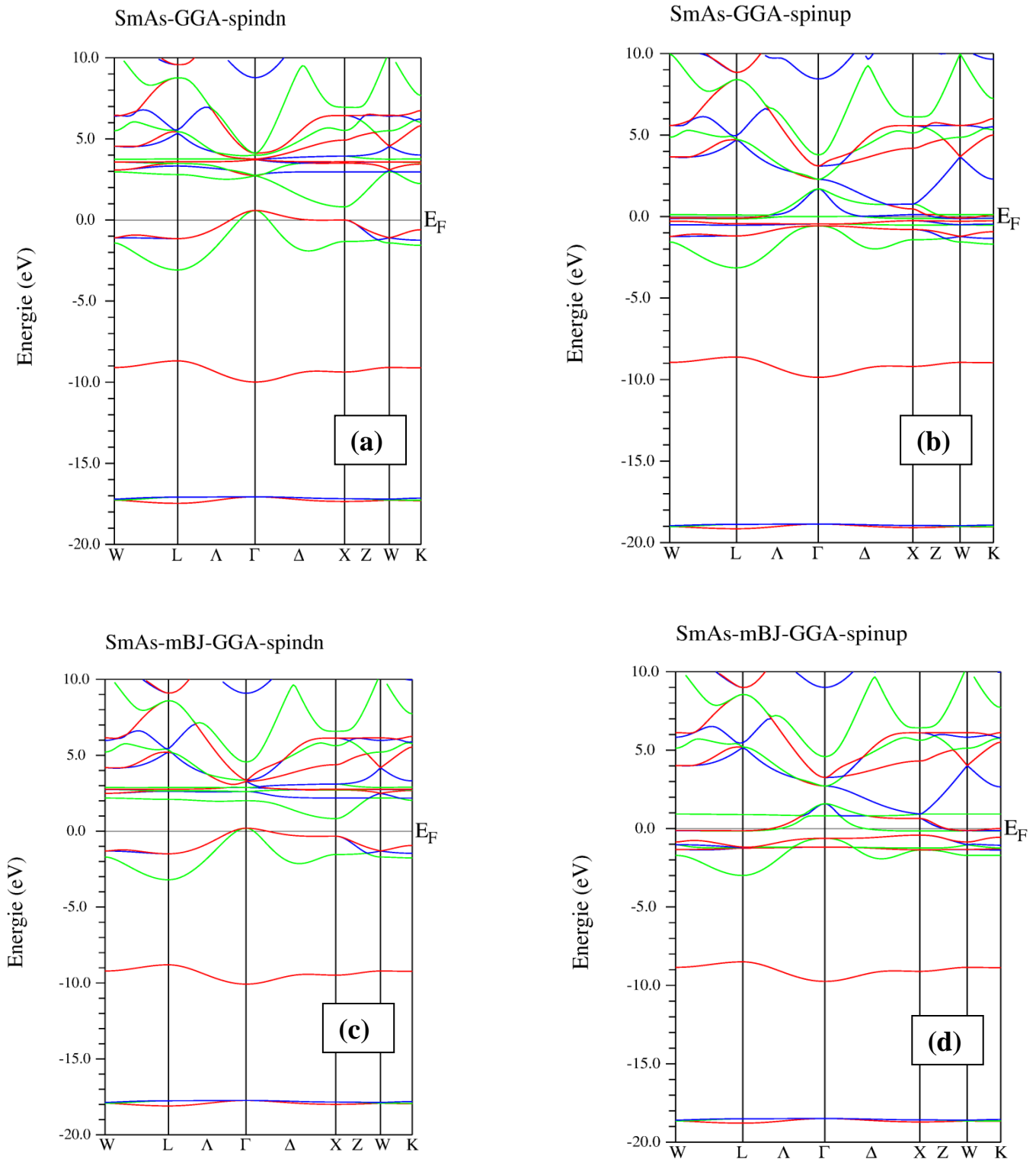


Figure IV. 23: Les Structure de bande de SmAs dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

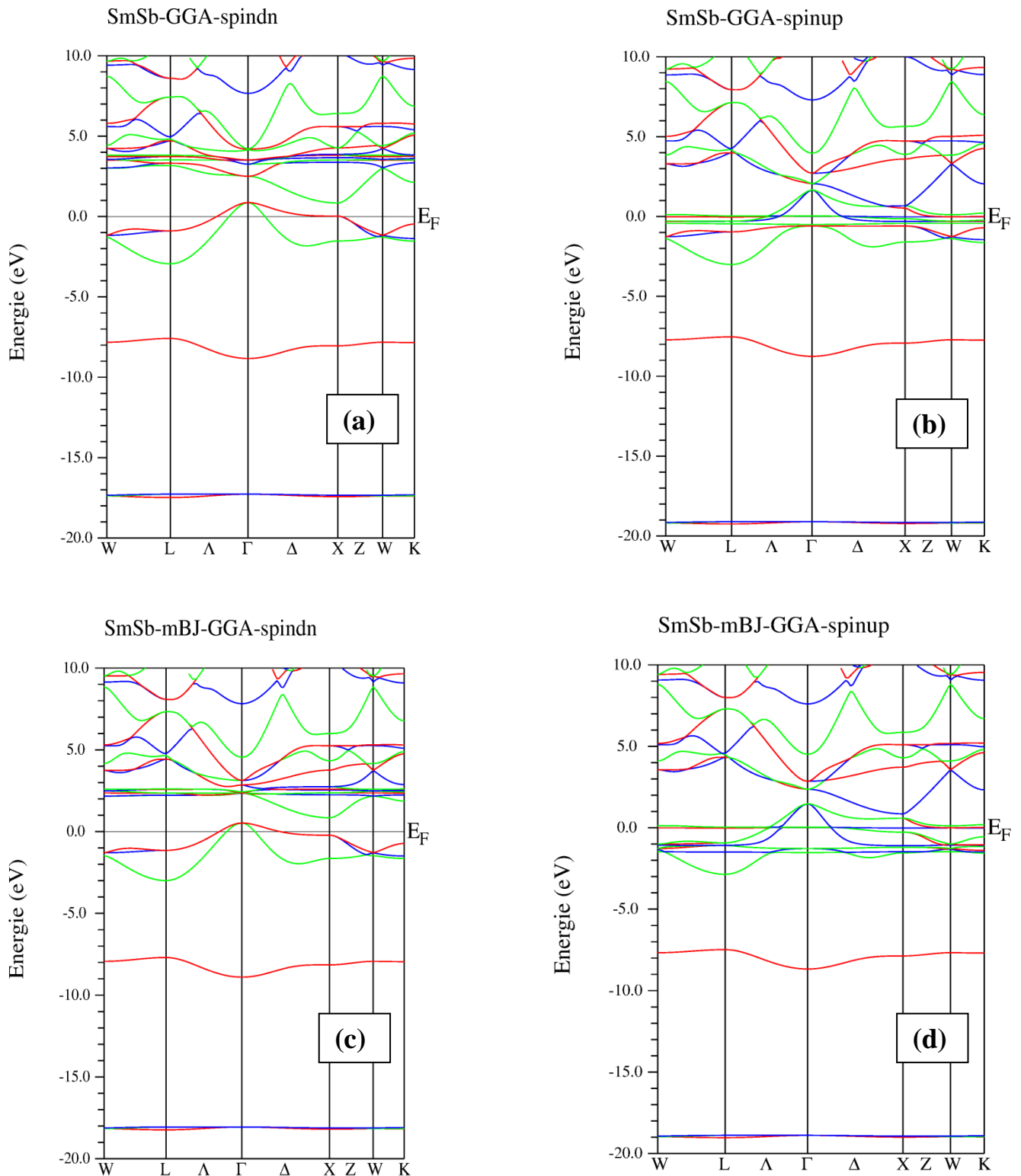


Figure IV. 24: Les Structure de bande de SmSb dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin (d).

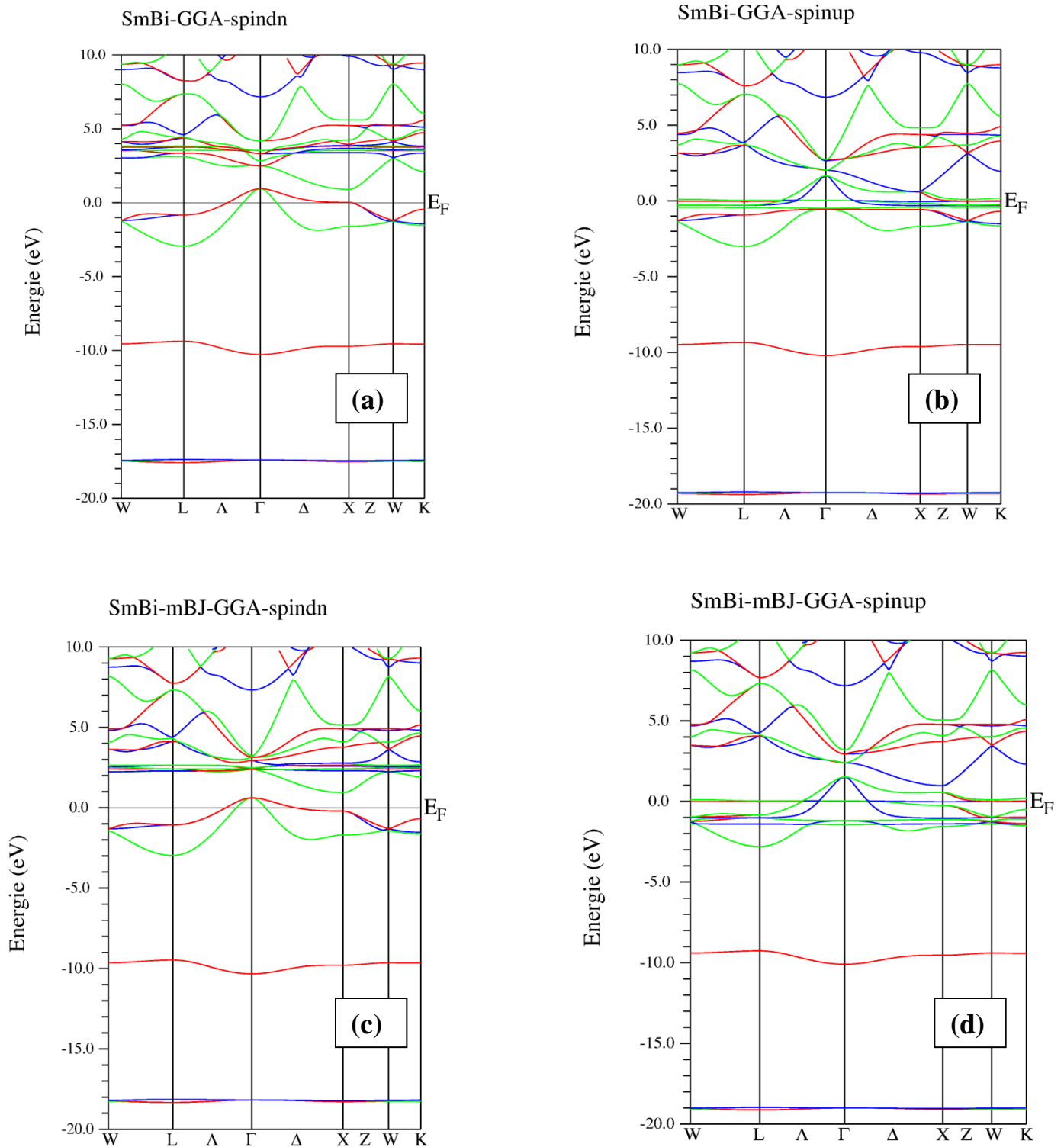


Figure IV. 25: Les Structures de bande de SmBi dans la structure NaCl calculées en utilisant la GGA pour spin dn (a) et spin up (b) et mBJ GGA pour spin dn (c) et spin up (d).

**Tableau IV. 10: Les valeurs des énergies de gap  $E_g$  (eV) et les caractères des matériaux SmX dans la structure NaCl en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA (M: métal ;SM : semi-métal ; DM : demi-métal et SC : semiconducteur).**

Les composés		Méthode	$E_g$ down (eV)	$E_g$ up (eV)	Caractère	Transition
SmN	Nos calculs	GGA	1.29	-	DM	$X - X$
		mBJ-GGA	2.05	-	DM	$X - X$
	Autre calculs	GGA [6]	0.65	-	DM	$X - X$
		GW [71]	0.7	-	SC	$X - X$
		LSDA [1]	0.81	-	DM	$X - X$
		TB-LMTO [3]	-	-	M	-
SIC-LSD [2]	0.095	-	DM	$\Gamma - X$		
SmP	Nos calculs	GGA	0.24	-	DM	$\Gamma - X$
		mBJ-GGA	0.71	-	DM	$\Gamma - X$
		GW [71]	1.09	-	SC	$\Gamma - X$
		GGA [5]	$\sim 0$	-	SM	$\Gamma - X$
SmAs	Nos calculs	GGA	0.22	-	DM	$\Gamma - X$
		mBJ-GGA	0.63	-	DM	$\Gamma - X$
	Autre calculs	GW [71]	1.03	-	SC	$\Gamma - X$
SmSb	Nos calculs	GGA	0.028	-	SM	$\Gamma - X$
		mBJ-GGA	0.32	-	DM	$\Gamma - X$
	Autre calculs	GW [71]	0.59	-	SC	$\Gamma - X$
		GGA [5]	$\sim 0$	-	SM	$\Gamma - X$
SmBi	Nos calculs	GGA	-0.05	-	SM	$\Gamma - X$
		mBJ-GGA	0.39	-	DM	$\Gamma - X$
	Autre calculs	GGA [5]	$\sim 0$	-	SM	$\Gamma - X$

D'après les figures (IV.21, IV.22, IV.23, IV.24 et IV.25), et le Tableau (IV.10) on constate que :

**Caractère Électronique :**

- Pour les cinq composants SmN, SmP, SmAs, SmSb et SmBi : nos calcul montre l'existence du gap dans le spin-dn et le chevauchement au spin-up
- **SmN** : il est clairement identifié comme un Demi-Métal (DM) par nos calculs grâce à l'existence du gap direct suivant l'état de spin-dn, et les gaps sont définis comme  $E_g^{X-X} = 1,29$  eV, et  $E_g^{X-X} = 2,05$  eV par l'approximation GGA et mBJ-GGA respectivement. ce qui en bon accord avec le calcul fait par Muthumari et *al.* [6] et même Larson et *al.* [1] et Aerts et *al.* [2]
- **SmP et SmAs** : Nos calculs montrent que ces deux composés sont des demi-métal par les deux approximations. Avec l'approximation GGA, les gaps sont faibles ( $E_g^{I-X} = 0,24$  eV pour SmP et  $E_g^{I-X} = 0,22$  eV pour SmAs), mais ils deviennent plus grand avec le calcul mBJ-GGA ( $E_g^{I-X} = 0,71$  eV pour SmP et  $E_g^{I-X} = 0,63$  eV pour SmAs), confirmant leur nature. Cependant, d'autres études faites par Duan et *al.* [71] qui ont utilisés la méthode GW ont trouvés que SmP et SmAs sont des semi-conducteurs (SC) avec des gaps plus importants cela est normal puisque GW trouve des meilleurs résultats des gaps.
- **SmSb et SmBi** : Ces composés présentent un changement notable de comportement. En GGA, SmSb et SmBi sont des semi-métaux avec un gap égale à  $E_g^{I-X} = 0,028$  eV pour SmSb et un gap négatif  $E_g^{I-X} = -0,05$  eV pour SmBi, alors que en mBJ-GGA, les deux composants devient des demi-Métaux de gap  $E_g^{I-X} = 0,32$  eV pour SmSb et  $E_g^{I-X} = 0,39$  eV pour SmBi. Nos résultats sont on bon accord avec le travail théorique fait par Hulliger et *al.* [72] qui ont eux aussi trouvé que ces deux composants ont un caractère semi-metal.

#### Types de transitions ( $I - X$ ou $X - X$ ):

Le fait que la plupart des composés SmX (SmP, SmAs, SmSb, SmBi) montrent une transition (de type  $I - X$ ), indiquent que leurs propriétés électroniques sont typiques à gap indirect ce qui est on bon accord avec les travaux théorique.

Pour le SmN, la transition dominante est de type  $X - X$  cela signifie que le minimum de la bande de conduction et de maximum de la bande de valence (qui définissent le gap) donnent un gap direct. Ce qui on bon accord avec les travaux fait par Muthumari et *al.* [6], Larson et *al.* [1] et Aerts et *al.* [2] qui ont utilisé GGA. Alors si on compare avec les études faite par Duan et *al.* [71] et Mehendra et *al.* [3] nos résultat sont carrément différent.

### IV.5.3. les densités d'états électroniques :

Dans cette étude, nous avons analysé les propriétés électroniques des composés SmX (X = N, P, As, Sb, Bi) à l'aide des calculs de densité d'états totale (TDOS). Ces calculs permettent de comprendre comment les électrons sont répartis en énergie dans les bandes de valence et de conduction, et d'identifier quelles orbitales et quels atomes contribuent le plus aux propriétés électroniques.

Deux méthodes ont été utilisées pour le potentiel d'échange-corrélation : GGA et mBJ-GGA. Le niveau de Fermi (EF) est pris comme référence à 0 eV. Dans les figures (IV.26, IV.27, IV.28, IV.29 et IV.30 pour SmN, SmP, SmAs, SmSb et SmBi respectivement, les courbes positives représentent les électrons de spin-up, et les courbes négatives ceux de spin-dn, ce qui indique une prise en compte du magnétisme.

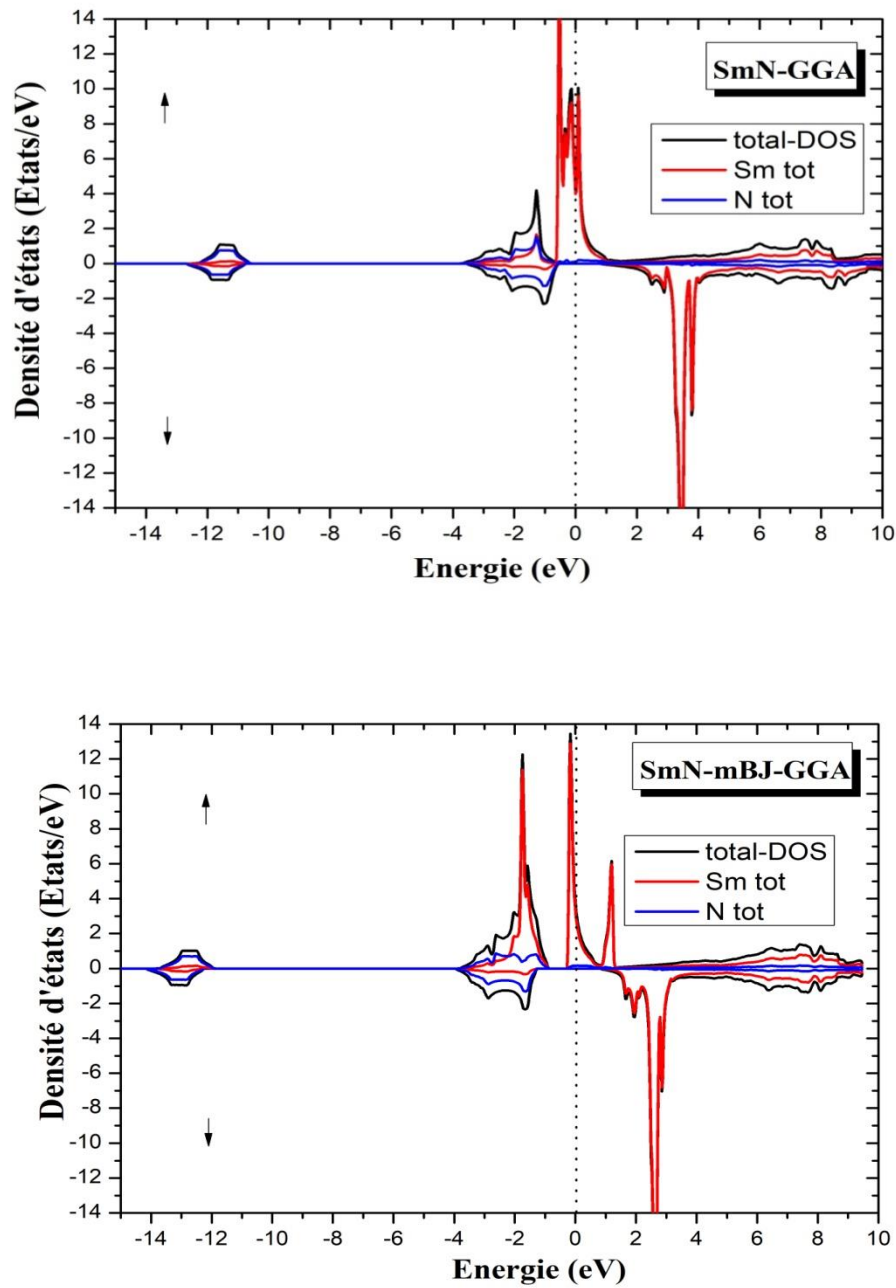


Figure IV. 26: La densité d'états de SmN dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA (le haut représente le calcul spin-up et le bas représente le calcul spin-dn).

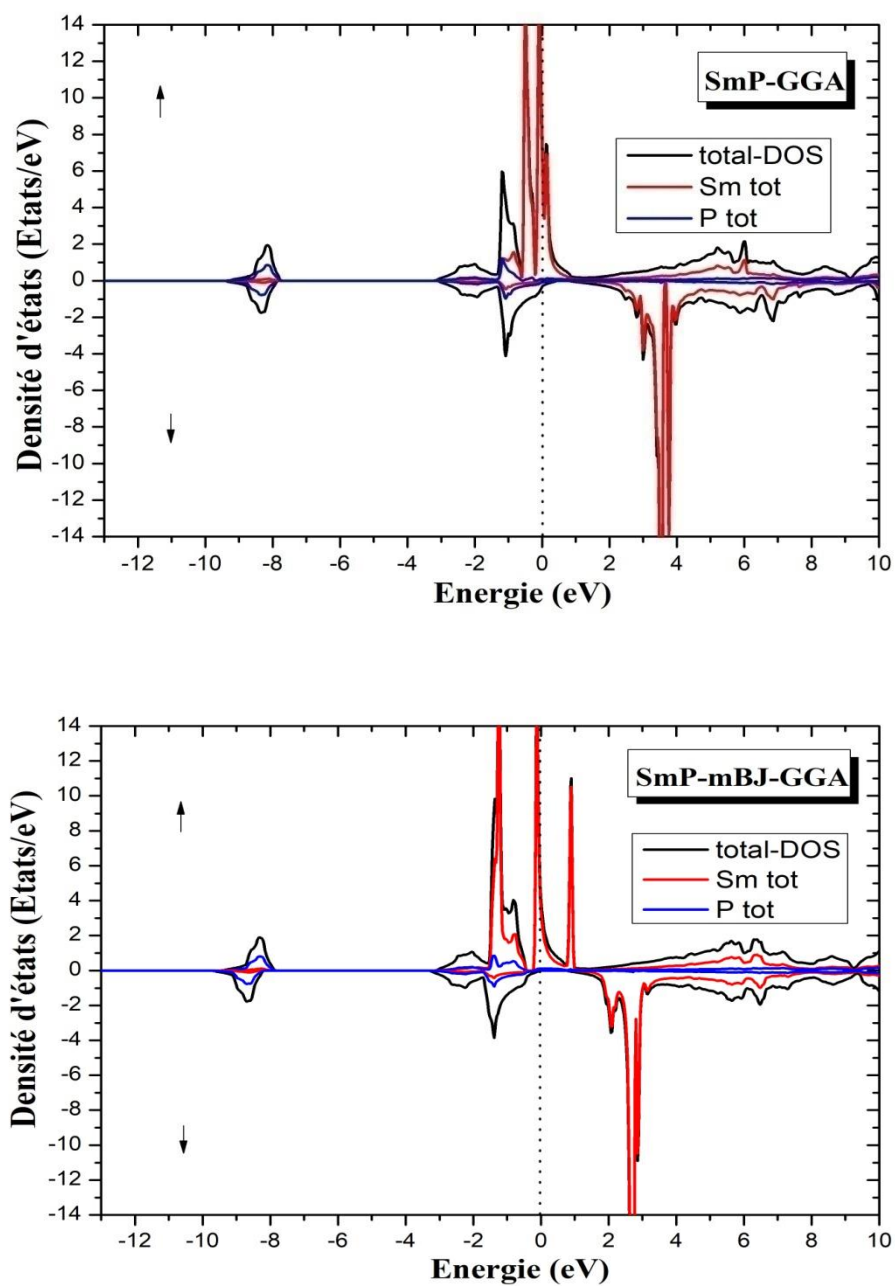


Figure IV. 27: La densité d'états de SmP dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA (le haut représente le calcul spin-up et le bas représente le calcul spin-dn).

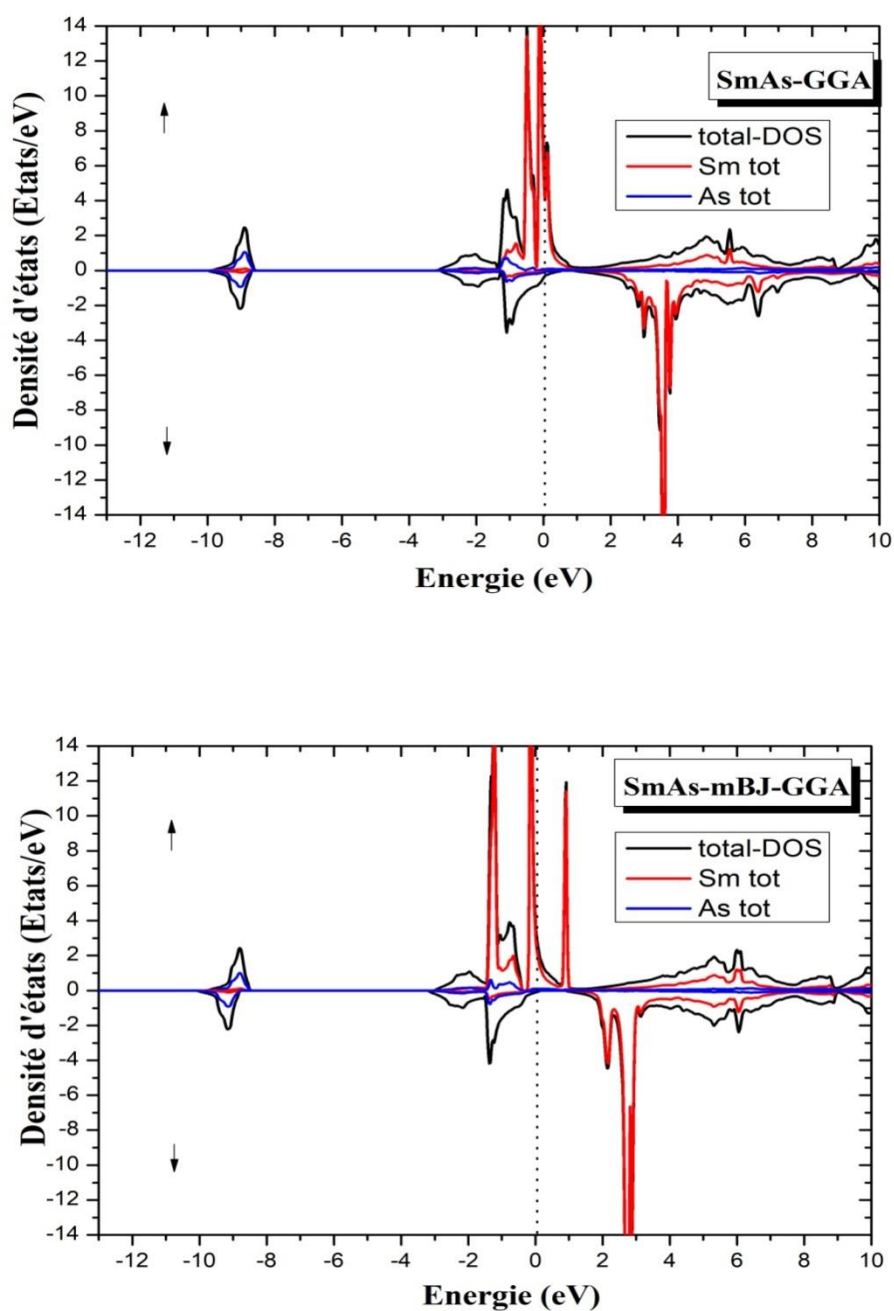


Figure IV. 28: La densité d'états de SmAs dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA (le haut représente le calcul spin-up et le bas représente le calcul spin-dn).

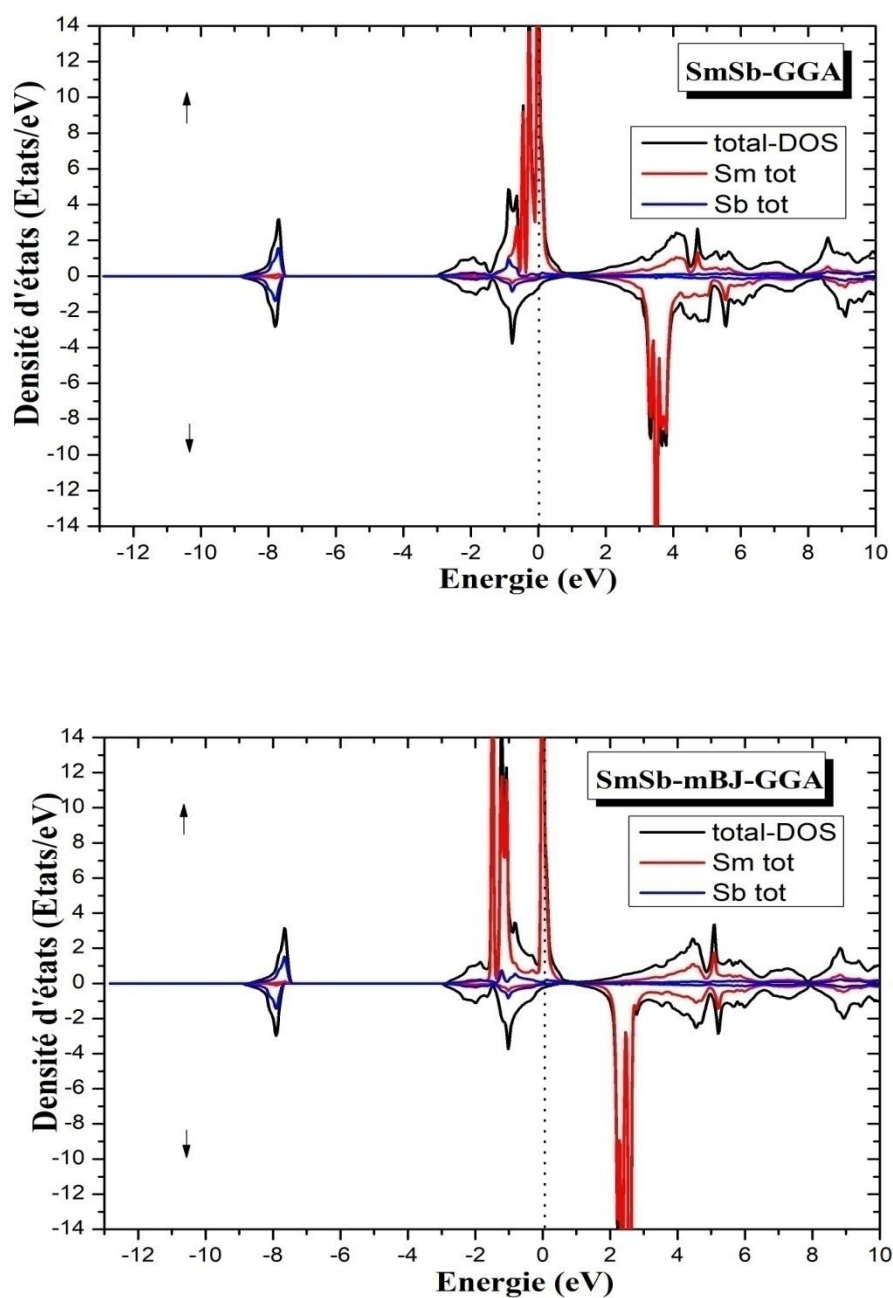


Figure IV. 29: La densité d'états de SmSb dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA (le haut représente le calcul spin-up et le bas représente le calcul spin-dn).

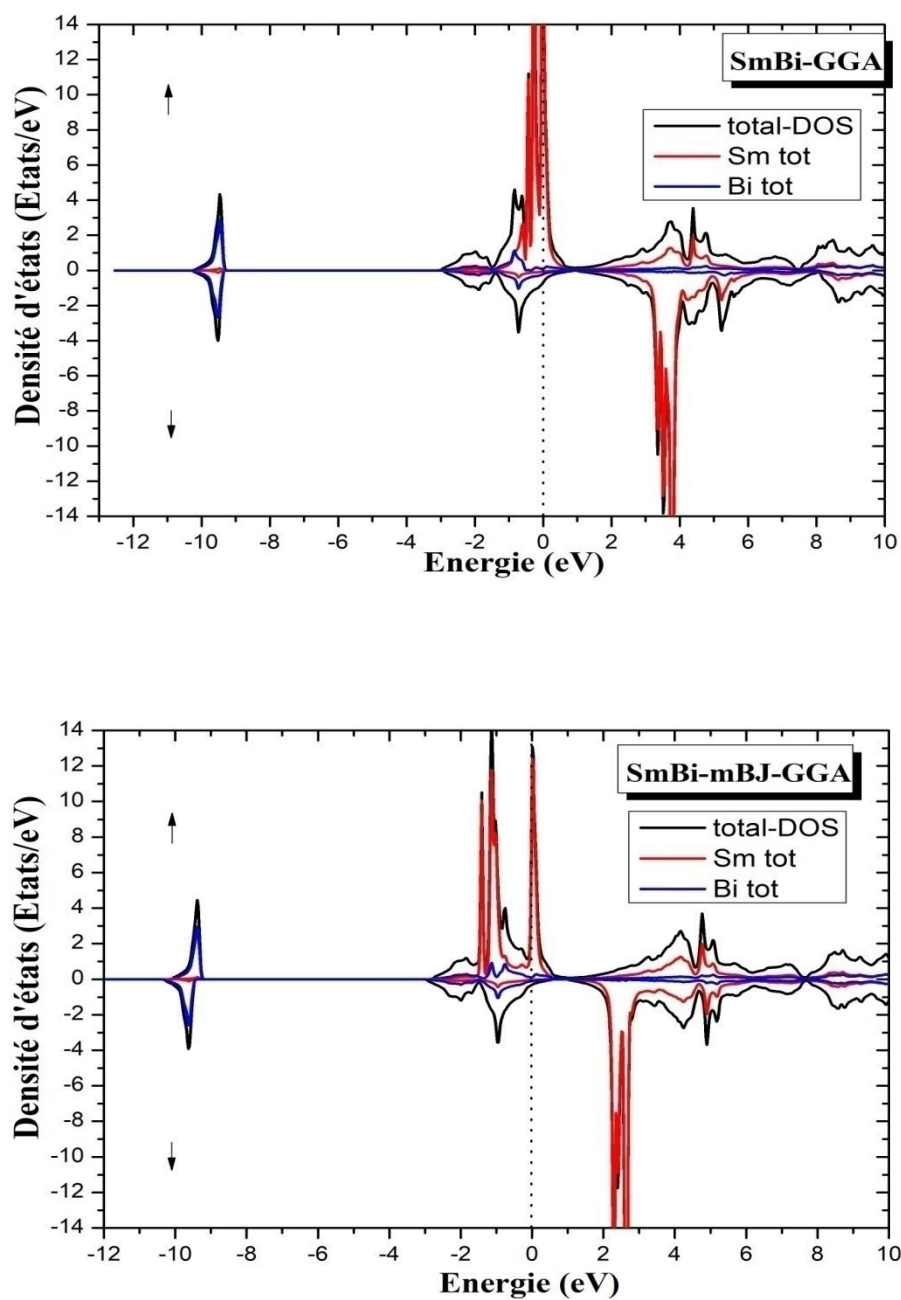


Figure IV. 30: La densité d'états de SmBi dans la phase B1 calculée par la GGA et la mBJ-GGA (le haut représente le calcul spin-up et le bas représente le calcul spin-dn).

L'analyse des figures DOS pour chaque composé, avec GGA et mBJ-GGA) montre plusieurs points communs :

Dans l'état de spin majoritaire et avec les deux approximations GGA et mBJ-GGA les SmX représente un caractère métallique a cause du chevauchement des bandes.

Par contre suivant l'état de spin minoritaire les SmX ont des caractères semi-conducteur ou bien semi semi-conducteur ce qui prouve ce qui était dit dans l'interprétation des structure de bande.

La bande de valence est dominée par les états de (N, P, As, Sb et Bi) avec une faible contribution des états Sm, tandis que la bande de conduction est dominée par les états de Sm.

La bande de valence contient deux régions avec des pics important. Les pics qui existent entre [-13 eV, -7 eV] sont une contribution entre les états  $5p$  de Sm et les états  $2s$  de X. Alors que les pics qui existent entre [-4 eV, 0 eV] sont d'origine d'une hybridation entre les  $5d$  de Sm et les états  $5p$  de X ainsi une faible contribution dans état  $4f$  de Sm.

La bande de conduction est formé par une hybridation des états  $p$  et  $d$  de X (X=N, P, As, Sb, Bi) avec une contribution des états  $f$  de Sm.

Ces résultats donnent une bonne base pour mieux comprendre ces matériaux et envisager leurs applications en spintronique ou en optoélectronique.

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale:

Notre étude approfondie des composés **SmX** (**X = N, P, As, Sb, Bi**), une classe de pnictures de terres rares, visait à déterminer leurs diverses propriétés physiques. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à un potentiel total (FPLAPW), implémentée dans le code WIEN2k, pour explorer leurs caractéristiques structurales, magnétiques et électroniques. L'objectif principal était de comprendre l'influence du samarium et de ses électrons 4f sur les propriétés fondamentales de ces matériaux.

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

- La phase NaCl a été identifiée comme la structure la plus stable pour tous les composés SmX, Ce qui correspond au comportement habituel des composés similaires à base de terres rares.
- Nos calculs, basés sur l'approximation GGA-PBEsol, ont fourni des paramètres d'équilibre en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles. L'analyse des modules de compressibilité a révélé que SmN est le moins compressible, tandis que SmBi est le plus compressible, indiquant une diminution de la rigidité du matériau à mesure que le numéro atomique du pnictogène augmente.
- **Transition de Phase sous Pression:** Une transition de phase du type NaCl vers CsCl a été mise en évidence sous l'effet de la pression pour tous les composés SmX, et elle était observée égales à 37.8 GPa, 25.2 GPa, 7.8 GPa et 3.99 GPa pour SmP, SmAs, SmSb et SmBi respectivement. Par contre pour SmN il a fallait augmenté la préssion pour observé la transition.
- **Propriétés Magnétiques:** nos résultats ont montré que le SmX sont des matériaux ferromagnétique à l'état fondamental.
- Le moment magnétique était trouvé 5  $\mu\text{B}$  pour tous les composants SmX (X=N, P, As, Sb et Bi) ce qui indique que les SmX sont des matériaux magnétique.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons étudié les propriétés électroniques des composés SmX (**X = N, P, As, Sb, Bi**) cristallisant dans la phase NaCl. Pour cela, deux approximations ont été utilisées : la première est l'approximation GGA (Generalized Gradient

## Conclusion générale

---

Approximation), et la deuxième est une combinaison entre GGA et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ-GGA), connue pour améliorer l'estimation du gap électronique et on a obtenu ce qui suit.

- 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 **SmN** était trouvé demi métal en utilisant les deux approximations avec un gap direct de  $E_g^{X-X}=1,29$  par GGA et un gap direct de  $E_g^{X-X}=2,05$  eV par mBJ-GGA, ce qui est en bon accord avec le travail théorique.
- La structure de bande des composés **SmP** et **SmAs** présente un caractère demi-métal par l'approximation GGA avec un gap indirect de  $E_g^{\Gamma-X}=0,24$  eV et  $E_g^{\Gamma-X}=0,22$  eV respectivement et la même chose pour la mBJ-GGA et avec des gaps  $E_g^{\Gamma-X}=0,71$  eV et  $E_g^{\Gamma-X}=0,63$  eV respectivement.
- Pour SmSb et SmBi le caractère a changé du semi-métal à un demi-métal avec l'approximation mBJ-GGA avec des gaps indirect  $E_g^{\Gamma-X}=0,028$  eV et  $E_g^{\Gamma-X}=-0,05$  pour SmSb et SmBi en utilisant GGA et  $E_g^{\Gamma-X}=0,32$  et  $E_g^{\Gamma-X}=0,39$  par mBJ-GGA.
- Dans le cas des SmX en phase B1, l'analyse faite dans ce travail met en évidence une structure électronique complexe et un caractère métallique, demi-métallique et même semi-métallique varié. Alors que les calculs non spin-polarisés suggèrent un comportement métallique simple, les études spin-résolues montrent que la densité d'états au niveau de Fermi est dominée par les électrons  $f$  de spin majoritaire du samarium. Cela conduit à un caractère demi-métallique : métallique dans le canal de spin majoritaire, mais semi-conducteur dans le canal minoritaire. De plus, une forte hybridation entre les états  $p$  de l'azote et les états  $f$  du samarium contribue à enrichir la structure électronique.
- Le calcul de la densité d'état confirme nos résultats de la structure de bande. Et aussi nous a donné l'originalité des bandes dans les états de spin-down. Autour du niveau de Fermi, les bandes sont construites d'une contribution des états  $4f$  de Sm et une hybridation entre les états  $5d$  de Sm et  $5p$  de X.

Étant donné le peu de données expérimentales disponibles concernant les propriétés considérées de ces composés, nous pensons que l'estimation théorique *du premier principe*

## Conclusion générale

---

constitue le seul outil raisonnable pour obtenir ces informations importantes des propriétés des SmX. Nous espérons que certains de nos résultats apporteront une contribution significative aux données existantes sur les composés SmX (X =N, P, As, Sb, Bi) et qu'ils seront testés théoriquement et expérimentalement à l'avenir.

### Abstract

In this study, we conducted an in-depth investigation of the structural, magnetic, and electronic properties of SmX compounds ( $X = \text{N, P, As, Sb, Bi}$ ), a class of rare-earth pnictides, using the full-potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method as implemented in the WIEN2k code. Our calculations show that the NaCl-type structure is the most stable phase for all compounds. The equilibrium parameters obtained using the GGA-PBEsol approximation is in good agreement with available experimental and theoretical data. The bulk modulus analysis indicates decreasing stiffness with increasing pnictogen atomic number, with SmN being the least compressible and SmBi the most.

A pressure-induced phase transition from NaCl to CsCl structure was identified for all compounds, with critical transition pressures decreasing from SmP to SmBi. Additionally, all SmX compounds exhibit a ferromagnetic ground state with a magnetic moment close to  $5 \mu_B$ , consistent with the presence of localized 4f electrons in samarium.

The electronic structure, studied using both GGA and the modified Becke-Johnson (mBJ-GGA) potential, reveals that SmN exhibits half-metallic behavior, with a larger direct band gap obtained using mBJ-GGA. SmP and SmAs also show half-metallic character with moderate indirect gaps, while SmSb and SmBi transition from semi-metallic to half-metallic behavior when using mBJ-GGA instead of GGA. The band structure and density of states analysis highlight the dominant role of samarium 4f electrons near the Fermi level, especially in the majority-spin channel, leading to half-metallicity—metallic for majority spin and semiconducting for minority spin. Furthermore, strong hybridization between the pnictogen p-states and Sm f- and d-states contributes to the complex electronic behavior of these materials.

**Keywords:** DFT, FPLAPW, SmX, GGA, mBJ, magnetic properties, semimetals, half-metals, DOS, structural properties.

### Résumé

Ce travail présente une étude théorique détaillée des propriétés structurales, électroniques, magnétiques ainsi que des effets de la pression sur les composés SmX (où X = N, P, As, Sb, Bi), basée sur des calculs *ab initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle. Dans cette étude, nous avons exploré de manière approfondie les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés SmX (X = N, P, As, Sb, Bi), une famille de pnictures de terres rares, en utilisant la méthode FPLAPW telle qu'implémentée dans le code WIEN2k. Nos calculs montrent que la phase NaCl constitue la structure la plus stable pour tous les composés étudiés. Les paramètres d'équilibre obtenus à partir de l'approximation GGA-PBEsol sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. Les modules de compressibilité révèlent une tendance décroissante avec l'augmentation du numéro atomique du pnictogène.

Une transition de phase de type NaCl  $\rightarrow$  CsCl sous pression a été identifiée pour tous les composés, avec des pressions critiques décroissantes allant de SmP à SmBi. Par ailleurs, tous les composés SmX présentent un état fondamental ferromagnétique avec un moment magnétique proche de 5  $\mu$ B, caractéristique des électrons 4f du samarium.

L'étude électronique, réalisée avec les approximations GGA et mBJ-GGA, révèle que SmN possède un caractère demi-métallique avec un gap plus large obtenu via mBJ-GGA. SmP et SmAs présentent également un comportement demi-métallique avec un gap indirect modéré. Pour SmSb et SmBi, la transition d'un caractère semi-métallique à demi-métallique est observée lorsqu'on passe de GGA à mBJ-GGA. L'analyse de la structure de bande et de la densité d'états met en évidence une forte contribution des électrons 4f de Sm, particulièrement dans le canal de spin majoritaire, expliquant le caractère demi-métallique des composés. Une hybridation notable entre les états *p* du pnictogène et les états *f* et *d* du samarium enrichit également la structure électronique de ces matériaux.

**Mots-clés :** DFT, FPLAPW, SmX, GGA, mBJ, propriétés magnétiques, semi-métal, demi-métal, propriétés structural, DOS .

## ملخص

تُقدّم في هذا العمل دراسة نظرية مفصّلة للخصائص البنيوية، والإلكترونية، والمغناطيسية، بالإضافة إلى تأثيرات الضغط على مركبات  $SmX$  (حيث  $X = N, P, As, Sb, Bi$ ) ، وذلك من خلال حسابات أولية مبنية على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام حزمة **WIEN2k**. لوصف التفاعل بين الإلكترونات والأيونات، تم اعتماد طريقة الموجات المستوية المعززة بالكامل (FPLAPW) ، مع استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) لتوصيف جهد التبادل والارتباط، بالإضافة إلى تقريب **mBJ-GGA** لتحسين وصف الفجوة الطاقوية.

تم حساب معلمات الخلية البلورية في حالتي استقطاب الدوران (SP) وعدم الاستقطاب (NSP) لكل من البنيوتين NaCl و CsCl. أظهرت النتائج أن جميع مركبات  $SmX$  تُظهر سلوكاً مغناطيسياً وتنبؤ في بنية من نوع NaCl في الظروف العادية. كما بينت دراسة انتقال الطور تحت تأثير الضغط من بنية NaCl الطور (B1 إلى بنية CsCl الطور (B2) ، أن بعض المركبات تمر بانتقال طوري عند ضغوط مرتفعة، بينما قد لا تتبلور مركبات أخرى في الطور CsCl بشكل مستقر.

من الناحية الإلكترونية، أظهرت مركبات  $SmP$  ،  $SmAs$  ،  $SmSb$  و  $SmBi$  طابعاً معدنياً عند استخدام تقريب GGA ، وتحوّلت إلى شبه معدنية عند استخدام تقريب mBJ-GGA. أما مركب  $SmN$  ، فقد أبدى سلوكاً شبه معدني في كلا التقريبين. ولتفسير هذه النتائج، تم تحليل كثافات الحالة الكلية والجزئية (TDOS) و (PDOS)، مما مكّن من تحديد طبيعة الفجوة وموقع مستوى فيرمي. إضافة إلى ذلك، حُسب العزم المغناطيسي الكلي والجزئي لكل مركب، مما أظهر مساهمة كبيرة من إلكترونات 4f لذرة Sm في الخصائص المغناطيسية لهذه المواد.

**الكلمات المفتاحية:** DFT ، FPLAPW ،  $SmX$  ، GGA ، mBJ ، الخواص المغناطيسية، أنصاف المعادن.

---

## Référence

1. 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—Condensed Matter and Materials Physics, 2007. **75**(4): p. 045114.
2. Aerts, C., et al., *Half-metallic to insulating behavior of rare-earth nitrides*. Physical review B, 2004. **69**(4): p. 045115.
3. Aynyas, M., et al. *Properties of samarium nitride: First principle calculations*. in *AIP Conference Proceedings*. 2016. AIP Publishing.
4. Adachi, T., et al., *Phase transitions of lanthanide monophosphides with NaCl-type structure at high pressures*. Physics Letters A, 1998. **250**(4-6): p. 389-393.
5. Çoban, C., et al., *The structural, electronic, elastic, phonon, and thermodynamical properties of the SmX (X= P, Sb, Bi) compounds*. Computational materials science, 2010. **47**(3): p. 758-768.
6. Muthumari, M., et al. *Investigation on half-metallic ferromagnetism in Phosphorous doped SmN-Band structure study*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. IOP Publishing.
7. Svane, A., et al., *Electronic structure of samarium monpnictides and monochalcogenides*. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2005. **71**(4): p. 045119.
8. 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).
9. Fouletier, M., J.-B. Mathieu, and P. Noual, *Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie*1980: Editions Pluralis.
10. Turgeon, K., *Séparation des éléments de terres rares par extraction par solvant: estimation des constantes d'équilibre d'extraction pour la simulation du procédé*. 2018.
11. Flahaut, J., *Les elements des terres rares*. (No Title), 1969.
12. Brown, C.G. and L.G. Sherrington, *Solvent extraction used in industrial separation of rare earths*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1979. **29**(4): p. 193-209.
13. Croat, J.J., et al., *High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets*. Applied Physics Letters, 1984. **44**(1): p. 148-149.
14. Croat, J., *High Energy Product Rare Earth--Iron Magnet Alloys*. Off. Gaz., 1989.
15. Kohn, W. and L. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133, 1965.
16. Schrödinger, E., *Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik. Naturwissenschaften*. 1926: p. 14(28).
17. Born, M. and R. Oppenheimer, *Zur quantentheorie der molekeln*. Annalen der physik, 1927. **389**(20): p. 457-484.
18. Hartree, D.R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge Univ Press.
19. Slater, J., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
20. Kohn, W., "Nobel Lecture: *Electronic Structure of Matter —Wave Functions and Density Functionals*," *Reviews of Modern Physics*. 1 October 1999. **71**.
21. Samir Matar, *Approches Monoélectronique* ,Institut de chimie de matière condense du Bordeaux. 14 sep 2004.
22. Murnaghan, F.D., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1944. **30** p. 5390.
23. 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).
24. Blase, X., , *DFT- les fondements*, Ecole Semat. 2000.
25. Thomas, L.H., *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge

- 
- Philosophical Society, 1927. **23**(05): p. 542-548.
26. 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.
  27. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
  28. Martin, R.M., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 2011.
  29. Reguie, S., *Etude et modélisation du composé  $CuInS_2$  pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire*, Mémoire de magister, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen. 2012.
  30. E. Bruyer, *Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes  $Ln_2Ti_2O_7$  ( $Ln = \text{lanthanides}$ ) et d'Hétérostructures  $SrTiO_3/BiFeO_3$* , Thèse de doctorat, Université D'Artois, France.
  31. Orio, M., *Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre*, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, France. 2007.
  32. Benotmane, S., *Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de  $SrTiO_3$* , Mémoire de master, Université Tahar Moulay, Saida. 2013.
  33. Zaari, H., *Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de  $ZnTe$ ,  $CdFe_2O_4$  et  $MgB_2$* , Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc. 2015.
  34. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
  35. Sham, L.J. and W. Kohn, *One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas*. Physical Review, 1966. **145**(2): p. 561-567.
  36. Zunger, A. and A.J. Freeman, *Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism*. Physical Review B, 1977. **15**(10): p. 5049.
  37. Moruzzi, V., J. Janak, and A. Williams, *Computed Properties of Metals*. 1978.
  38. Slater, J.C., *A Simplification of the Hartree-Fock Method*. Physical Review, 1951. **81**(3): p. 385-390.
  39. P.M. Marcus, *intrnasionnal journal of quntum chemistry* 1967. **1**(6): p. 567.
  40. N. Elyashar and D.D. koelling, *PHYSICAL REVIEW B covering condensed matter and materials physics*. Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals: Niobium, 1976. **13**(12): p. 5362.
  41. 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.
  42. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Physical Review Letters, 1996. **77**(18): p. 3865-3868.
  43. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(22): p. 221101.
  44. Becke, A.D. and M.R. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*. Physical Review A, 1989. **39**(8): p. 3761-3767.
  45. 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.
  46. Vanderbilt, D., *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical Review B, 1990. **41**(11): p. 7892-7895.
  47. Kazunaka Endo, K.Y., Kenzo Deguchi, *Structure analysis of metal(I) halide mixed crystals by Masnmr and X-ray diffraction methods—II.  $CuBr_{1-x}I_x$  crystal*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, January 1993. **54**(1).
  48. Amy Y. Liu, R.M.W., and Marvin L. Cohen, *Atomic arrangement and electronic structure of  $BC_2N$* . PHYSICAL REVIEW B

- 
- covering condensed matter and materials physics, January 1989. **39**: p. 1760.
49. 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.
  50. 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.
  51. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
  52. Richard M. Martin, R.M.M., *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 2004.
  53. Sutton, A.P., *Electronic Structure of Materials*. 1992.
  54. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060-3083.
  55. 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.
  56. 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.
  57. Thijsen, J.M., *Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press* 1999.
  58. 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.
  59. Singh, D.J., *Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd*. Physical Review B, 1991. **44**(14): p. 7451-7454.
  60. Goedecker, S. and K. Maschke, *Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials*. Physical Review B, 1990. **42**(14): p. 8858-8863.
  61. Singh, D. and H. Krakauer, *H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations*. Physical Review B, 1991. **43**(2): p. 1441-1445.
  62. Singh, D.J., K. Schwarz, and P. Blaha, *Electric-field gradients in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions*. Physical Review B, 1992. **46**(9): p. 5849-5852.
  63. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D.J. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid State Communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
  64. Boutaiba, F., A. Zaoui, and M. Ferhat, *Fundamental and transport properties of ZnX, CdX and HgX (X= S, Se, Te) compounds*. Superlattices and Microstructures, 2009. **46**(6): p. 823-832.
  65. Blöchl, P.E., O. Jepsen, and O.K. Andersen, *Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1994. **49**(23): p. 16223.
  66. Ahuja, R., et al., *Elastic and high pressure properties of ZnO*. Journal of applied physics, 1998. **83**(12): p. 8065-8067.
  67. Godby, R., M. Schlüter, and L. Sham, *Quasiparticle energies in GaAs and AlAs*. Physical review B, 1987. **35**(8): p. 4170.
  68. C, K., *Introduction to Solid State Physics”, 7th Edition*. 1986.
  69. Murnaghan, F.D., *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
  70. Meyer, C., et al., *Near-zero-moment ferromagnetism in the semiconductor SmN*. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 2008. **78**(17): p. 174406.
  71. Duan, C.-G., et al., *Electronic, magnetic and transport properties of rare-earth mononictides*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(31): p. 315220.
  72. Hulliger, F., B. Natterer, and K. Rüegg, *Low-temperature properties of samarium mononictides*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1978. **32**: p. 37-42.
  73. Pollak, R., et al., *Temperature-and composition-dependent valence mixing of Sm in cation-and*

- 
- anion-substituted SmS observed by x-ray photoemission spectroscopy*. Physical Review Letters, 1974. **33**(14): p. 820.
74. Shafiq, M., et al., *Advances in Materials Science and Engineering*. Journal of Applied Material Science & Engineering Research, 2018. **2**: p. 1.