

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : PhAPP02/2020.....



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : BELAID Nadjat

Intitulé

**Etude des propriétés physiques fondamentales
de quelques composés de terres rares**

Soutenu le / 06/2020 devant le jury composé de:

CHARIFI Zoulikha	Université de M'sila	Président
BAAZIZ Hakim	Université de M'sila	Promoteur
BOUFERACHE Karim	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

*Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout-puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux LPCM de l'université de M'sila.

*Je remercie très sincèrement mon encadreur le **Pr. BAAZIZ Hakim** de m'avoir fait l'honneur de m'encadrer et de m'avoir fortement aidé et consacré beaucoup de son précieux temps durant l'élaboration de ce travail.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à **Pr. CHARIFI Zoulikha** qui je bénéficiais de sa connaissance scientifique approfondis.*

*Un grand merci au **MCA « GHELLAB Torkia »** pour ses aides techniques, son savoir scientifique de qualité, ses avis, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

*Je remercie vivement le **Pr. CHARIFI Zoulikha**, le **Pr. BAAZIZ Hakim** et le docteur **BOUFERACHE Karim** maître de conférences à l'Université de M'sila d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.*

Remerciements à ma famille, mes collègues et mes amis pour leurs soutiens, leurs présences et leurs encouragements.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Belaid Nadjat

DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à
Mes chers parents qui ont toujours été là pour moi
tout au long de mes études.*

Mes frères et mes sœurs.

Toute ma famille.

*Tous mes amis et mes collègues.
Spécialement L. Khadidja et D. Adala.*

*Tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce
travail.*

Liste des Figures

N°	Titre	Page
Figure I.1	Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev	5
Figure I.2	Disque dur des ordinateurs.	9
Figure II.1	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	20
Figure III.1	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	27
Figure III.2	Les fenêtres d'énergies multiples	36
Figure III.3	L'organigramme des programmes du code <i>Wien2K</i> .	39
Figure IV.1	Structure cristalline des composés SmX (X= P, Sb, Bi) dans toutes les phases	42
Figure IV.2.a	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétiques et non magnétiques du composé SmP dans toutes structures cristallines calculée par GGA	46
Figure IV.2.b	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétiques et non magnétiques du composé SmSb dans toutes structures cristallines calculée par GGA.	47
Figure IV.2.c	La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétiques et non magnétiques du composé SmBi dans toutes structures cristallines calculée par GGA.	48
Figure IV.3	La variation de l'énergie totale E(Ry) en fonction du rapport c/a pour les composés SmX(X = P, Sb, Bi) avec l'approximation GGA.	49
Figure. IV.4.a	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmP dans toutes structures cristallines calculée par GGA.	54
Figure IV.4.b	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmSb dans toutes structures cristallines calculée par GGA.	54
Figure IV.4.c	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmBi dans toutes structures cristallines calculée par GGA.	55
Figure IV.5.a	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmP dans les phases B1, B2 et tétragonale calculée par GGA.	57

Figure. VI.5.b	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmSb dans les phases B1, B2 et tétragonale calculée par GGA.	58
Figure. VI.5.c	La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmBi dans les phases B1 et tétragonale calculée par GGA	59
Figure.VI.6. a	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé SmP dans les phases B1, B2 et tétragonale calculée par GGA.	61
Figure.VI.6. b	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé SmSb dans les phases B1, B2 et tétragonale calculée par GGA..	62
Figure.VI.6. c	La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé SmBi dans les phases B1 et tétragonale calculée par GGA.	63
Figure IV.7	Première Zone de Brillouin (a) structure CFC et (b) structure Tétragonale.	65
Figure. VI.8.a	La structure de bandes du composé SmP dans la phase B1 calculée par GGA, mBJ et EVGGA.	66
Figure. VI.8.b	La structure de bandes du composé SmSb dans la phase B1 calculée par GGA, mBJ et EVGGA.	67
Figure. VI.8.c	La structure de bandes du composé SmBi dans la phase tétragonale calculée par GGA, mBJ et EVGGA.	68
Figure.VI.9. a	La densité d'états de SmP dans la phase B1 calculée par GGA, mBJ et EVGGA.	72
Figure.VI.9. b	La densité d'états de SmSb dans la phase B1 calculée par GGA, mBJ et EVGGA.	73
Figure.VI.9. c	La densité d'états de SmBi dans la phase tétragonale calculée par GGA, mBJ et EVGGA.	74
Figure. VI.10	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique(c).	77

Liste des Tableaux

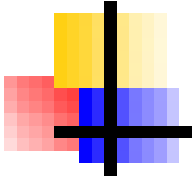
N°	Titre	Page
Tableau I.1	Configurations électroniques des terres rares et les ions Ln^{3+}	7
Tableau IV.1	Les valeurs des R_{MT} , K_{point} et $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}}$ des composés SmX ($X= \text{P, Sb, Bi}$)	44
Tableau IV.2.a	Les propriétés structurales du SmP : Les constantes du réseau a , c et c/a , le module de compressibilité B , son dérivé B' et l'énergie totale minimale E_{min} . Calculées par GGA	50
Tableau IV.2.b	Les propriétés structurales du SmSb : Les constantes du réseau a , c et c/a , le module de compressibilité B , son dérivé B' et l'énergie totale minimale E_{min} . calculées par GGA	51
Tableau IV.2.c	Les propriétés structurales du SmBi : Les constantes du réseau a , c et c/a , le module de compressibilité B , son dérivé B' et l'énergie totale minimale E_{min} . calculées par GGA	52
Tableau.VI.3	Les valeurs de la pression de transition (p_t) en GPa calculées par les deux méthodes.	63
Tableau.VI.4	Les valeurs des gaps d'énergie E_g (eV) pour les composés SmX ($X=\text{P, Sb, Bi}$) calculées par GGA, mBJ et EVGGA.	69
Tableau.VI.5	La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down de Fermi par les approximations GGA, mBJ et EVGGA avec la polarisation P pour les composés SmX ($X=\text{P, Sb, Bi}$).	77
Tableau.VI.6	Les valeurs théoriques du moment magnétique (m_0) calculées pour les SmX ($X= \text{P, Sb, Bi}$) par l'approximation GGA, mBJ et EVGGA.	79

Table des matières

<i>N°</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Introduction générale</i>		1
<i>Chapitre I : Généralités sur les terres rares</i>		
I.1	Introduction	4
I.2	Définition	4
I.3	Structure cristalline	5
I.4	Configuration électronique	6
I.5	Propriété et Applications	7
I.5.1	Applications liées aux propriétés chimiques et structurales	8
I.5.2	Applications liées aux propriétés optiques	8
I.5.3	Applications liées aux propriétés magnétiques	9
	Référence	10
<i>Chapitre II : La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i>		
II.1	Introduction	11
II.2	L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	11
II.3	L'approximation de Born-Oppenheimer	13
II.4	L'approximation de Hartree-Fock	14
II.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	15
II.5.1	L'approche de Thomas-Fermi	16
II.5.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
II.5.3	Les équations de Kohn-Sham	17
II.5.4	Solution des équations de Kohn-Sham	18
II.6	Différents types de fonctionnelles	21
II.6.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	21
II.6.1.1	La généralisation de L'approximation LDA (LSDA)	21
II.6.2	L'approximation de gradient généralisé (GGA)	22
II.6.3	Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA	22

II.6.4	L'approximation EV-GGA	24
	Référence	25
<i>Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisée (FP-LAPW)</i>		
III.1	Introduction	26
III.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW)	26
III.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	29
III.3.1	Principe de la méthode LAPW	29
III.4	Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW	30
III.5	Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	30
III.6	Construction des fonctions radiales	31
III.6.1	Les fonctions radiales non relativistes	32
III.6.2	Les fonctions radiales relativistes	33
III.7	Amélioration de la méthode (FP-LAPW)	35
III.7.1	Les fenêtres d'énergie multiple	35
III.7.2	Développement en orbital local (LAPW+LO)	36
III.8	Le code WIEN2k	36
III.8.1	Description générale du code de simulation de code WIEN2k	36
III.8.2	L'algorithme du Wien2k	37
III.8.2.1	Initialisation	37
III.8.2.2	Calcul SCF (cycle auto-cohérent)	38
III.8.2.3	Détermination des propriétés	38
	Référence	40
<i>Chapitre IV: Résultats et discussions</i>		
IV.1	Introduction	41
IV.2	La structure cristalline des composés SmX(X= P, Sb, Bi)	41
IV.3	Détail de calcul	43
IV.4	Les Propriétés structurales et transition de phase	44

IV.4.1	Détermination des paramètres structuraux des composés SmX (X=P, Sb, Bi)	44
IV.4.2	Etude de la stabilité des phases des composés SmX (X=P, Sb et Bi)	53
IV.4.2.1	La pression de transition structurale	56
IV.5	Les propriétés électroniques des SmX (X=P, Sb, Bi)	64
VI.5.1	Structure de bandes d'énergie	64
IV.5.2	La densité d'états électronique	71
VI.6	Les propriétés magnétiques des SmX (P, Sb, Bi)	79
VI.6.1	Rappel de magnétisme	79
VI.6.2	Moment magnétique des composés SmX (X=P, Sb et Bi)	80
	Référence	81
<i>Conclusion générale</i>		



Introduction générale

I.1. Introduction générale :

Avec le développement toujours plus rapide de la technologie et de l'industriel, les matériaux terres rares ont trouvé un intérêt dans leurs nombreuses applications dans les équipements hautes-technologies telles que les téléphones portables, les ordinateurs, les téléviseurs à écran plat, les voitures hybrides ou les ampoules basse consommation.

Actuellement, le Samarium et leur composé ont attirés une grande attention en raison de leurs applications potentielles dans les aimants permanents (SmCo), les Lasers à rayons X et les capture neutronique. Les diverses applications des matériaux terres rares sont dues à leurs propriétés structurales, magnétiques, optiques et électroniques uniques. Donc beaucoup d'effort de recherche a été concentré en compréhension de leurs propriétés physiques et l'application pratique.

La simulation numérique est devenue aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique, sans besoin expérimentale à priori des systèmes étudiés. Il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision les propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et ceci en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, en particulier les méthodes «ab-initio», employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) développée par Hohenberg-Kohn [1] et Kohn-Sham [2]. Ces méthodes sont adaptées aux différents types de problèmes rencontrés et permettent d'explorer et de modéliser avec précisions plusieurs propriétés physico-chimiques de la matière.

Parmi les méthodes ab-initio les plus connues sont les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années

Les objectifs principaux du présent travail sont : Une contribution à l'étude des propriétés structurales (les paramètres du réseau cristallin, le module de compressibilité), électroniques (structure de bandes et la densité d'états), pour les composé SmX (X=P, Sb, Bi) dans les phases B1(NaCl), B2(CsCl), B3 (zinc blende) et tétragonale, ainsi que la stabilité de leurs structures cristallines.

Pour faciliter la lecture de ce manuscrit, il est organisé en quatre chapitres comme suit :

Le premier chapitre fournit une brève recherche bibliographique sur les terres rares qui comprend des informations importantes avec les applications les plus connus de ces matériaux

Dans le deuxième chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et nous montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA [3] et encore l'approximation mBJ-GGA [4].

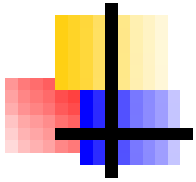
Le troisième chapitre présente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés des composé SmX ($x=P, Sb, Bi$). Nous avons également décrit les différentes approximations utilisées dans cette thèse, ainsi que le code Wien2k [5].

Ensuite, on présente dans le dernier chapitre (quatrième chapitre) notre contribution à l'étude des différentes propriétés structurales, la transition de phase en fonction de la pression hydrostatique et les propriétés électroniques. Aussi nous avons étudié les propriétés magnétiques (moment magnétique) du SmX ($X= P, Sb, Bi$).

Finalement, l'ensemble des résultats essentiels acquis est résumé dans la conclusion générale.

Référence :

- [1] S. Dronet (Doctorant), M. Bouvet. (Maitre de Conférences ESPCI) Préceptorat ESPCI-124^{ème} promotion, (2006 / 2007).
- [2] A. Zahia, *Mémoire de Magister, Université de Kasdi Merbah* (2006)
- [3] Y. Andres, G. Thouand, M. Boualam, M. Mergeay. *Factors influencing the biosorption of gadolinium by microorganisms and its mobilization from sand. Appl Microbiol Biotechnol* (2000) 262-7.
- [4] TP. Rao, R. Kala, *On-line and off-line preconcentration of trace and ultratraceamounts of lanthanides, Talanta* (2004) 949-59.
- [5] D. N. Wallace, *The use of rare earth elements in zeolite cracking catalysts. ACS Symposium Series* (USA), 164, p. 101 (1981).
- [6] J. C. Gadea, *Les terres rares dans l'industrie du verre. L'Industrie Céramique*, 854, nov. (1990).
- [7] M. Laczka, L. Stoch, *Rare earth elements as components of special glasses. J. Less Common Metals* (NL), 166, p. 139 (1990).
- [8] G. Blasse, *Rare earth spectroscopy in relation to materials science. Mat. Chem. Phys.* (NL), 31, p. 3 (1992).
- [9] A. L'évêque, P. Maestro, *Editions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J6 630.



Chapitre I

*Généralités sur les terres
rares*

I.1. Introduction :

Les terres rares, bien qu'elles soient moins connues que les autres éléments du tableau périodique de Mendeleïev, elles font partie de notre quotidien et présentes dans de nombreuses applications.

Ces éléments connues et étudiées depuis le début du XIXe siècle, en 1787 le suédois, Carl Axel Arrhénius découvrit un minerai noir particulier dans les carrières de feldspath d'Ytterby qui a permis de nommer l'yttrium, près de Stockholm. Le finlandais Johan Gadolin en 1794 en sépara un oxyde non caractérisé. En 1803 un autre oxyde du même type fut isolé par Jacob Berzélius et Wilhem Hisinger à partir d'un autre minerai découvert en Suède et appelé cériite. En fait ces oxydes n'étaient pas des corps simples. En 1907 on élucida la composition de ces deux minerais qui contenaient 15 éléments différents.

I.2. Définition :

Les terres rares sont un groupe de 17 éléments chimiques métalliques repris dans le tableau périodique de Mendeleïev (**Figure I.1**). Elles rassemblent 15 lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium) auxquels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique.

L'appellation « terres rares » provient de l'époque de leur découverte : 'terres' parce qu'on les a d'abord extraits à l'état d'oxydes dans la croûte terrestre, mais ne sont pas exceptionnellement 'rares' comme l'indiquerait leur nom. Certes, ils comptent parmi les éléments les moins abondants.

1												118																									
1	H											2	He																								
1.007 - 1.009												4.000																									
3		4												5		6		7		8		9		10													
3	Li	4	Be	atomic number										5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne												
6.900 - 6.907		9.012		Symbol										10.80 - 10.83		12.00 - 12.03		14.00 - 14.01		15.99 - 16.00		18.99		20.18													
				standard atomic weight																																	
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar												
22.99		24.31												26.98		28.09 - 28.09		30.97		32.06 - 32.06		35.44 - 35.44		39.95													
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr		
39.10		40.08		44.96		47.87		50.94		52.00		54.94		55.85		58.93		58.69		63.55		65.38		69.72		72.63		74.92		78.96		79.90		83.80			
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe		
85.47		87.62		88.91		91.22		92.91		95.94		98.91		101.1		102.9		106.4		107.8		112.4		114.8		118.7		121.8		127.6		126.9		131.3			
55	Cs	56	Ba	57 - 71	Lanthanoids	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn		
132.9		137.3				178.5		180.9		183.8		186.2		188.9		191.2		193.1		197.0		200.6		204.4		207.2		209.0									
87	Fr	88	Ra	89 - 103	actinoids	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn														
						108.1		112.4		115.0		118.7		121.8		125.0		128.9		132.9		137.3		140.9		145.0		150.0		155.0		160.0		165.0			
Lanthanoids		57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu						
Actinoids		89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr						
		138.9		140.1		140.9		144.2		150.4		152.0		158.9		162.5		167.3		171.9		175.0		178.9		183.0		188.0		193.0		198.0		203.0			

Figure I.1 : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev.

Les éléments terres rares sont souvent subdivisés en deux sous-groupes selon leur masse atomique :

1. Les terres rares légères :

Aussi appelées terres cériques, qui comprennent les éléments allant du lanthane à l'euporium ($^{57}\text{La} \rightarrow ^{63}\text{Eu}$).

2. Les terres rares lourdes :

Dites aussi terres yttriques, qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium au lutétium ($^{64}\text{Gd} \rightarrow ^{71}\text{Lu}$), ainsi que l'yttrium.

I.3. Structure cristalline :

Les terres rares apparaissent dans quatre types de réseaux : le réseau cubique centré (c.c.), le réseau cubique à faces centrées (c.f.c.), le réseau hexagonal compact (h.c.), et le réseau tétragonal. Ainsi, si la température (ou la pression) est variée, il est possible d'observer des transitions structurales entre différents réseaux dans plusieurs terres rares. Par exemple, à très haute température et légèrement au-dessous de leur point de fusion, une majorité d'entre elles adoptent une structure cubique centrée [1].

I.4. Configuration électronique :

Les propriétés des éléments terres rares sont intimement liées à leurs configurations électroniques (**Tableau. I.1**).

Les configurations électroniques des terres rares dans leurs états de valences usuels ([Ar], [Kr] et [Xe] correspondent respectivement aux couches électroniques complètes de l'argon, du krypton et du xénon), telle que :

- Ar ¹⁸ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- Kr ³⁶ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$
- Xe ⁵⁴ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$

Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides font partie de la sixième période et suivent le lanthane. Ils possèdent la structure électronique suivante :

[Xe] $6s^2 4f^m 5d^n$ où $n = 0$ ou 1 et m varie de 0 à 14 . La couche $4f$ est une couche électronique interne.

L'état d'oxydation le plus stable pour les lanthanides étant trivalent, tel que les éléments $4f$ perdent facilement 3 électrons pour donner des ions Ln^{3+} qui possèdent une configuration électronique [Xe] f^m . Cela implique que les propriétés physiques de ces éléments dépendent en grand partie des caractéristiques de la partie radiale de la fonction d'onde associée aux orbitales atomiques f .

Type	Numéro Atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique	Configuration électronique Ln^{3+}
Lanthanides	57	Lanthane	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰
	58	Cérium	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹
	59	Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
	60	Néodyme	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
	61	Prométhéum	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
	62	Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
	63	Europium	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
	64	Gadolinium	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
	65	Terbium	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
	66	Dysprosium	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
	67	Holmium	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
	68	Erbium	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
	69	Thulium	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
	70	Ytterbium	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
71	Lutetium	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	
	21	Scandium	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	
	39	yttrium	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	

Tableau. I.1 : Configurations électroniques des terres rares et les ions Ln^{3+} .

I.5. Propriétés et Applications :

La configuration des électrons dans la structure atomique confère donc aux terres rares des propriétés particulièrement intéressantes, dont les principales sont leurs propriétés électroniques, optiques, magnétiques ou encore catalytiques. Ces propriétés uniques les rendent indispensables au fonctionnement d'une gamme sans cesse croissante d'applications tels que la fabrication des lasers, supraconducteurs, catalyseurs de fissuration pour le pétrole, équipements miniaturisés, lampes fluorescents, satellites, phosphore, amortisseurs de rayonnement ultraviolet, aimants permanents et stockages de données informatisées [2,3].

I.5. 1. Applications liées aux propriétés chimiques et structurales :**• Catalyse :**

Les terres rares sont mises en jeu dans de nombreuses réactions catalytiques. Deux domaines d'application importants relèvent des applications industrielles. D'une part, la stabilisation des zéolithes par les terres rares permet à ces catalyseurs essentiels de l'industrie du craquage pétrolier de conserver une acidité importante, même dans l'environnement agressif auquel ils sont soumis. Cette acidité est une propriété primordiale pour l'aptitude à convertir les molécules de masse moléculaire élevée en espèces plus légères exploitables industriellement pour le grand public (gazoles, essences) [4].

• Verres :

L'industrie verrière est très consommatrice de terres rares, dans des domaines variés mettant en jeu des diverses propriétés de celles-ci [5,6]. Le pouvoir oxydant du cérium tétravalent est mis à profit pour transformer le fer divalent bleu intense en fer trivalent jaune très pâle, ce qui permet de diminuer la coloration induite par cette impureté fréquente dans les produits de départ pour formulations verrières.

• Céramiques :

Les propriétés chimiques et structurales des terres rares sont également mises à profit dans l'industrie des céramiques techniques : le meilleur exemple est celui de la zircone dont la structure cristalline est stabilisée dans la forme quadratique ou cubique, ou dans un mélange des deux, par ajout de quantités déterminées d'oxyde d'yttrium.

I.5. 2. Applications liées aux propriétés optiques :

La quasi-insensibilité des niveaux d'énergie occupés par les électrons 4f vis-à-vis du champ cristallin se traduit par des transitions électroniques entre niveaux discrets et, de ce fait, par des absorptions ou émissions de lumière à caractère fortement monochromatique [7]. Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières mises à profit dans l'industrie du verre et de la céramique où les terres rares entrent dans la composition des pigments (vert de praséodyme, violet au néodyme ou rose de l'erbium). Au niveau de l'émission, les applications se sont développées, en liaison avec la disponibilité industrielle des terres rares à des puretés suffisantes : télévision couleur, éclairage fluorescent et radiographie médicale.

I.5. 2. Applications liées aux propriétés magnétiques :

Les terres rares sont principalement utilisées pour leurs propriétés magnétiques dans les aimants permanents de type Néodyme-Fer-Bore (*Nd-Fe-B*). Il existe également une autre sorte d'aimant à base de ces éléments, moins utilisée, composée d'un alliage Samarium-Cobalt (*Sm-Co*). Dans les deux cas, ce sont des aimants de très petite taille mais extrêmement puissants, caractéristiques indispensables à la miniaturisation. Ils se retrouvent dans de nombreux produits tels que les disques durs d'ordinateurs (Sur les 500 g que pèse un disque dur, l'aimant permanent en représente 15 g, lui-même étant constitué d'environ 4,5 g de terres rares : 4,2 g de néodyme et 0,3 g de dysprosium) (**Figure. I.2**), les écouteurs ou encore les systèmes de stockage de données comme ceux présents dans les iPods. Les aimants permanents jouent également un rôle déterminant dans les technologies vertes puisqu'ils sont par exemple nécessaires à la fabrication des éoliennes ou encore des moteurs de voitures hybrides et électriques.

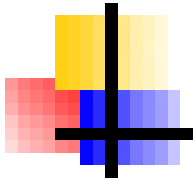


Figure. I.2 : Disque dur des ordinateurs.

Toutes ces applications nouvelles, faisant appel à la spécificité des propriétés des lanthanides, permettent de penser que ces éléments prendront dans l'avenir une importance industrielle croissante, et expliquent que les spécialistes les considèrent comme les “matériaux du XXI^e siècle” [8].

Référence :

- [1] A. Zahia, Mémoire de Magister, *Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2k*, Université de Kasdi Merbah (2006).
- [2] Y. Andres, G. Thouand, M. Boualam, M. Mergeay. *Factors influencing the biosorption of gadolinium by microorganisms and its mobilization from sand. Appl Microbiol Biotechnol* (2000) 262-7.
- [3] TP. Rao, R. Kala, *On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides*, *Talanta* (2004) 949-59.
- [4] D. N. Wallace, *The use of rare earth elements in zeolite cracking catalysts. ACS Symposium Series* (USA), 164, p. 101 (1981).
- [5] J. C. Gadea, *Les terres rares dans l'industrie du verre. L'Industrie Céramique*, 854, nov. (1990).
- [6] M. Laczka, L. Stoch, *Rare earth elements as components of special glasses. J. Less Common Metals* (NL), 166, 139 (1990).
- [7] G. Blasse, *Rare earth spectroscopy in relation to materials science. Mat. Chem. Phys.* (NL), 31, 3 (1992).
- [8] A. L'évêque, P. Maestro, *Editions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J6 630.



Chapitre II

*La théorie de la fonctionnelle
de la densité*

DFT

II.1. Introduction :

La physique du solide consiste l'application de la mécanique quantique à des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant afin d'extraire les différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux, cependant à cause du nombre important des interactions. La résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible.

Dans ce chapitre, nous exposerons les différents niveaux d'approximation nécessaire à la résolution de cette équation, Comme un premier niveau, l'approximation adiabatique consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques, puis on passe au deuxième niveau, on montre deux méthode HF et DFT, l'approximation de Hartree-Fock se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonction spin orbitales mono électronique, et la DFT où l'énergie totale de l'état fondamentale est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$.

Les calculs ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Le point de départ de tous les développements de ces méthodes est l'équation de Schrödinger [1].

II.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

L'équation de Schrödinger est l'équation qui permet de trouver l'énergie totale et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de n électrons et N noyaux atomique. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1] :

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

Avec :

- H : l'opérateur hamiltonien de système qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle).
- E : est l'énergie propre du système.
- ψ : la fonction propre, elle contient toute l'information du système.

L'opérateur Hamiltonien est défini par :

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

1 - T_e est l'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \right) \quad (\text{II-3})$$

Avec m_e : la masse de l'électron.

2 - T_n est l'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_n = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2M_i} \right) \quad (\text{II-4})$$

Avec M_i : la masse du noyau i .

3 - V_{e-e} est l'énergie potentielle d'interaction des électrons deux par deux :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-5})$$

4 - V_{n-n} est l'énergie d'interaction des noyaux deux par deux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-6})$$

Où z_i et z_j sont les nombres atomiques des noyaux i et j .

5 - V_{e-n} est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons :

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-7})$$

Donc Hamiltonienne totale s'écrit sous la forme :

$$H_{tot} = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \right) + \sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2M_i} \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-8})$$

Et l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\begin{aligned} & (T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}) \\ & = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e}, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}) \end{aligned} \quad (\text{II-9})$$

La résolution de l'équation (II-1) pour un système de (N_e et N_n) corps en interaction est très compliqué. Pour les systèmes poly-électroniques l'équation contient $3(Z+1)N$ variables, N étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égale $2,25 \cdot 10^{24}$, donc il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul

d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (*Max Born* et *Robert Oppenheimer*) supposent que le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c.-à-d. une partie nucléaire et une partie électronique. De ce fait, la fonction d'onde nucléaire s'écrit :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II-10})$$

Cette approximation est basée sur l'approximation adiabatique connu sous le nom « approximation adiabatique de *BO* » [2] qui est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [3].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent de se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable alors ($T_n \approx 0$) et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante ($V_{n-n} = C^{ste}$) [4]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [5].

Le hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II-11})$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

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

V_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-12})$$

Alors :

$$\left[\sum_i -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II-13})$$

Où

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

L'équation (II.13) obtenue est plus simple que l'originale, mais elle décrit un problème à N corps dont la résolution reste très difficile à cause de la complexité des interactions électron-électron.

Une approche qui a eu du succès a été la réduction de l'équation (II.13) à un problème à un seul corps, comme la montre l'approximation de *Hartree-Fock* [6,7].

II.4. L'approximation de *Hartree-Fock* :

En 1928, une approximation introduite par **Hartree** consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit :

$$H = \sum H_i \quad (\text{II-14})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II-15})$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-16})$$

$U_i(\vec{r}_i)$: Le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux j .

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-17})$$

$V_i(\vec{r}_i)$ est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier, quant à elle, à la forme d'un produit de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \prod_i \psi(\vec{r}_i) \quad (\text{II-18})$$

$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne})$ est la fonction d'onde du système à N corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques.

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II-19})$$

Avec :

$$H_i \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-20})$$

Le système d'équation (II.18) se résout de manière auto-cohérente. Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron. Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree.

En 1930, **Fock** [8] a proposé d'appliquer « Le principe d'exclusion de Pauli » pour corriger ce défaut, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de **Slater** [8].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{Ne}(\vec{r}_1) & \psi_{Ne}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-21})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette approximation à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électron comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité :

Comme son nom l'indique, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant toutes les propriétés physico-chimiques comme des fonctionnelles de la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$. Du point de vue historique, l'origine de la *DFT* revient au modèle théorique développé par **Thomas** et **Fermi** [9, 10] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de **Hohenberg** et **Kohn** [11] d'une part et **Kohn** et **Sham** [12] d'autre part permette d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la *DFT* moderne que l'on utilise aujourd'hui.

Le modèle de *Thomas-Fermi* est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde dépendant de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. C'est dans cet esprit qu'en 1964, **Hohenberg et Kohn** [11] ont formulé et démontré deux théorèmes qui ont mis dans un cadre mathématique les idées précédentes. Ces deux théorèmes sont les piliers de la *DFT* telle qu'elle est admise aujourd'hui.

II.5.1. L'approche de *Thomas-Fermi* :

La théorie de la fonctionnelle de la densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi. Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique **Thomas et fermi** (1927) [9, 10] avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène pour construire les mêmes quantités pour le système inhomogène de la façon suivant :

$$E = \int E_{\alpha} [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-22})$$

Où $E_{\alpha} [\rho(\vec{r})]$ représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, C'est-à-dire que le système inhomogène est considéré localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

Un peu plus tard, Dirac [13] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

II.5.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) sont basés sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par **Hohenberg et Kohn** [11].

Théorème 01 :

L'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK} [\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-23})$$

Où F_{HK} représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

$$F_{HK} = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-24})$$

Théorème 02 :

Ce théorème montre que le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E[\rho]$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II-25})$$

Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel :

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (\text{II-26})$$

Hohenberg et **Kohn** ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie $E(\rho_0)$ et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité.

II.5.3. Les équations de Kohn-Sham :

C'est l'approche proposée par **Kohn** et **Sham** [12] en (1965), étant donné que le seul terme qu'elle laisse indéterminé c'est le terme d'échange-corrélation, et dont il fournit une approximation.

L'idée est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité et la même énergie. Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée. La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules indépendantes :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-27})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_{xc}(\rho) + E_H(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r \quad (\text{II-28})$$

Avec :

- T_{KS} L'énergie cinétique des particules indépendantes.
- $E_H(\rho)$ L'énergie d'Hartree.
- $E_{xc}(\rho)$ L'énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'ondes φ_i sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff} \right) \varphi_i(\vec{r}) = \xi_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-29})$$

Avec :
$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{II-30})$$

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

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-31})$$

Et $V_H(\vec{r})$ le terme de Hartree.

II.5.4. Solution de l'équation de Kohn-Sham :

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Kohn-Sham consiste deux points :

Premièrement, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\varphi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b(\vec{r}) \quad (\text{II-32})$$

$\varphi_p^b(\vec{r})$: sont les fonctions de base appelé aussi orbitales de Kohn-Sham.

C_p^m : Les coefficients de développement.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée les coefficients C_p^m pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale.

Deuxièmement, cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent SCF (Self Consistent Field) (Figure II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{int} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H_{ij} - \xi_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (\text{II-33})$$

$H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$: Représente la matrice hamiltonienne.

$S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$: La matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{int} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-34})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage, qui devrait être suffisamment petit pour atteindre la convergence où ($1 \geq \alpha > 0$), et cela se produit lorsque ($\rho_{out} \approx \rho_{in}$) et donc la densité obtenue à la convergence correspond à l'énergie de l'état fondamentale du système.

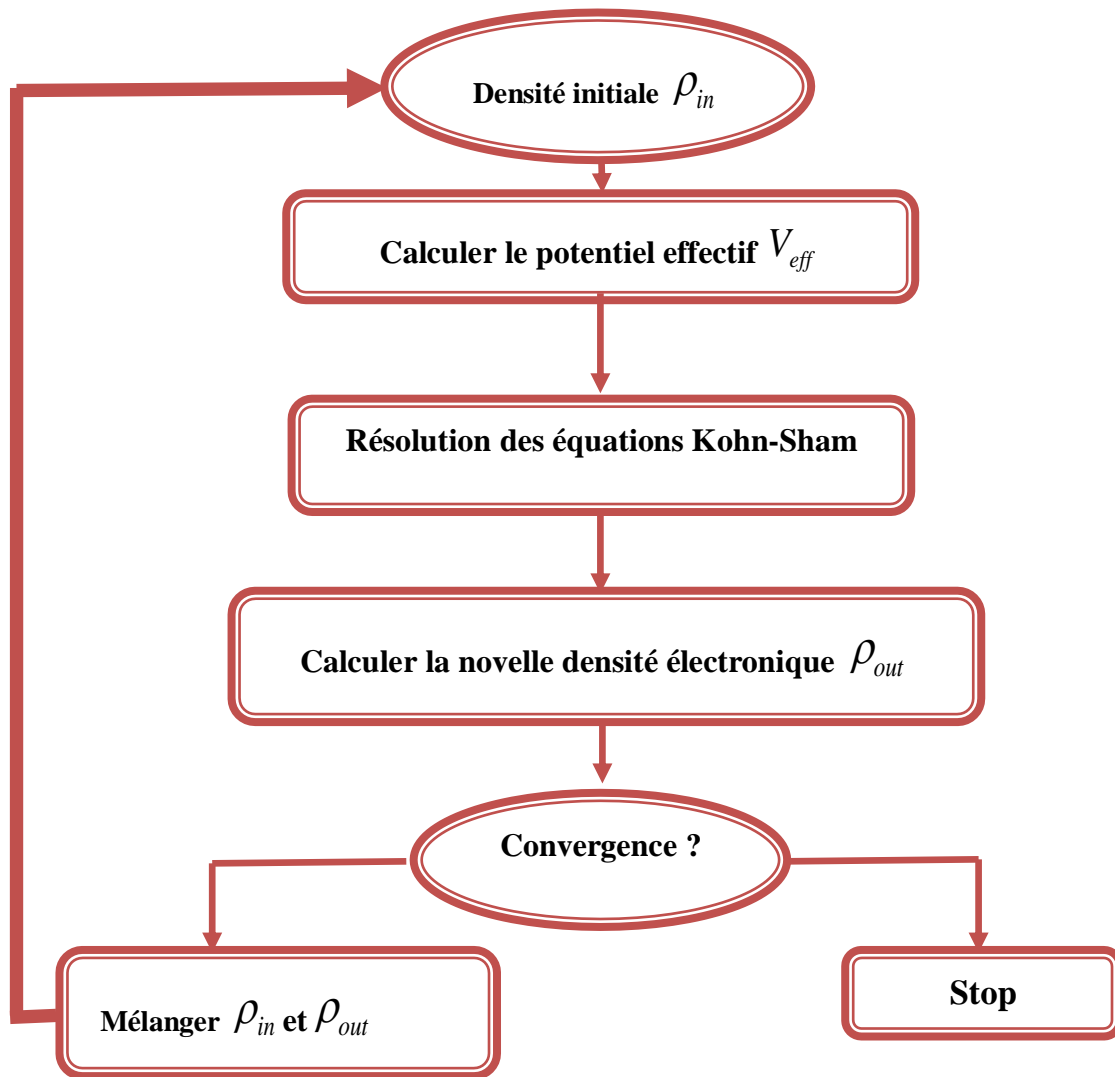


Figure II-1 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.6. Différents types de fonctionnelles :

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que

$E_{xc} [\rho(\vec{r})]$ n'est connu qu'approximativement [14].

II.6.1. L'approximation de la densité locale LDA :

L'approximation de la densité locale ou *LDA*, est la plus simple des approximations qui permet de transformer la *DFT*, théorie à *N* corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter.

L'idée est qu'un système non homogène peut être considéré comme étant localement homogène avec une densité électronique ρ uniforme. L'énergie d'échange-corrélation

$E_{xc} [\rho(\vec{r})]$ s'écrit de la manière suivante [15] :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}} [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-35})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial \left(\int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA} [\rho(\vec{r})] \right)}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{LDA} + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-36})$$

La fonction $E_{xc}^{LDA} [\rho]$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit :

$$E_{xc}^{LDA} [\rho] = \varepsilon_x^{LDA} [\rho] + \varepsilon_c^{LDA} [\rho] \quad (\text{II-37})$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [16] :

$$\varepsilon_x^{LDA} [\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II-38})$$

II.6.1.1. La généralisation de l'approximation LDA (*LSDA*) :

La généralisation de la *LDA* au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit à la *LSDA* (Local Spin Density Approximation). L'introduction du spin consiste à prendre en compte deux populations $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité.

Le système et ε_{XC} sont alors décrits par ces deux fonctions.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [17,18] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II-39})$$

$$\text{Où} \quad \rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow \quad (\text{II-40})$$

Et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit de la manière suivante :

$$V_{XC}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \frac{\partial(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho \uparrow, \rho \downarrow))}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-41})$$

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

II.6.2. L'approximation du gradient généralisé GGA :

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient [19] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-42})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction de densité non uniforme.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion. [20,21].

II.6.3. L'approximation du potentiel modifié de Becke-Johnson mBJ :

La structure électronique des solides périodiques peut être calculée en utilisant les équations de Kohn et Sham données par :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff,\sigma} \right) \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \xi_{i,\sigma} \varphi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II-43})$$

Et le potentiel effectif de Kohn et Sham s'écrit comme suit :

$$V_{eff,\sigma}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II-44})$$

$V_{eff,\sigma}(\vec{r})$ est la somme du potentiel externe, le potentiel de Hartree et le terme d'échange - corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange-corrélation nécessite des approximations. Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA). Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, la stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés. Telles que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants.

Récemment, **Tran** et **Blaha** ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de **Becke-Johnson**. La fonctionnelle de **Tran** et **Blaha** [22] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson**. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides).

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson** [23] est comme suit :

$$V_{x,\sigma}^{mbj}(r) = cv_x^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II-45})$$

Avec :

$T_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma} * \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$: La densité d'énergie cinétique.

$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left[1 - e^{x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right]$: Le potentiel de **Becke-Roussel**.

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien, $x_\sigma(r)$ est déterminée par une équation non -linéaire impliquant $\rho_\sigma, \nabla_{\rho\sigma}, \nabla_{\rho\sigma}^2$ et T_σ .

La fonction $b_\sigma(r)$ est donnée par :

$$b_\sigma = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Beck et Johnson [23]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [23]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-46})$$

α et β sont deux paramètres libre, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système. $\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$.

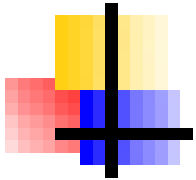
En conclusion, l'approximation mBJ fait élargir le gap énergétique, et donc s'approche bien de l'expérience [24], contrairement aux approximations LDA et GGA qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par la mBJ couvrent un intervalle de différents systèmes qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson (BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code WIEN 2K [24,25].

II.6.4. L'approximation EV-GGA :

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficit ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle EV-GGA [26], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience.

Référence :

- [1] C. Kittel. *5^e édition Dunod*. (1996).
- [2] R. G. Parr, W. Yang, *Oxford University Press, Oxford*, (1989)
- [3] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 1253-1266.
- [4] Frank Jensen, *2nd ed, Wiley* (2007).
- [5] J.M. Thijssen, *Computational Physics, Cambridge University press* (1999).
- [6] D. R. Hartree. *Proc Combridge Philos. Soc.* **24** (1928) 89.
- [7] V. Fock. *Z. Phys* **62** (1930) 795.
- [8] I. Hernández calderon, *New York*. (2002) 113-170.
- [9] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23** (1928) 542.
- [10] E. Fermi. *Z. Phys.* **48** (1928) 3.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864.
- [12] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133.
- [13] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **26** (1930) 376.
- [14] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium)* (2002).
- [15] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* **145** (1966) 561.
- [16] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1927) 542.
- [17] P.M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1** (1967) 567.
- [18] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5362.
- [19] A. Boumaza, *Thèse de Doctorat, Université de Badji mokhtar* (2014).
- [20] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6671.
- [21] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4978.
- [22] F. Tran and P. Blaha, *phys. Rev. Lett* **102**, 226401 (2009).
- [23] A. D. Becke and E. R. Johson, *J. chem. Phys.* **124**, 221101 (2006).
- [24] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Mater* **19**, 196208(2007)
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [26] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993).



Chapitre III

La méthode des ondes planes

Augmentées linéarisées

FP-LAPW

III.1. Introduction :

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux : les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons du cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories : les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes : les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW), donc nous allons tout d'abord présenter les bases de la méthode APW.

III.2. La méthode des ondes planes augmentées APW :

En 1937, Slater a présenté la méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Wave) [1]. L'idée de cette méthode est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- * Des sphères « Muffin-Tin » (MT) **(I)** concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_{α} .

- * Une région interstitielle restante **(II)** (l'espace vide). Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_{α} . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse [2].

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure III.1**).

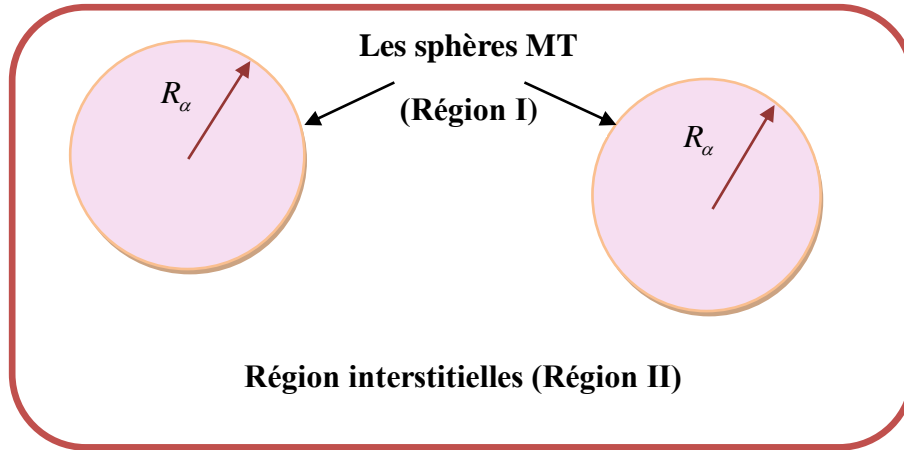


Figure. III.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

La fonction d'onde $\phi(r)$ est alors de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Ω : Le volume de la cellule.

R_α : Le rayon de la sphère MT.

C_G et A_{lm} : les coefficients de développement.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

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

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

Où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin).

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [3] comme on peut remarquer à partir de l'équation Schrödinger suivante :

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

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes aux énergies E_1 et E_2 , respectivement. **Slater** justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

Il est toujours nécessaire que la fonction ϕ soit continue sur les limites des sphères MT pour assurer cette condition, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs [4] :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1 |R_{MT}|} \sum_G C_G j_l(|K + G| R_{MT}) Y^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{III-4})$$

j_l : Les fonctions sphériques de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients C_G des ondes planes. Les paramètres de l'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW.

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région du cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

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

La méthode APW ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_{MT})$ qui apparaît dans l'équation. En effets, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_{MT})$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des

fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [6].

La modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , soit :

$$\dot{U} = \frac{dU_l}{dE_l} \quad (\text{III-5})$$

Donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

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

III.3.1. Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

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

Ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-7})$$

B_{lm} : Correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Comme dans la méthode APW, les fonctions FP-LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

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

Où $O((E - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique en énergie.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais avec une erreur sur les fonctions d'onde (la densité de charge) de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $O(E - E_l)^4$ [7].

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

Si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

III.4. Quelques avantages de la méthode FP-LAPW par rapport à la méthode APW :

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation dans la méthode LAPW. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Dans la méthode FP-LAPW le problème d'asymptote ne se pose pas, suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplages des ondes planes avec les fonctions radiales.
- Les fonctions de base de FP-LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieure des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle que celle de la méthode APW.

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

Pour de meilleurs résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde (la densité de charge) ainsi dans les bandes d'énergie sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et $O(E - E_l)^4$ respectivement.

On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour

plusieurs valeurs de E_l et on sélectionne le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs autres en particulier dans les métaux alcalins, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides. La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments.

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

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique E_l , doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l [.

III.6. Construction des fonctions radiales :

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales U_l à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient ainsi que leurs dérivées \dot{U}_l continuées à la limite de cette sphère, et des ondes planes dans la région interstitielle. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- La détermination des fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l .

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

- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du *cutoff* du

moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff- G_{max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_{MT} . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces *cutoff*, tels que $R_{MT}G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique. Puisque les calculs FP-LAPW sont généralement très convergents pour $R_{MT}G_{max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} \approx 8$.

III.6.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III-9})$$

Où $V(r)$: est la partie radiale de l'harmonique du réseau pour $l=0$. La condition aux limites $rU_l(r) = 0$ ayant été imposée. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III-10})$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2 dr = 1 \quad (\text{III-11})$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée.

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2 dr \quad (\text{III-12})$$

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

$$R_\alpha^2 \left(U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha) \right) = 1 \quad (\text{III-13})$$

Avec : $U_l'(E, r) \equiv \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r}$ et $\dot{U}_l(E, r) \equiv \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E}$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions U_l et \dot{U}_l . Avec ce choix, la norme $\|\dot{U}_l\|$ permet l'indication de rang pour lequel la Linéarisation de l'énergie sera une

bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson [6] :

$$\left\| \dot{U}(r) \right\| |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{III-14})$$

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

- On divise les rangs d'énergie dans les fenêtres et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- On utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quadratique).
- On réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée. Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [8].

III.6.2. Les fonctions radiales relativistes :

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste.

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (III-9) et (III-10) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [9] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbit Roskey [10], Wood et Boring [11] Tekeda [12], Macdonald et al. [13]. Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{Kv} \\ -if'_k \sigma_r \chi_{Kv} \end{bmatrix} \quad (\text{III-15})$$

Où k est le nombre quantique relativiste donné par l et j .

χ_{Kv} représente l'opérateur de spin (la coordonnée radiale a été supprimée). Koelling et Harmon [11] utilisent une nouvelle fonction ϕ_k .

$$\text{Où :} \quad \phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{III-16})$$

$$\text{Avec :} \quad M = m + \frac{1}{2C^2} (E - v) \quad (\text{III-17})$$

g'_k : est la dérivée radiale de g_k . m est la masse et C est la vitesse de la lumière dans le vide.

On réécrit la solution au niveau de l'énergie E , avec les nombres quantiques habituels lm [6].
Tout en négligeant le terme spin-orbite :

$$\phi_k = \left[\begin{array}{c} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2MC} \sigma_r (-g' + \frac{1}{r} g_l \sigma) Y_{lm} \chi_s \end{array} \right] \quad (\text{III-18})$$

Où χ_s : est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas).
Définissant $P_l = rg_l$ et $Q_l = rC\phi_l$, l'équation séculaire relativiste devient

$$P'_l = 2MQ_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{III-19})$$

$$Q'_l = \frac{1}{r} Q_l + \left(\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (v - E_l) \right) P_l \quad (\text{III-20})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur -correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{l} = C \frac{\left(l(l+1) + 1 - (2Z/C)^2 \right)^{1/2} - 1}{(2Z/C)} \quad (\text{III-21})$$

Le terme de spin-orbite est alors ajouté à l'équation (III-19). La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste, soit :

$$\dot{p}'_l = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{p}_l \quad (\text{III-22})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left(\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (v - E_l) \right) \dot{P}_l - \left(\frac{l(l+1)\dot{M}}{2Mr^2} + 1 \right) P_l \quad (\text{III-23})$$

On détermine les composantes g_l et f_l à partir des solutions de P_l et Q_l . Ces mêmes composantes vont être utilisées pour le calcul de la densité de charge et les éléments de matrice. Ainsi, la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (III-11) par $g_l^2 + f_l^2$. Cependant à la limite de la sphère, la composante f_l disparaît et il ne reste plus que la composante g_l et son dérivé.

III.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états semi-cœur, états intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur (par exemple avec les matériaux à orbitales 4f) [14] [15], le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locale.

III.7.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

Parmi les méthodes utilisées pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l , cette procédure de traitement est illustrée dans la (**Figure.III.2**).

La séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FPLAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

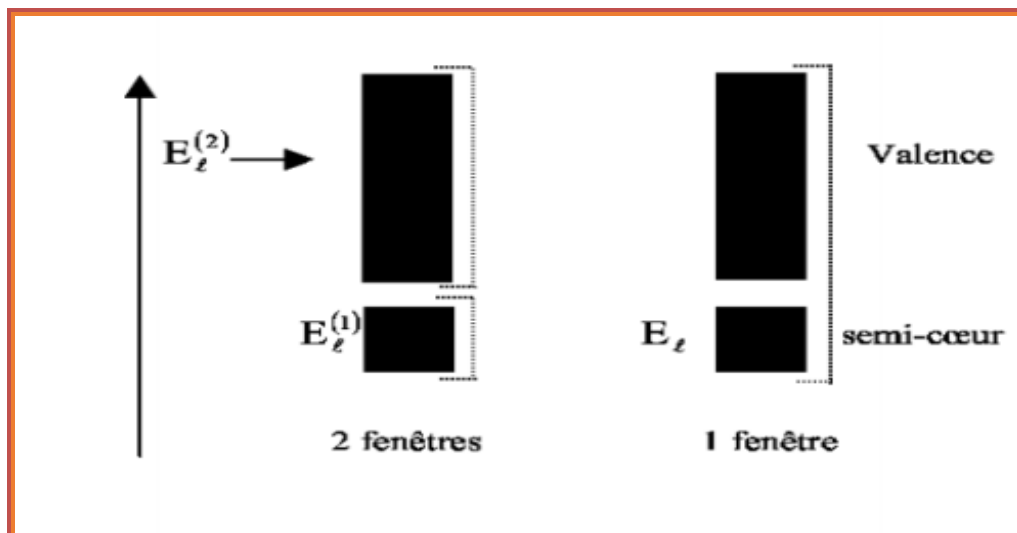


Figure. III.2 : Les fenêtres d'énergies multiples.

III.7.2. Développement en orbital local (LAPW+LO) :

La méthode LAPW n'est pas adaptée au traitement des états de semi-cœur. Ce problème peut être résolu par l'addition d'une nouvelle catégorie de fonctions de base appelées orbitales locales (LO, pour local orbital).

La méthode LAPW+LO permet de traiter l'ensemble des bandes avec une fenêtre d'énergie unique, plusieurs propositions ont été faites par Takeda [16], Smrcka [17], Petru [18] et Schanghnessy [19]. Récemment Singh [20] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\phi_{lm} = \left(A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{2,l}) \right) Y_{lm} \quad (\text{III-24})$$

Où C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

III.8. Le code WIEN2k :

III.8.1. Description générale du code de simulation de code WIEN2k :

Le code de simulation WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran permettant d'effectuer de calculs quantiques sur les solides périodiques dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basée sur la méthode FP-LAPW.

A l'origine, WIEN2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne (Autriche) en 1990 par Blaha [21] et ses collaborateurs. Dans les années

qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour et des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97).

Dans nos travaux, Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable a fin de calculer Plusieurs propriétés des matériaux, parmi lesquelles :

- Les bandes d'énergies, la densité des états.
- L'énergie totale, les optimisations de structure.
- La densité d'électrons, la densité de spins.
- La polarisation des spins (structures Ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les propriétés optiques.

III.8.2. L'algorithme du Wien2k :

L'organigramme du code WIEN2k est consisté en différents programmes indépendants représentés schématiquement dans la (**Figure.III.3**), notant que ces programmes indépendants sont liés par le C-SHELL SCRIPT, où ils peuvent être exécutés, en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul se résume en trois étapes :

III.8.2.1. Initialisation :

L'initialisation est la première étape de calcul, et elle consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux.

On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans **cas.struct**. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne **init_lapw**, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- **NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- **SYMMETRY** : est un programme permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1^{ère} Z.B.

- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

III.8.2.2. Calcul SCF (cycle auto-cohérent) :

Dans cette étape, les énergies et les densités électroniques de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force), Le cycle SCF peut être invoqué par la commande de ligne **run_lapw**, est constitué de cinq sous-programmes :

- **LAPW0** : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement
- **LAPW1** : est un sous-programme qui trouve les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.
- **LAPW2** : il calcule les densités électroniques de valence et l'énergie du niveau de Fermi à partir des vecteurs propres.
- **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : est un sous-programme qui effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

III.8.2.3. Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent est achevé, les propriétés physiques de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées à l'aide des programmes :

- **OPTIMIZE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer les paramètres du réseau, le module de compressibilité $B(\text{GPa})$ et sa dérivé B' .
- **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

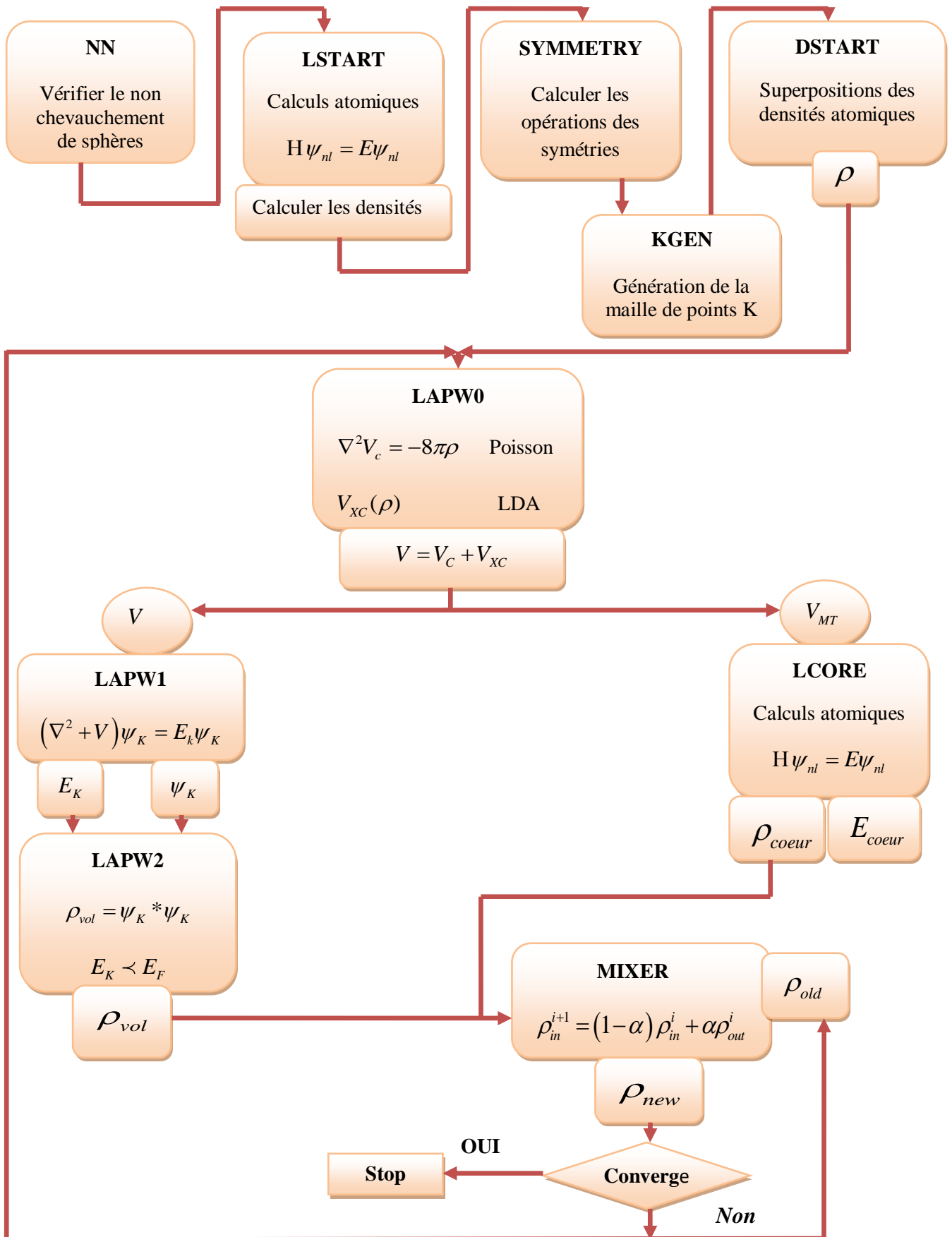
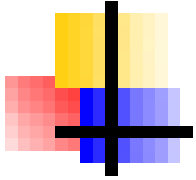


Figure.III.3 : L'organigramme des programmes du code WIEN2K.

Référence :

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 2041(1975).
- [3] J.C. Slater Advances in Quantum Chemistry 1, 35(1964).
- [4] M. B. Kanoun, First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, Thèse, Univesité de Tlemcen, (2004).
- [5] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [6] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [7] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [8] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993).
- [9] D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [10] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9 (1976).
- [11] J. H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B 18, 2701 (1978).
- [12] T. Takeda, J. Phys. F. 9, 815 (1979).
- [13] A. H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13, 2675 (1980).
- [14] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [15] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [16] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979).
- [17] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [18] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985). *Rev. B* **48**, 4978 (1993).
- [19] G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [20] D. J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).



Chapitre IV

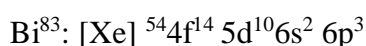
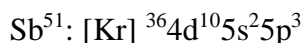
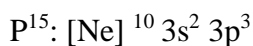
Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Les propriétés physico-chimiques complexes des matériaux solides, rendent la dépendance à l'étude théorique ou expérimentale insuffisante pour les comprendre avec précision.

L'évolution récente des ordinateurs et des algorithmes et plus précisément de l'expérimentation numérique (ou ce qu'on appelle des programmes de simulation) a permis en partie de pallier cette difficulté, malgré le temps de calculs qui peuvent demeurer longs dans certains cas. Au cours de ce chapitre nous allons utiliser le code **wien2k** pour calculer les propriétés structurales, la transition de phase, les propriétés électroniques et les propriétés magnétiques des composés SmX (X= P, Sb, Bi)

La configuration électronique de ces éléments est comme suit :



IV.2. La structure cristalline des composés SmX (X= P, Sb, Bi) :

Les composés SmX (X= P, Sb, Bi) se cristallisent dans les structures suivantes : B1 (de type NaCl), B2 (de type CsCl), B3 (de type Zinc blende), et tétragonale avec des groupes d'espace $Fm\bar{3}m$ (225), $Pm\bar{3}m$ (221), $F\bar{4}3m$ (216) et $P4/mmm$ (123) respectivement.

Les atomes étant placés aux positions suivantes :

B1 : Sm (0, 0, 0) et X (1/2, 1/2, 1/2).

B2 : Sm (0, 0, 0) et X (1/2, 1/2, 1/2).

B3 : Sm (0, 0, 0) et X (1/4, 1/4, 1/4).

Tétragonale : Sm (0, 0, 0) et X (1/2, 1/2, 1/2).

La représentation schématique de cette structure dans toutes les phases est comme suit :

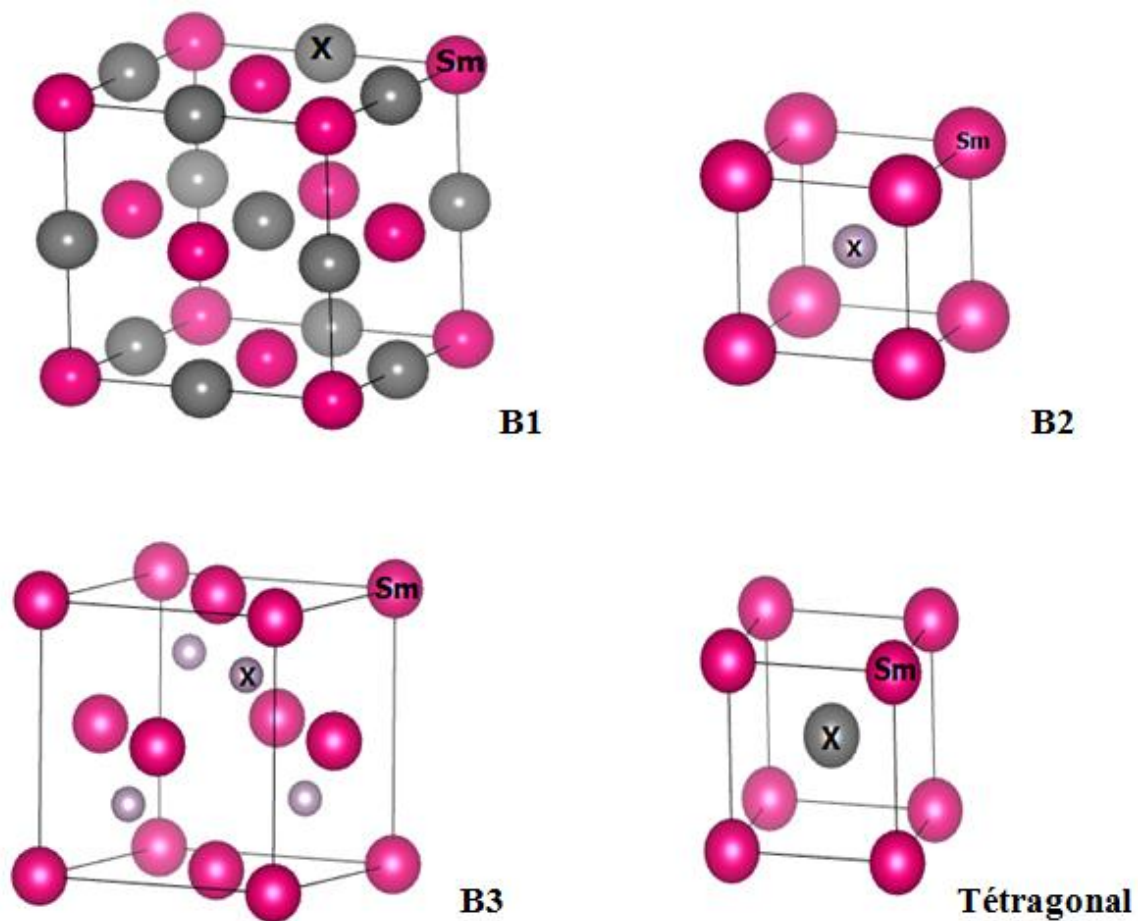


Figure IV.1 : Structure cristalline des composés SmX (X= P, Sb, Bi) dans toutes les phases.

IV.3. Détail de calcul :

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2K [2].

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

- ✓ L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) Paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].
- ✓ L'approximation modifiée de Becke-Johnson(mBJ) [4].

Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ✓ Les sphères qui ne se chevauchent pas qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .
- ✓ La région interstitielle (la région qui reste).

Pour étudier les différentes propriétés, la première chose est de préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :

Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs que nous avons utilisées pour Sm, P, Sb, Bi (**Tableau (IV.1)**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie.

Ce choix est basé sur deux critères :

1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
2. Éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
3. Le paramètre de coupure $R_{MTmin} K_{max}$ et le nombre de point K.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de point K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [5,6].

Le composé	Type	$R_{MT}.K_{max}$	K_{point}	$R_{MT}(Sm)$	$R_{MT}(x)$
SmP	B1	9	1000	2.5	2.25
	B2	9	1000	2.5	2.5
	B3	8.5	900	2.5	2.16
	Tétragonal	9	1000	2.5	2.5
SmSb	B1	9	800	2.5	2.5
	B2	9	800	2.5	2.5
	B3	9	900	2.5	2.5
	Tétragonal	9	1000	2.5	1.5
SmBi	B1	9	1000	2.5	2.5
	B2	9	1000	2.0	2.4
	B3	9	600	2.0	2.5
	Tétragonal	9	1000	2.5	2.5

Tableau IV.1 : Les valeurs des R_{MT} , K_{point} et $R_{MT}.K_{max}$ des composés SmX ($X= P, Sb, Bi$)

IV.4. Les propriétés structurales et transition de phase :

IV.4.1. Détermination des paramètres structuraux des composés SmX (X= P, Sb, Bi) :

L'étape la plus importante dans un calcul est la détermination des propriétés d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. Ces propriétés sont les paramètres de la maille (a, b et c), le module de compressibilité B et sa dérivée B', l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de **Murnaghan** [7] donnée par :

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

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

Le module de compressibilité est donné par :

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

La dérivée du module de compressibilité est donnée par :

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{IV-3})$$

Afin d'étudier la stabilité des phases des composés SmX (X= P, Sb, Bi), nous avons effectué deux types de calculs. Le premier sans spin polarisé et le deuxième avec spin polarisé (magnétique).

Dans les Figures (IV.2.a, IV.2.b et IV.2.c) ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés SmX sans et avec spin polarisé dans leur structure. A partir de ces figures nous constatons que l'état le plus stable pour tous les composés est l'état ferromagnétique (spin polarisé). Cela est en bon accord avec des études antérieures.

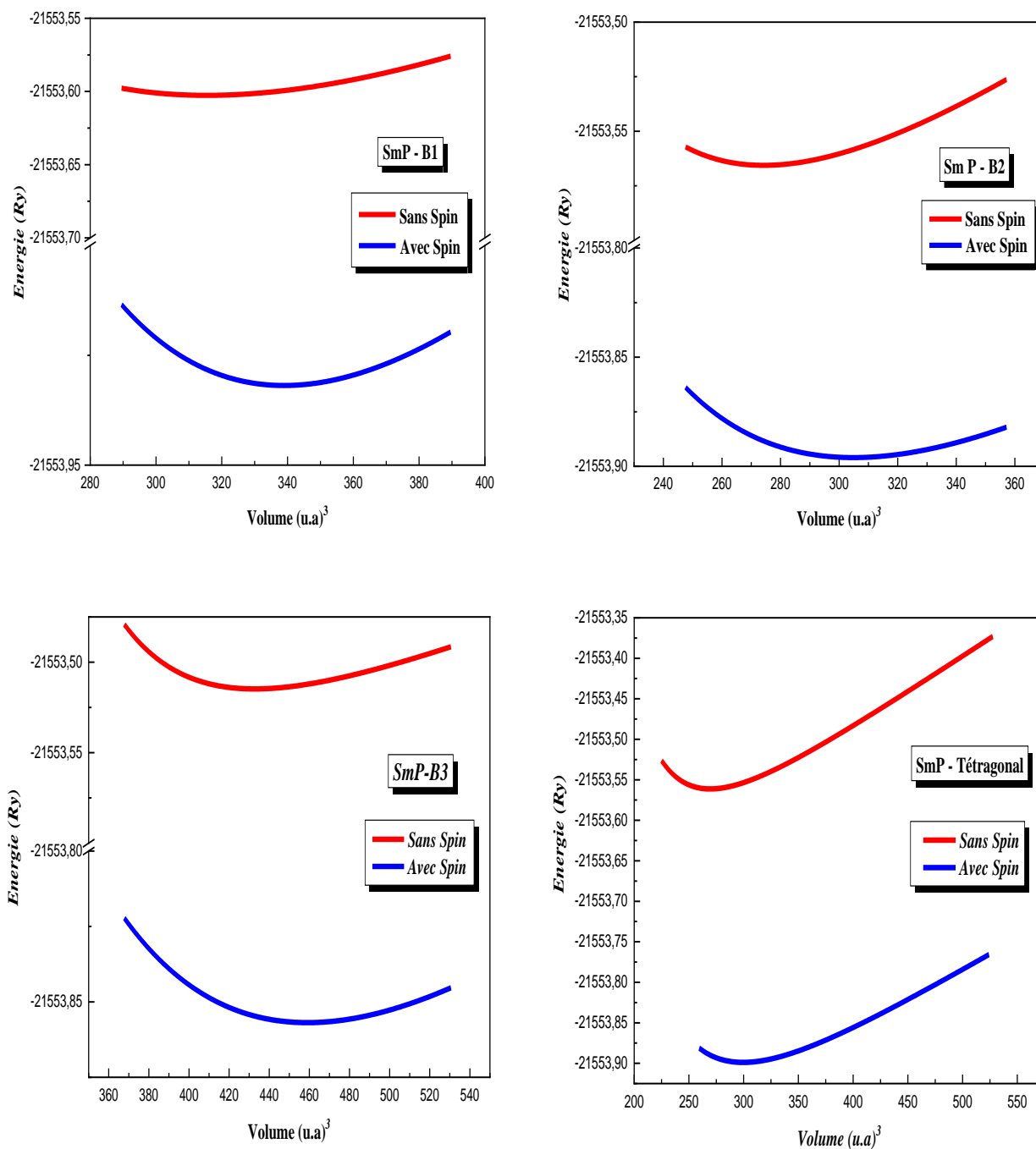


Figure. IV.2.a : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétiques et non magnétiques du composé SmP dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

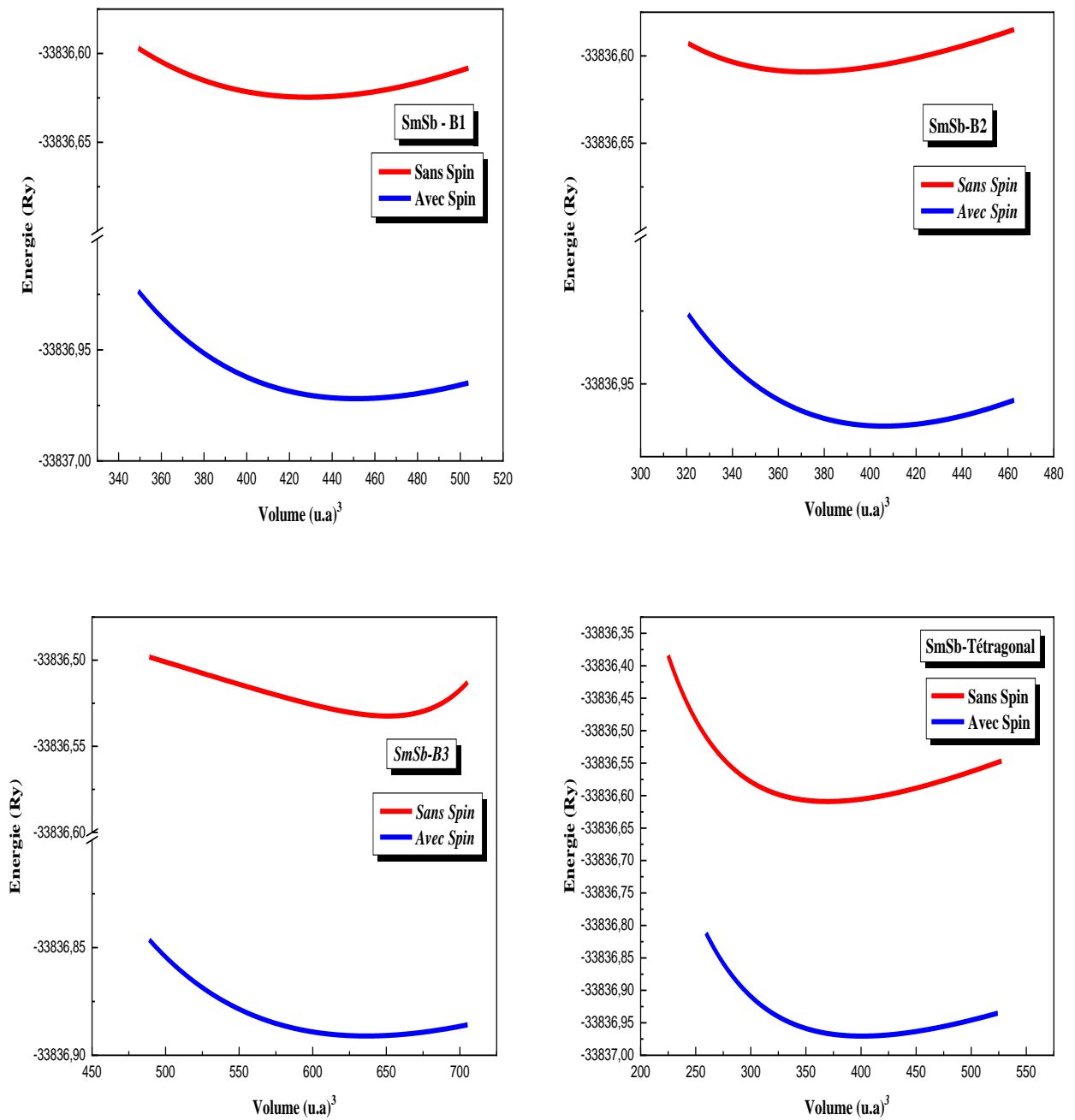


Figure. IV.2.b : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétiques et non magnétiques du composé SmSb dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

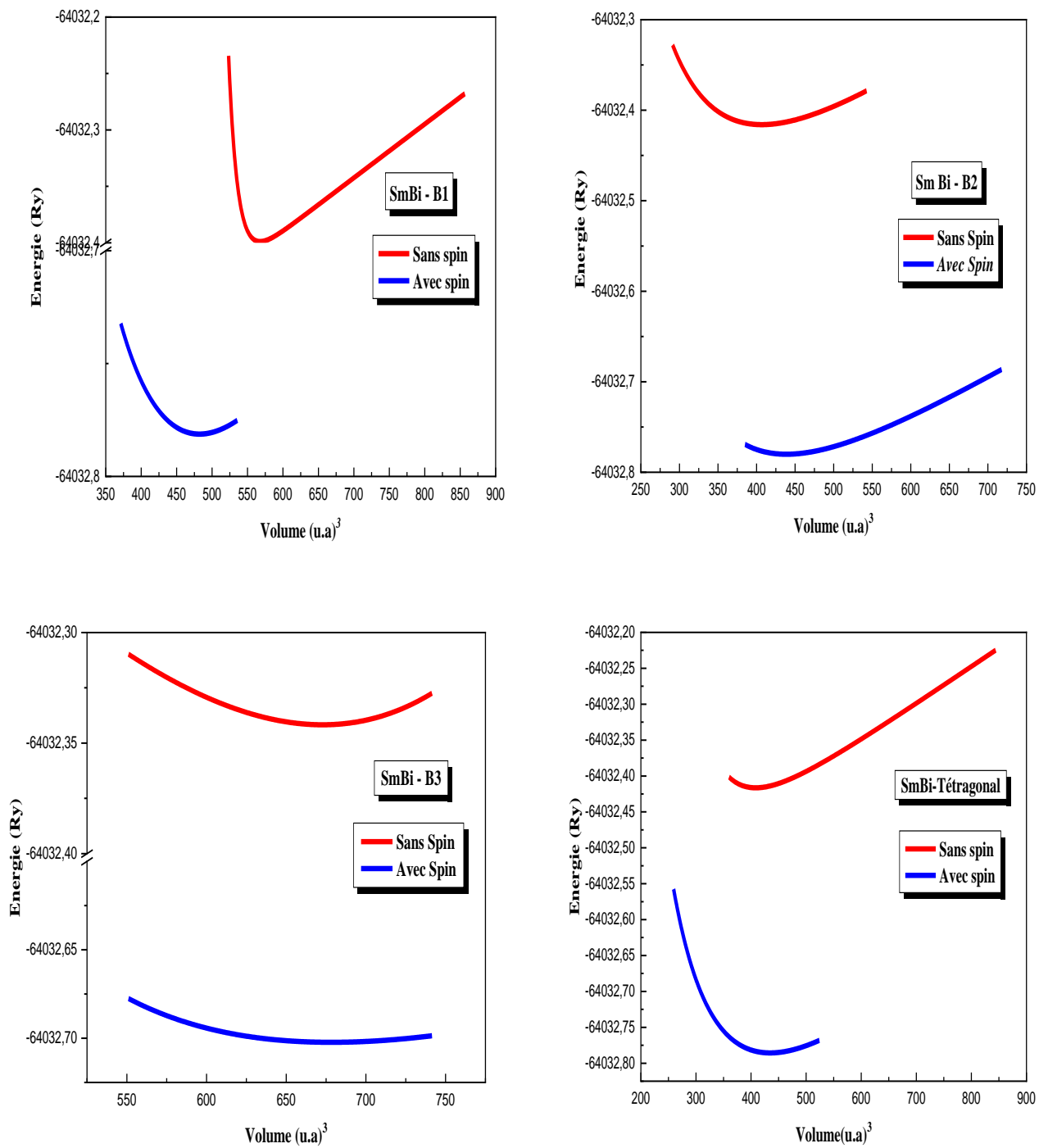


Figure. IV.2.c : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les deux cas : magnétiques et non magnétiques du composé SmBi dans toutes structures cristallines calculée par GGA

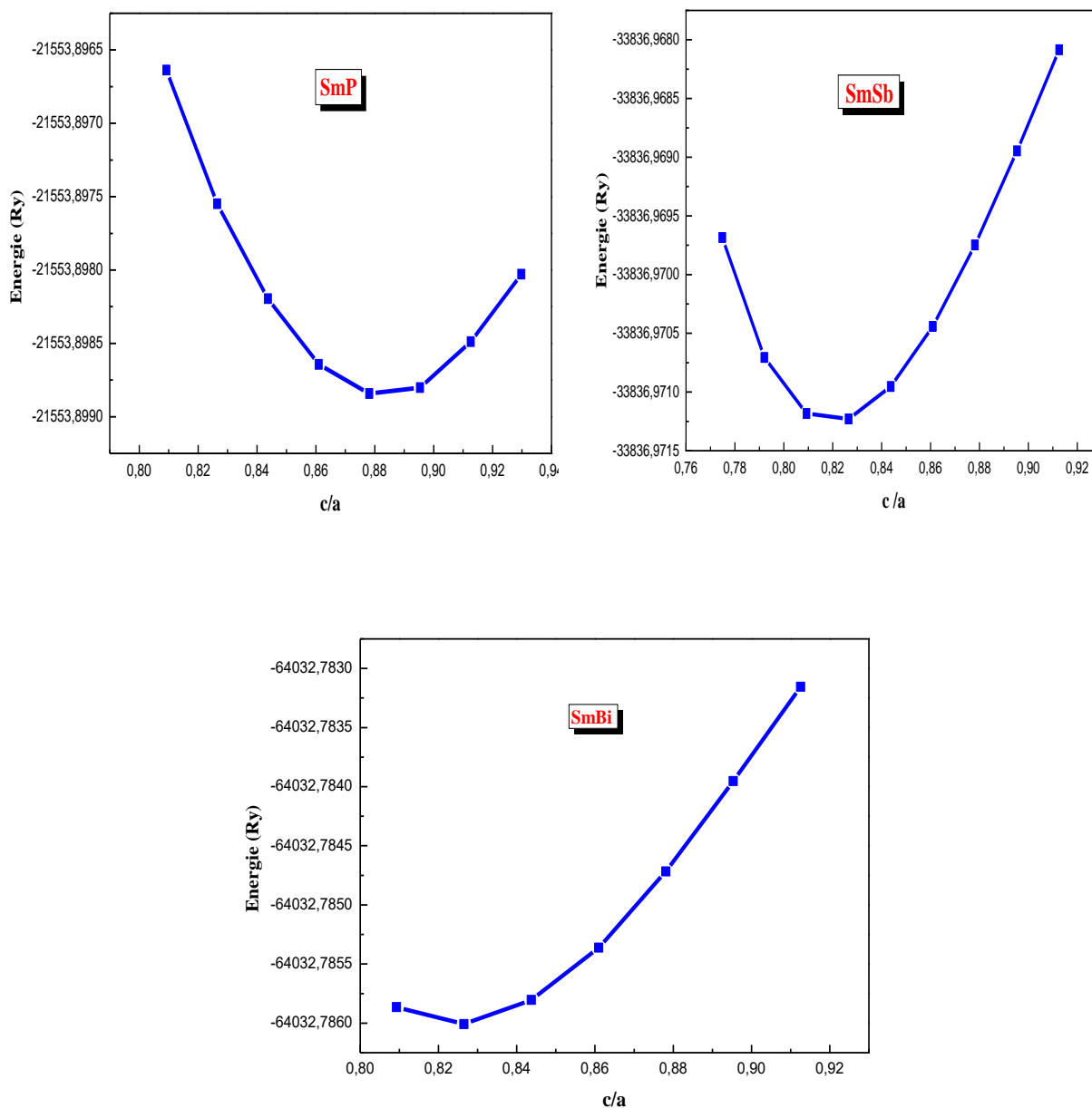


Figure. IV.3 : La variation de l'énergie totale E (Ry) en fonction du rapport c/a pour les composés SmX ($X = P, Sb, Bi$) avec l'approximation GGA.

Dans les tableaux (IV.2.a), (IV.2.b) et (IV.2.c) nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau, le module de compressibilité et l'énergie totale minimale calculées de façon ab-initio en utilisant l'approximation GGA.

Le composé	Le type	Les grandeurs	Nos calculs	Autre calculs
SmP	B1	a (A°)	5.8569	5.80 ^[8]
		B (GPa)	58.5161	80.09 ^[8]
		B'	3.6514	3.8 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-21553.931871	/
	B2	a (A°)	3.5616	3.54 ^[8]
		B (GPa)	59.9419	79.53 ^[8]
		B'	4.2894	3.58 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-21553.895997	/
	B3	a (A°)	6.4801	6.41 ^[8]
		B (GPa)	38.5124	52.05 ^[8]
		B'	3.9224	3.61 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-21553.856883	/
	Téragonale	a (A°)	3.7218	3.775 ^[9]
		c (A°)	3.2973	3.25 ^[9]
		c/a (A°)	0.8859	0.86 ^[9]
		B (GPa)	68.6312	81.38 ^[8]
		B'	5.8560	3.93 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-21553.898891	/

Tableau IV.2.a : Les propriétés structurales du **SmP** : Les constantes du réseau a, c et c/a, le module de compressibilité B, sa dérivé B' et l'énergie totale minimale **E_{min}** calculées par GGA.

Le composé	Le type	Les grandeurs	Nos calculs	Autre calculs
SmSb	B1	a (A°)	6.4428	6.31 ^[8]
		B (GPa)	40.4707	56.90 ^[8]
		B'	3.7831	3.97 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-33836.971954	/
	B2	a (A°)	3.9186	3.86 ^[8]
		B (GPa)	41.3208	57.39 ^[8]
		B'	4.1472	3.96 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-33836.964508	/
	B3	a (A°)	7.2258	7.06 ^[8]
		B (GPa)	24.3548	35.57 ^[8]
		B'	3.9632	3.92 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-33836.891044	/
	Tétraгонаle	a (A°)	4.1020	3.775 ^[9]
		c (A°)	3.3428	3.25 ^[9]
		c/a (A°)	0.8149	0.86 ^[9]
		B (GPa)	42.3359	61.62 ^[8]
		B'	4.0469	4.06 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-33836.970469	/

Tableau IV.2.b : Les propriétés structurales du **SmSb** : Les constantes du réseau a, c et c/a, le module de compressibilité B, son dérivé B' et l'énergie totale minimale **E_{min}** calculées par GGA.

Le composé	Le type	Les grandeurs	Nos calculs	Autre calculs
SmBi	B1	a (A°)	6.5872	6.44 ^[8]
		B (GPa)	36.0173	51.38 ^[8]
		B'	3.9310	4.05 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-64032.78125	/
	B2	a (A°)	4.0211	3.947 ^[8]
		B (GPa)	37.1837	51.18 ^[8]
		B'	4.9792	4.03 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-64032.780086	/
	B3	a (A°)	7.3802	7.06 ^[8]
		B (GPa)	21.3206	35.57 ^[8]
		B'	3.9901	3.92 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-64032.702299	/
	Téragonale	a (A°)	4.2113	3.775 ^[9]
		c (A°)	3.6256	3.25 ^[9]
		c/a (A°)	0.8209	0.86 ^[9]
		B (GPa)	37.7488	53.73 ^[8]
		B'	3.9237	4.49 ^[8]
		E_{min} (Ry)	-64032.785635	/

Tableau IV.2 .c : Les propriétés structurales du **SmBi** : Les constantes du réseau a, c et c/a, le module de compressibilité B, sa dérivé B' et l'énergie totale minimale **E_{min}** calculées par GGA.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes :

- L'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre lors du changement de l'atome X=P, Sb, Bi respectivement.
- Pour le paramètre de réseau et le module de compressibilité dans toutes les phases, on remarque un bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux, quel que soit l'atome X= P, Sb, Bi.

IV.4.2. Etude de la stabilité des phases des composés SmX (X=P, Sb et Bi) :

Pour trouver la phase la plus stable entre (B1, B2, B3, et tétragonale) pour chaque composé SmX (X=P, Sb et Bi) il faut tracer les courbes de l'énergie comme il est représenté dans les **Figure IV.4.**

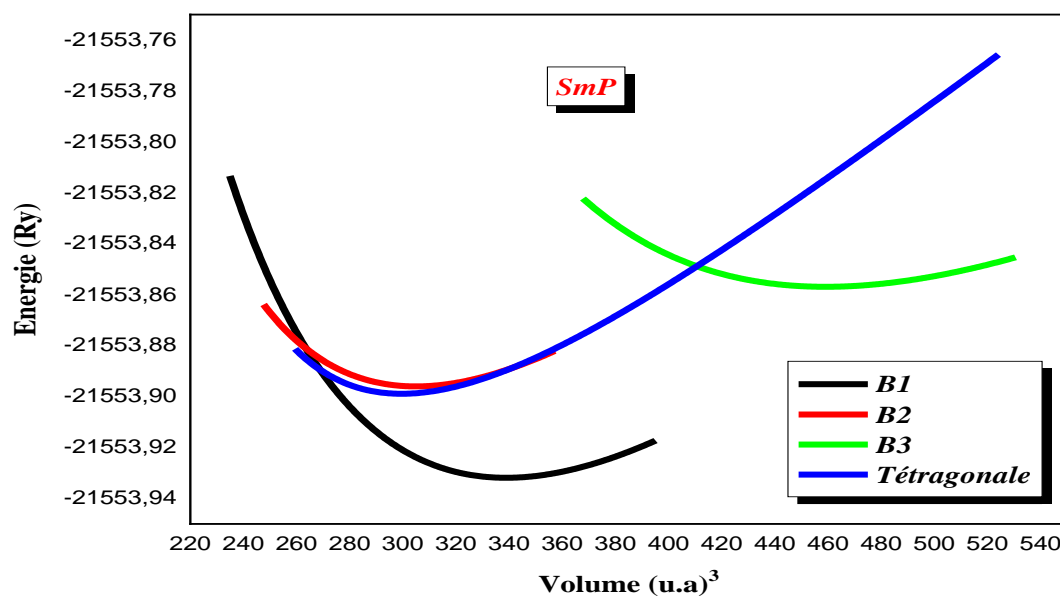


Figure. IV.4.a: La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmP dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

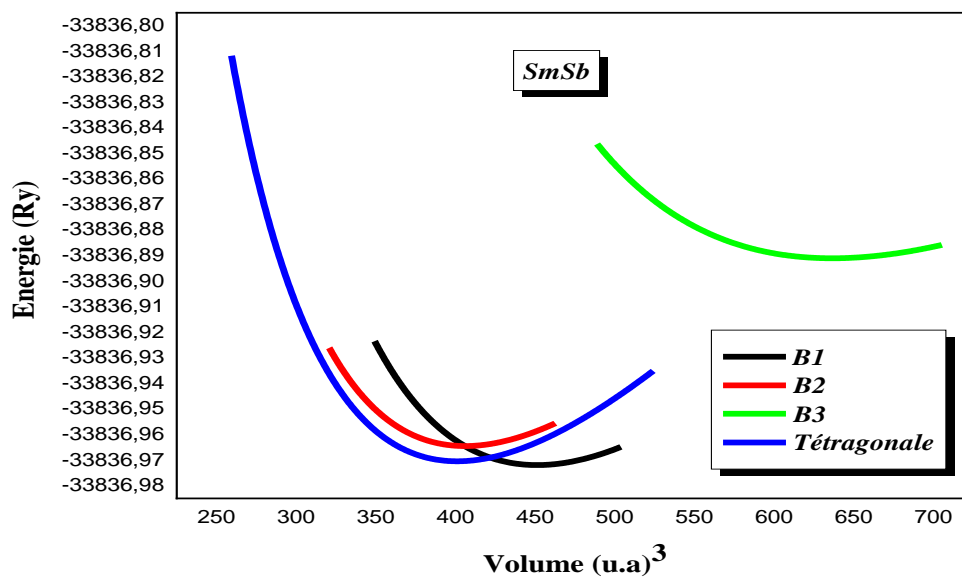


Figure IV.4.b: La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmSb dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

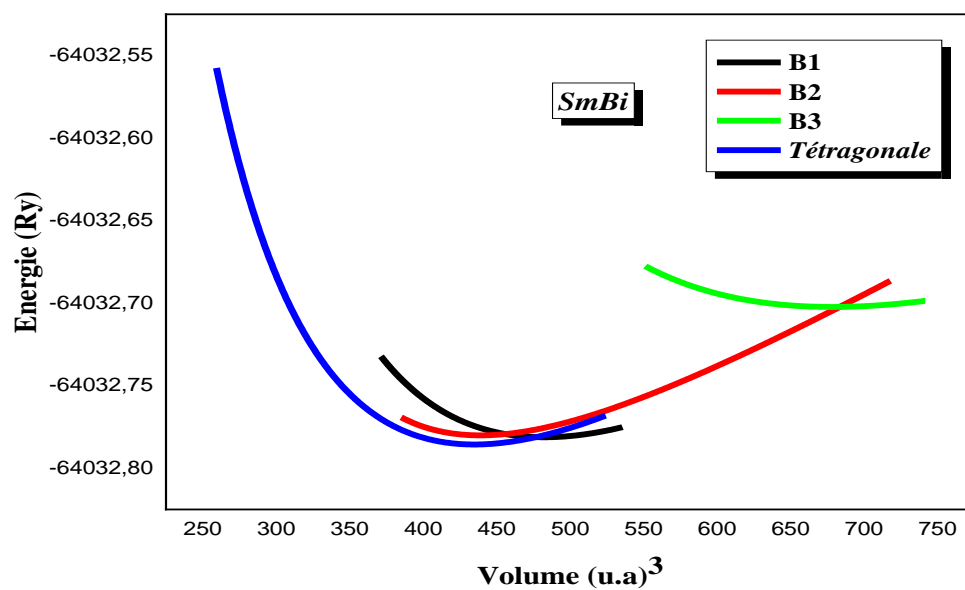


Figure. IV.4.c: La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmBi dans toutes structures cristallines calculée par GGA.

À partir de ces figures, on observe :

- ✓ La phase la plus stable est la phase B1 (de type NaCl) de composés SmP et SmSb et la phase tétragonal pour SmBi.
- ✓ Une transition de phase de B1 vers la phase de tétragonale et une transition de la phase B1 vers la phase B2 pour les composés SmX (X=P, Sb) et une transition de phase de tétragonal vers la phase B1 pour le composé SmBi.
- ✓ La phase B3 reste une phase instable pour tous les composés SmX (X=P, Sb, Bi).

IV.4.2.1. La pression de transition structurale :

Les transitions de phase se traduisent comme des réponses à des changements d'état (la température, la pression, ou la composition).

L'application de la pression hydrostatique sur un matériau cristallin conduit à la réduction de son volume, et à une certaine valeur de la pression dite pression de transition (P_t), le matériau change sa phase structurale de la phase la plus stable dans les conditions thermodynamiques ambiantes vers une autre phase plus compacte. Pour déterminer la pression de transition, on a utilisé deux méthodes différentes, le premier est celle de la tangente, la deuxième est l'énergie libre de Gibbs.

a) La première méthode :

Pour trouver la pression de transition (P_t) à partir des courbes E(V) on a calculé la pression suivant la relation suivante :

$$P_t = \left| \frac{E_2 - E_1}{V_2 - V_1} \right| \quad (\text{IV-4})$$

Nos résultats obtenus sont représentés sur les figures (IV.5.a), (IV.5.b) et (IV.5.c).

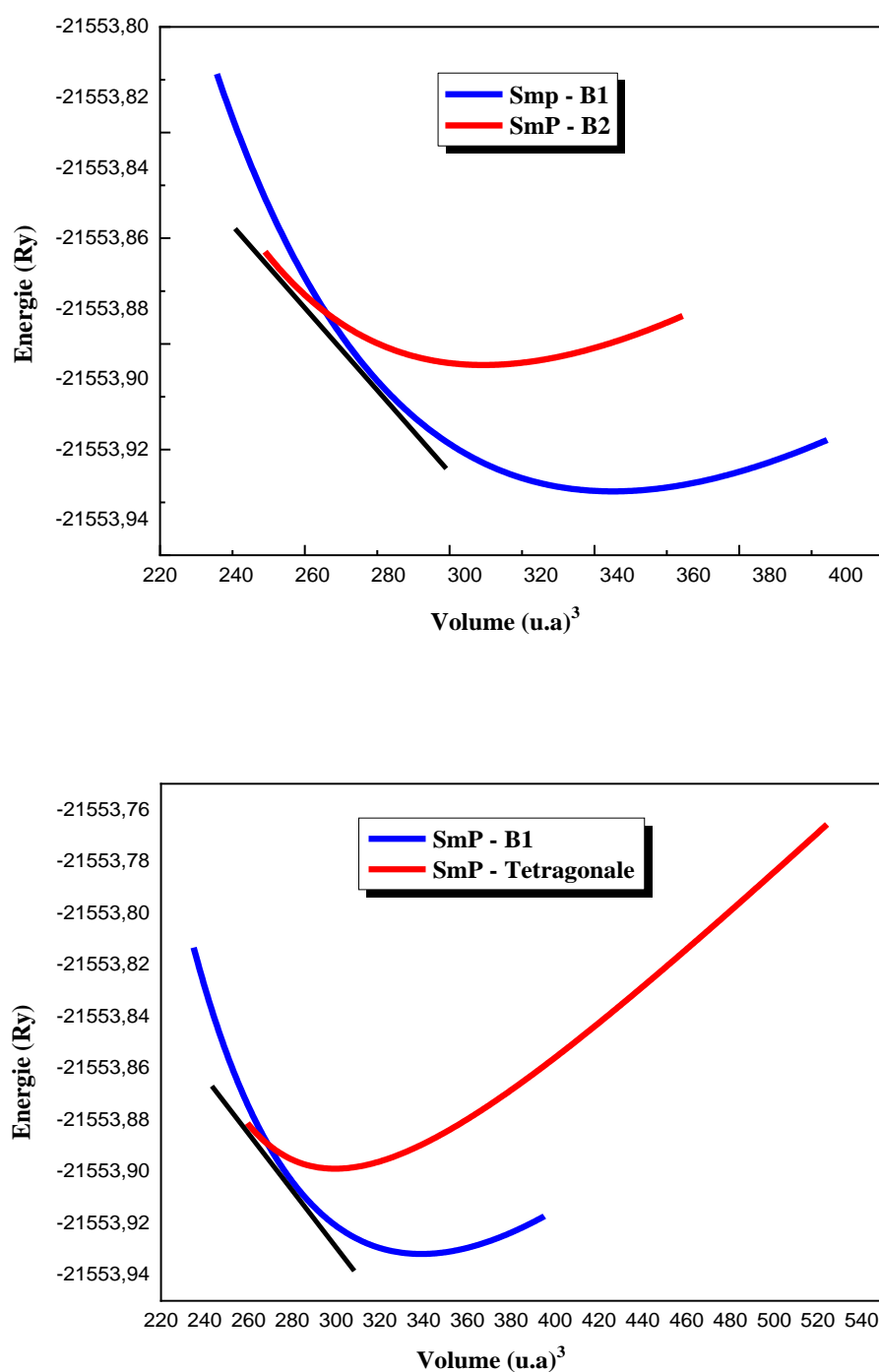


Figure. VI.5.a : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmP dans les phases B1, B2 et tétragonale calculée par GGA.

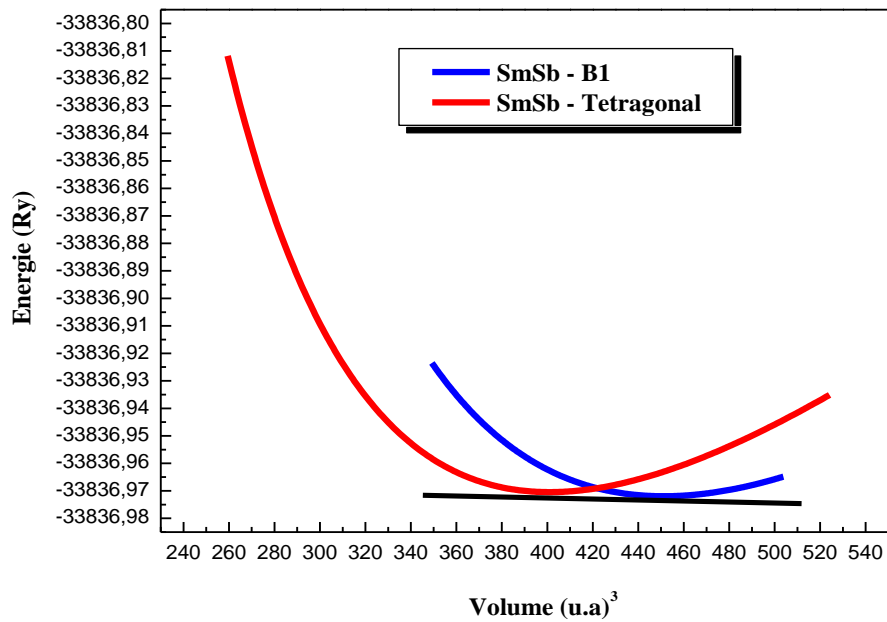
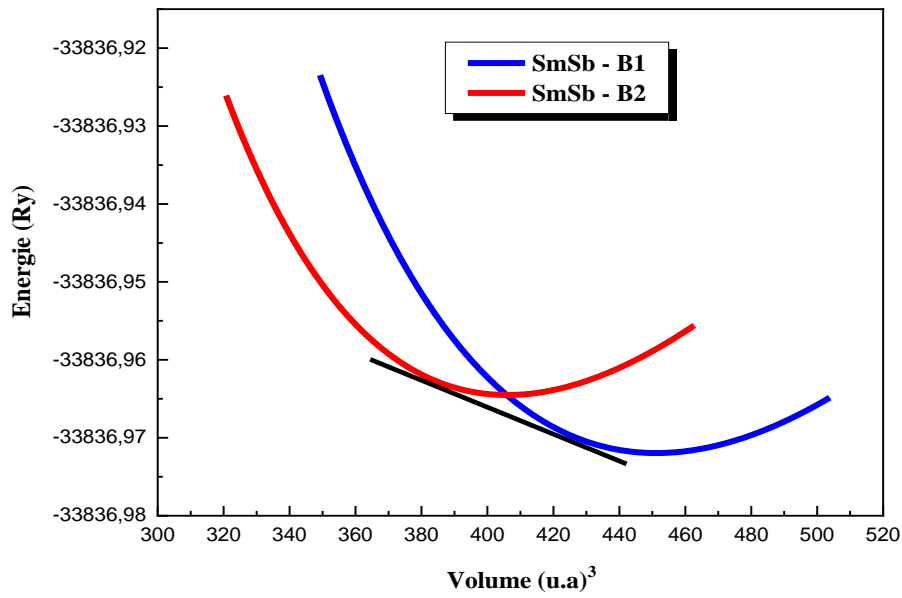


Figure. VI.5.b : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmSb dans les phases B1, B2 et tétragonale calculée par GGA.

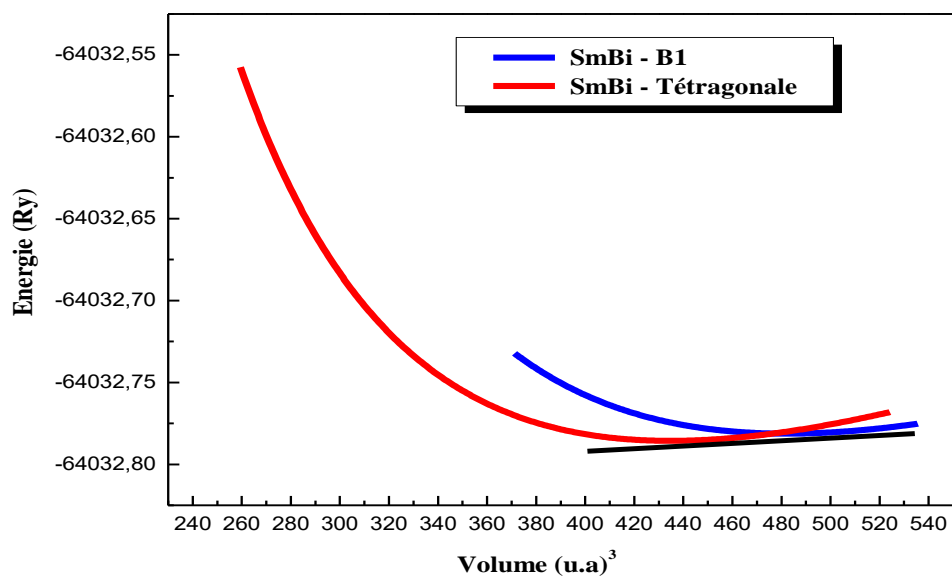


Figure. VI.5.c : La variation de l'énergie en fonction du volume du composé SmBi dans les phases B1 et tétragonale calculée par GGA

b) La deuxième méthode :

La pression de transition P_t a été déterminée en calculant l'énergie libre de Gibbs :

$$G = E_0 + PV - TS \quad (\text{IV-5})$$

Puisque les calculs théoriques sont exécutés à $T = 0$ K, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie H :

$$H = E_0 + PV \quad (\text{IV-6})$$

Où

E_0 : est l'énergie totale de l'échantillon (ici, la maille primitive).

V : est son volume.

P : pression appliqué.

T : température

S : l'entropie

Nous avons calculé la variation de l'enthalpie en fonction de la pression des composés SmX ($X=\text{P}$, Sb et Bi). Nos valeurs obtenues sont représentées sur les figures (VI.5.a), (VI.6.b) et (VI.6.c). Les valeurs de la pression de transition pour les composés SmX ont été calculées et sont rapportées dans le Tableau (VI.3).

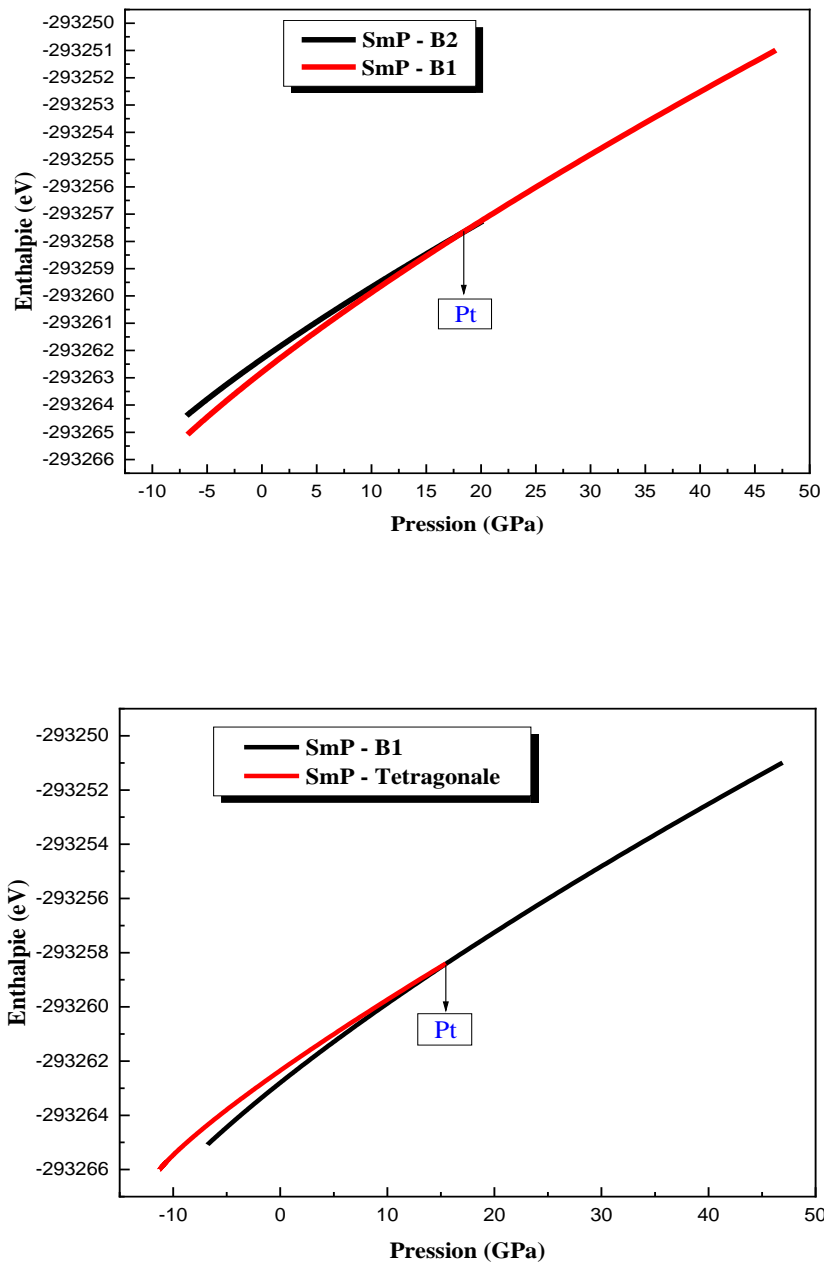


Figure.VI.6. a : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé SmP dans les phases B1, B2 et tétragonale calculée par GGA.

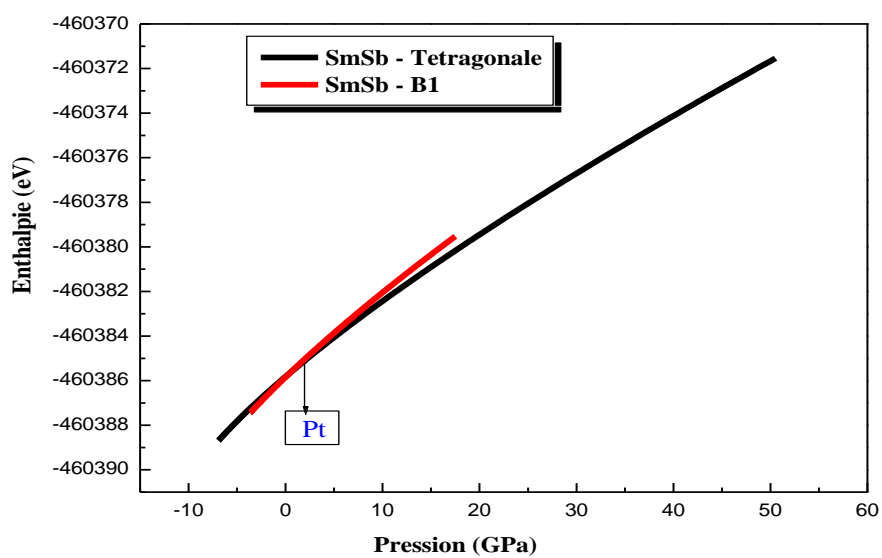
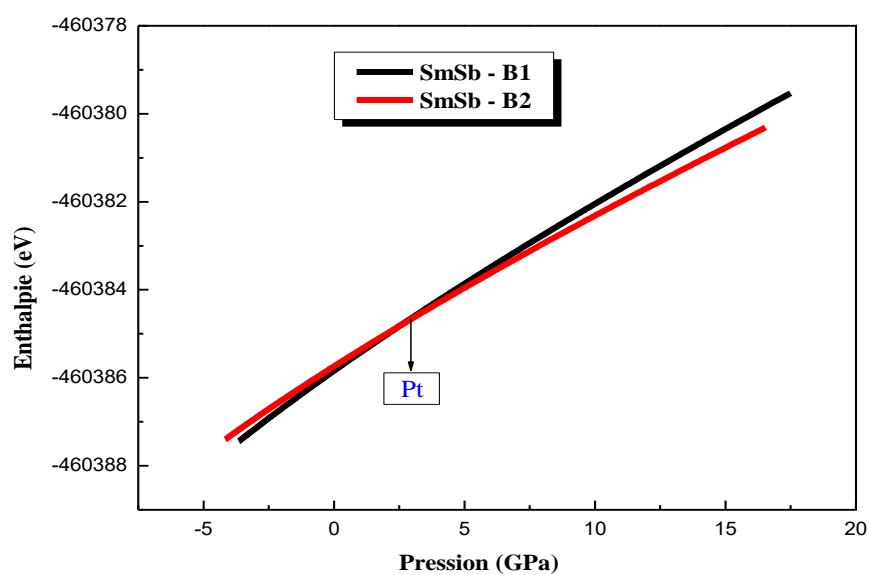


Figure.VI.6. b : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé SmSb dans les phases B1, B2 et tétragonale calculée par GGA.

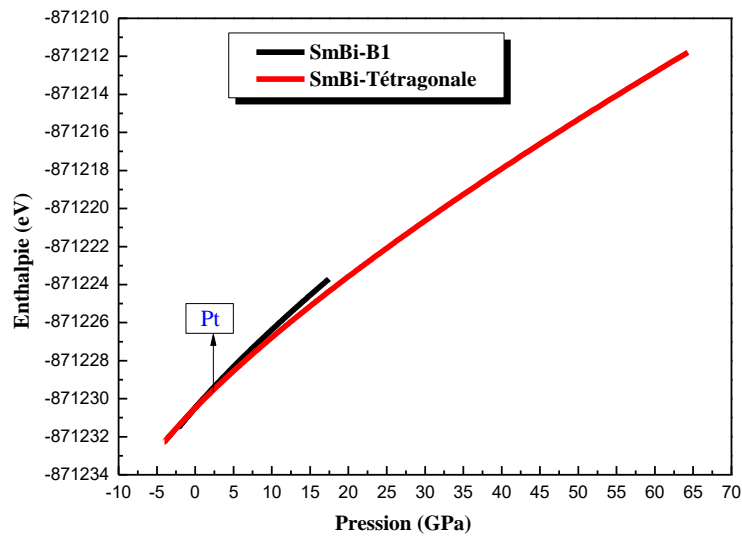


Figure.VI.6. c : La variation de l'enthalpie en fonction de la pression du composé SmBi dans les phases B1 et tétragonale calculée par GGA.

Le composé	Transition de phase	Nos calculs P_t (GPa)		Autre calculs P_t (GPa)
		1 ^{ère} méthode	2 ^{ème} méthode	
SmP	B1-B2	18.66	18.46	/
	B1-Tetragonal	16.78	15.35	45 ^[10]
SmSb	B1-B2	2.51	3.05	/
	B1-Tetragonal	3.8	3.03	16 ^[10]
SmBi	Tetragonal-B1	1.37	2.35	/

Tableau.VI.3 : Les valeurs de la pression de transition (P_t) en GPa calculées par les deux méthodes.

VI.5. Les propriétés électroniques des SmX (X=P, Sb, Bi) :

Une fois le calcul auto-cohérent (scf) à l'équilibre est fini, il est possible d'accéder aux propriétés électroniques du matériau étudié. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

VI.5.1. Structure de bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leurs vecteurs d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque, et pour simplifier, dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin.

Elles se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui est connu comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Pour les conducteurs le spectre est caractérisé par le chevauchement des bandes de valence et de conduction en l'absence du gap énergétique.

Pour les isolants la bande de valence et la bande de conduction sont séparées entre eux par un gap énergétique très élevé, alors que dans le cas des semi-conducteurs le gap énergétique est faible.

Les premières zones de Brillouin de la structure CFC et Tétragonale sont illustrées dans la Figure (VI.7).

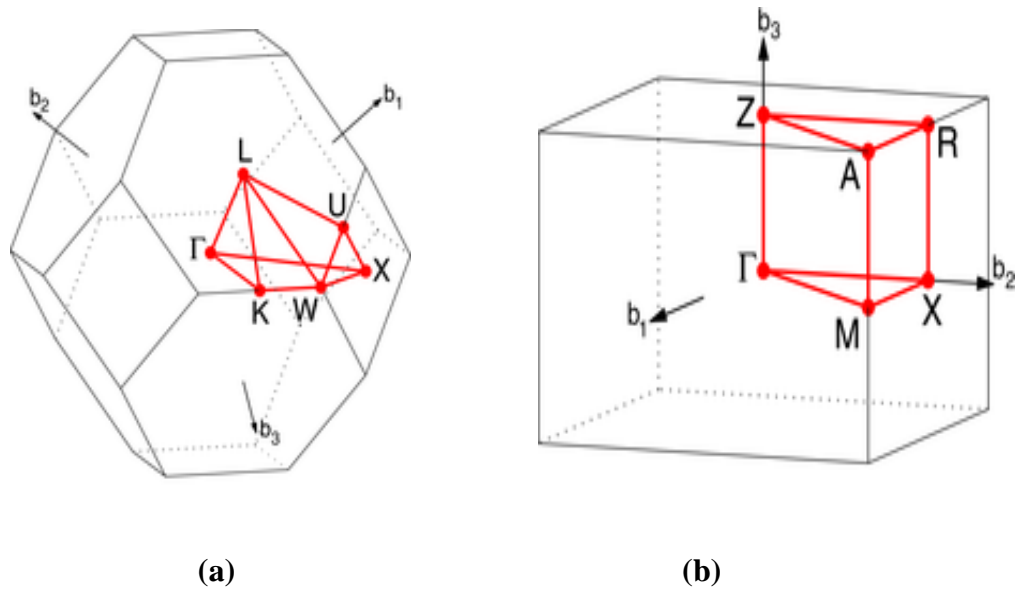


Figure IV.7 : Première Zone de Brillouin (a) structure CFC et (b) structure Tétragonale.

Pour calculer les bandes d'énergie des composés SmX ($X = P, Sb, Bi$) le long des lignes de hautes symétries de la première Zone de Brillouin, nous avons injecté les paramètres structuraux trouvés auparavant en utilisant l'approximation GGA, mBJ et EVGGA dans la phase la plus stable.

Les figures (VI.8.a), (VI.8.b) et (VI.8.c) : représentent l'énergie le long des lignes de haute symétrie dans la première Zone de Brillouin.

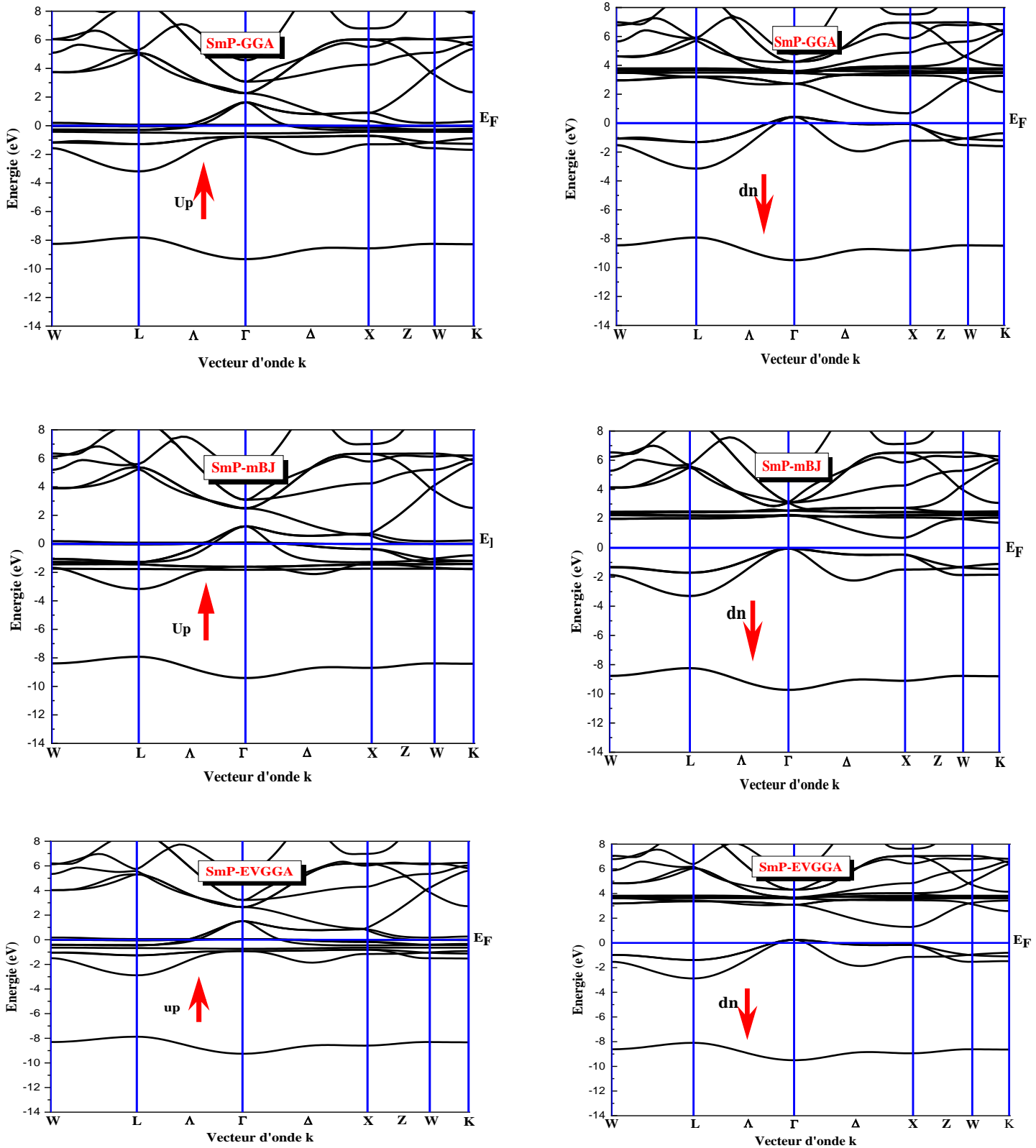


Figure. VI. 8. a : La structure de bandes du composé SmP dans la phase B1 calculée par GGA, mBJ et EVGGA.

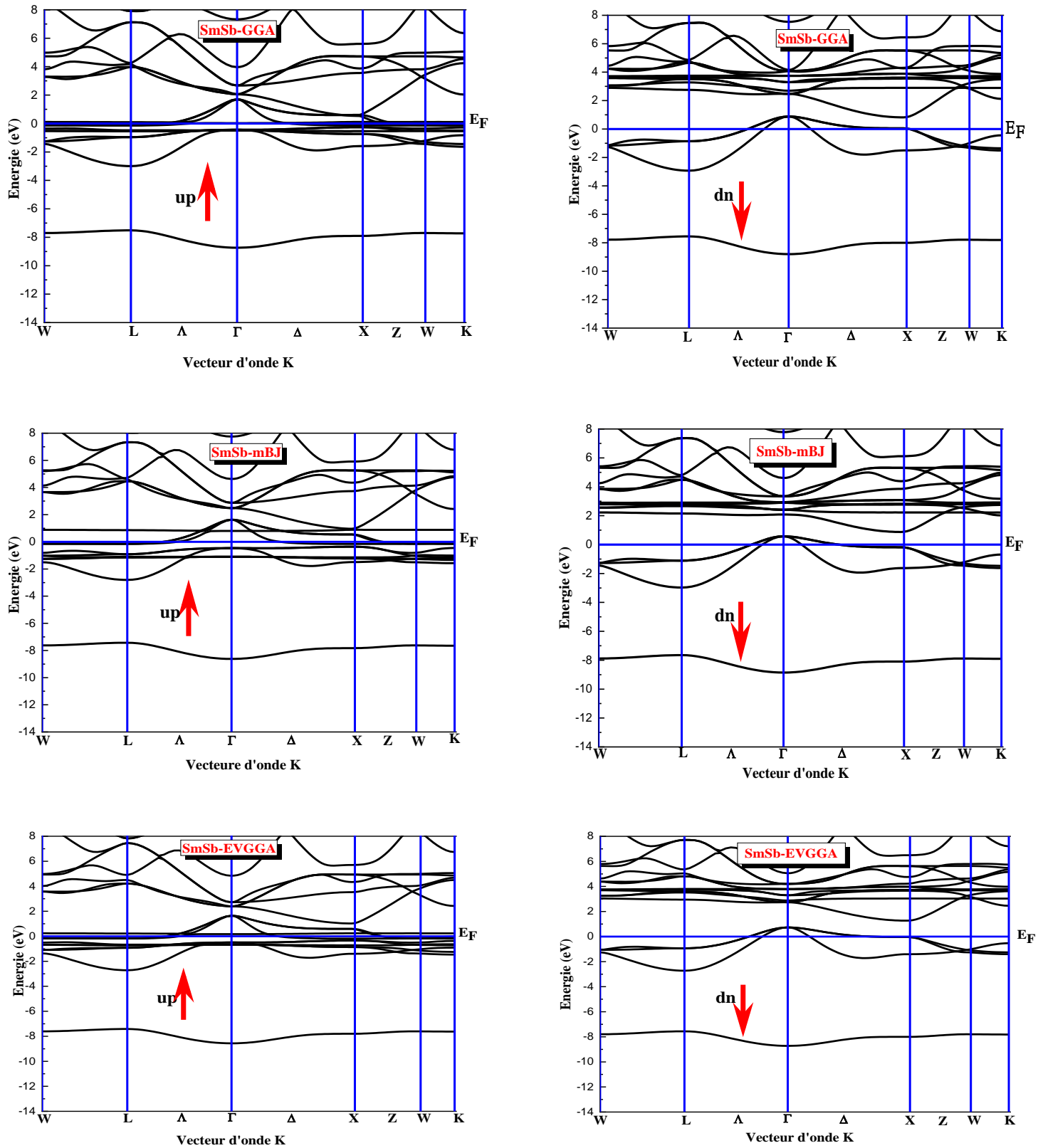


Figure. VI. 8. b : La structure de bandes du composé SmSb dans la phase B1 calculée par GGA, mBJ et EVGGA.

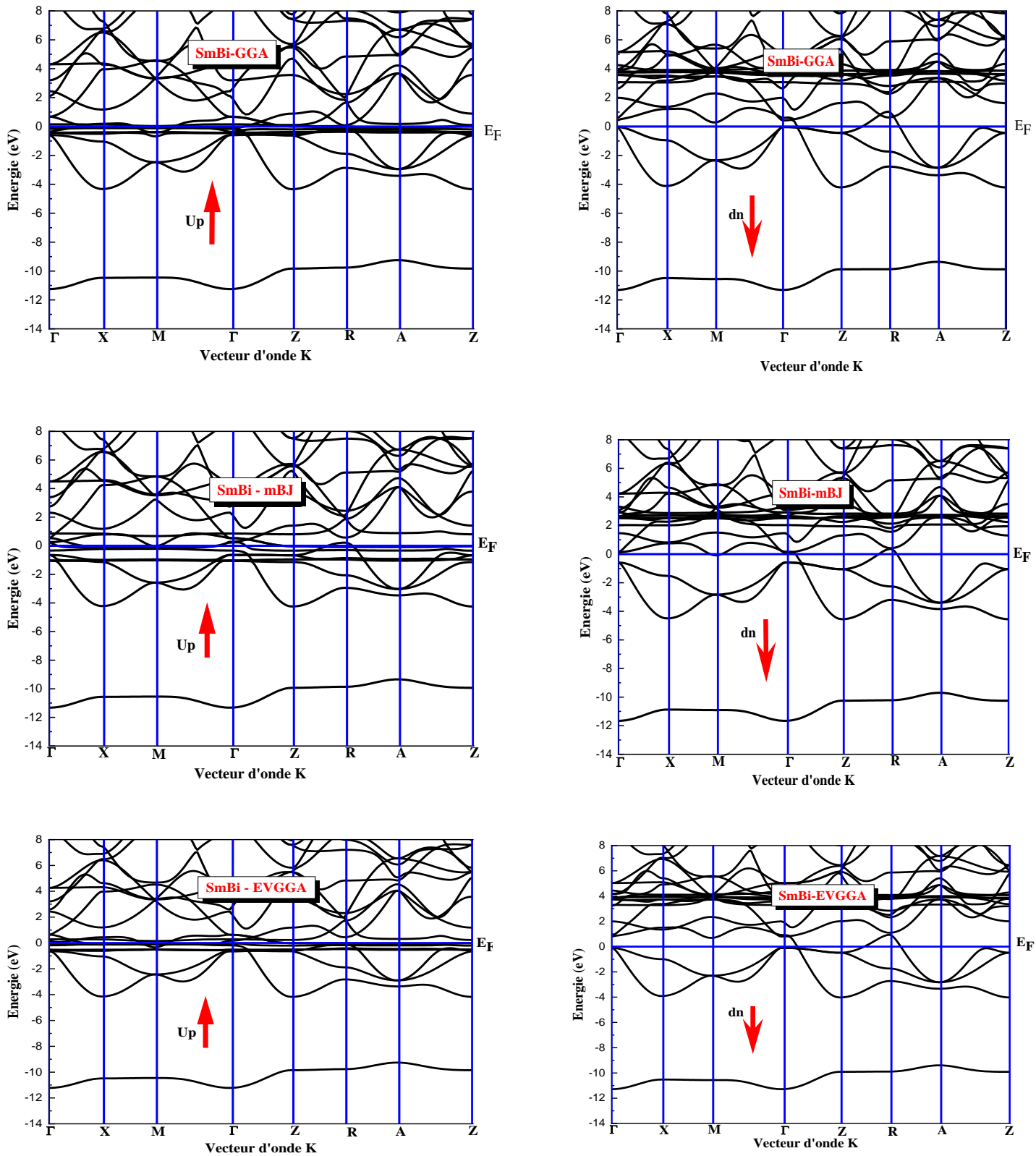


Figure. VI.8.c : La structure de bandes du composé SmBi dans la phase tétragonale calculée par GGA, mBJ et EVGGA.

Le composé	Les spins	E_g (eV)		
		GGA	mBJ	EVGGA
SmP	Up	/	/	/
	Down	0.148	0.656	0.982
SmSb	Up	/	/	/
	Down	/	0.296	0.525
SmBi	Up	/	/	/
	Down	/	/	/

Tableau.VI.4 : Les valeurs des gaps d'énergie E_g (eV) pour les composés SmX (X=P, Sb, Bi) calculées par GGA, mBJ et EVGGA.

- ❖ Selon la **Figure.VI.8.a** : de la structure de bande du composé SmP dans l'approximation GGA, mBJ et EVGGA :
 - On remarque l'absence du gap énergétique pour les spins majoritaires (up), mais pour les spins minoritaires (down) le niveau de Fermi traverse la bande de valence qui est décalé vers le bas, avec l'existence d'un gap énergétique indirect entre le minimum de la bande de conduction E_C situé au point X de la première Zone de Brillouin avec le maximum de la bande valence E_V situé au point Γ .

- ❖ Selon la **Figure.VI. 8.b** : de la structure de bande du composé SmSb dans l'approximation GGA, mBJ et EVGGA :
 - On remarque l'absence du gap énergétique pour les spins majoritaires dans les trois approximations et pour les spins minoritaires dans l'approximation GGA, par contre dans les approximations mBJ et EVGGA pour les spins minoritaires le niveau de Fermi traverse la bande de valence qui est décalé vers le bas, avec l'existence d'un gap énergétique indirecte (Γ -X).

- ❖ Selon la **Figure.VI.8.c** : de la structure de bande du composé SmBi dans l'approximation GGA, mBJ et EVGGA :
 - On remarque l'absence du gap énergétique pour les spins majoritaires et les spins minoritaires dans les trois approximations GGA, mBJ et EVGGA.

Donc les composés SmP et SmSb sont presque des demi-métaux ou on peut dire un demi-métal non idéal, mais le composé SmBi est un métal.

VI.5.2. La densité d'états électronique :

En physique du solide, la densité d'états électroniques, (en anglais Density of States) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré.

Dans notre étude, les analyses de DOS apparaît comme un moyen de vérifier la validité des diagrammes de bandes et permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande énergétique donnée.

Les densités d'états totales et partielles calculées par les approximations GGA, mBJ et EVGGA pour SmP, SmSb et SmBi sont respectivement illustrées sur les figures (VI.9.a), (VI.9.b) et (VI.9.c). Notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 eV.

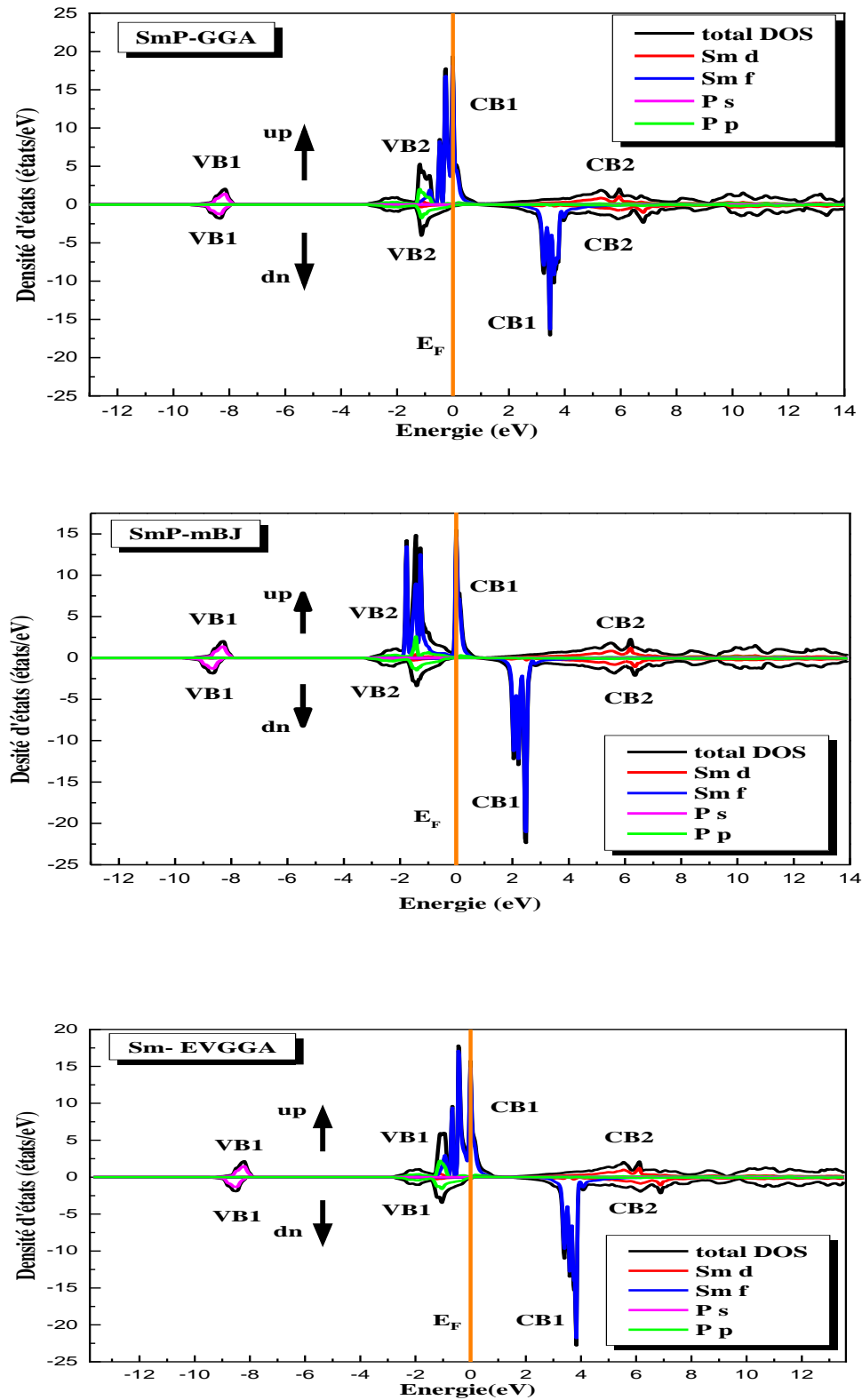


Figure.VI.9. a : La densité d'états de SmP dans la phase B1 calculée par GGA, mBJ et EVGGA.

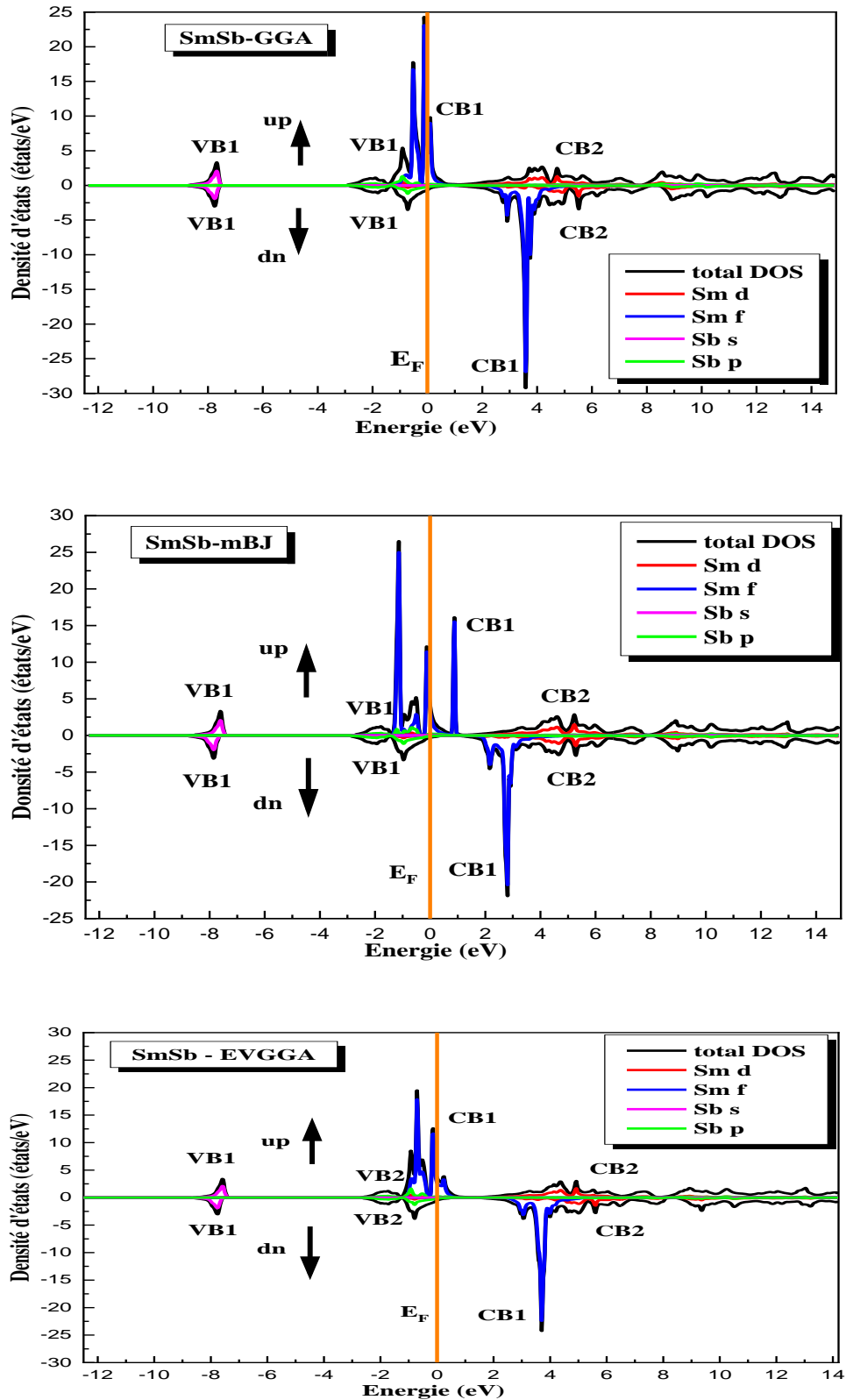


Figure.VI.9. b : La densité d'états de SmSb dans la phase B1 calculée par GGA, mBJ et EVGGA.

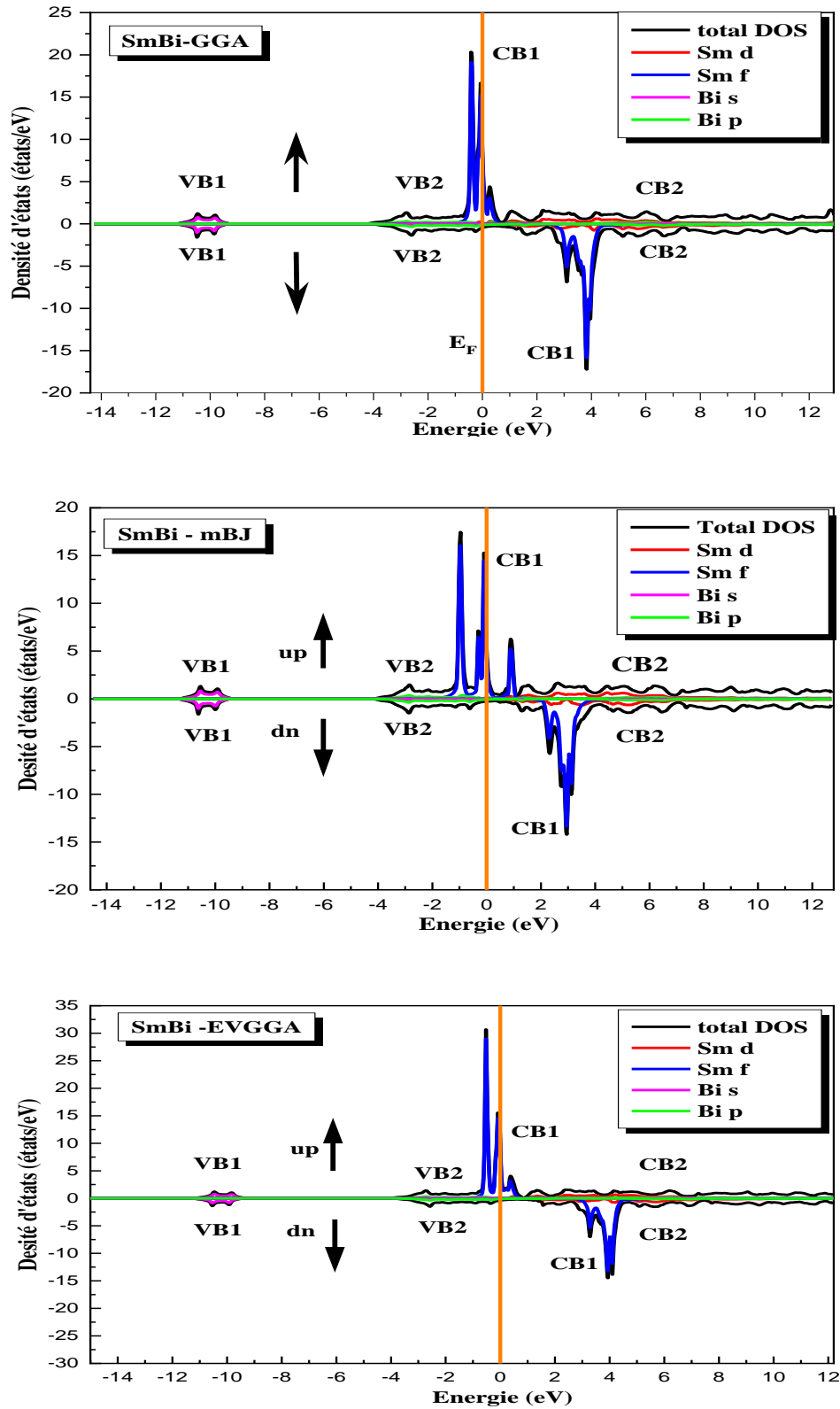


Figure.VI.9. c : La densité d'états de SmBi dans la phase tétragonale calculée par GGA, mBJ et EVGGA.

Les **Figure.VI.9. a**, **Figure.VI.9. b**, **Figure.VI.9. c** représentent la densité d'états totale et partielle des composés SmX (X=P, Sb, Bi) calculées par GGA, mBJ et EVGGA.

❖ À partir **Figure.VI.9. a** :

- La partie VB1 entre (-9.5 eV et -7.5 eV) ces bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du l'atome P pour les 2 spins up et down.
- La partie VB2 entre (-3.3 eV et E_F) :
 - **Pour le cas des spins up** : VB2 est dominée par une contribution forte de l'orbitale f de l'atome Sm avec une faible contribution de l'orbitale p du P.
 - **Pour le cas des spins Down** : les bandes montrent une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale p du P.
- La partie CB1 entre (E_F et 5 eV) : Pour la bande de conduction on a une contribution forte de l'orbitale f du Sm.
- La partie CB2 entre (5 eV et 12 eV) On note que ces bandes sont les contributions de l'orbitales d de l'atome Sm.

❖ À partir **Figure.VI.9. b** :

- La partie VB1 entre (-9.5 eV et -7.5 eV) les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du l'atome Sb pour les 2 spins up et down.
- La partie VB2 entre (-3.3 eV et E_F) :
 - **Pour le cas des spins up** : VB2 est dominée par une contribution forte de l'orbitale f de l'atome Sm avec une faible contribution de l'orbitale p du Sb.
 - **Pour le cas des spins Down** : les bandes montrent une intensité faible, dominée principalement par la contribution d'orbitale p du Sb.
- La partie CB1 entre (E_F et 5 eV) : Pour la bande de conduction on a une contribution forte de l'orbitale f du Sm.
- La partie CB2 entre (5 eV et 12 eV) : On note que ces bandes sont dominées par les orbitales d de l'atome Sm.

❖ À partir **Figure.VI.9. c** :

- La partie VB1 entre (-9.5 eV et -7.5 eV) sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale s du l'atome Bi pour les 2 spins up et down.
- La partie VB2 entre (- 3.3 eV et E_F) :
 - **Pour le cas des spins up** : VB2 est dominée par une contribution forte de l'orbitale f de l'atome Sm avec une faible contribution de l'orbitale p du Bi.
 - **Pour le cas des spins Down** : les bandes montrent une intensité faible dominée principalement par la contribution d'orbitale p du Bi.
- La partie CB1 entre (E_F et 5 eV) : Pour la bande de conduction on a une contribution forte de l'orbitale f du Sm.
- La partie CB2 entre (5 eV et 12 eV) : On note que ces bandes sont les contributions de l'orbitales d de l'atome Sm.

Pour confirmer l'existence du gap énergétique on a calculé la densité totale au niveau de Fermi, avec la polarisation en spin qui donne une idée sur le type du matériau par la relation suivante :

$$P = \frac{N(E_F)^\uparrow - N(E_F)^\downarrow}{N(E_F)^\uparrow + N(E_F)^\downarrow} \quad (\text{IV-7})$$

On a trois cas pour la polarisation en spin qui sont illustrées dans la Figure (VI.10) :

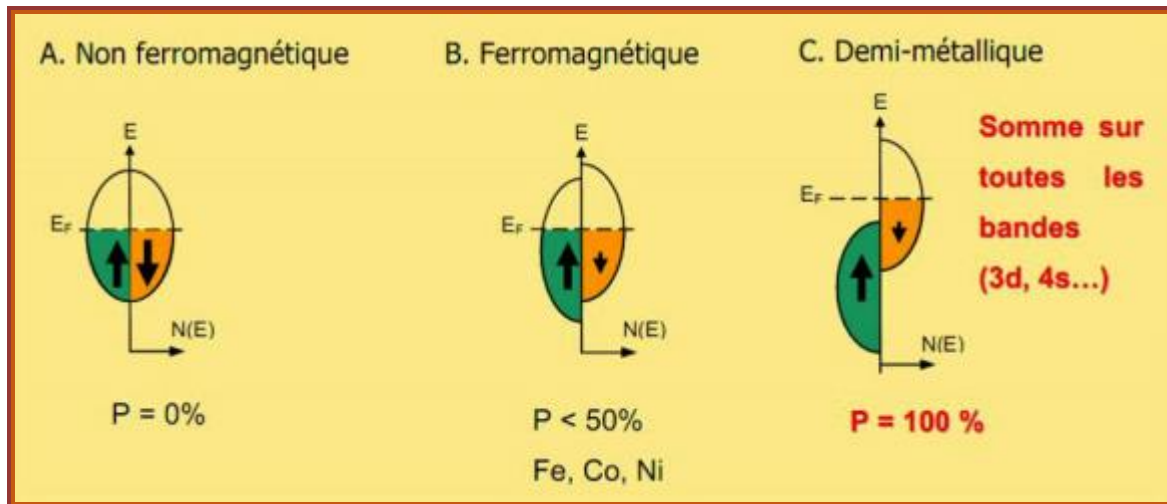


Figure. VI.10 : Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (c).

Les valeurs de la densité d'états électronique totale au niveau de Fermi calculée pour les composés SmX ($X=\text{P, Sb, Bi}$) dans le cas spin up et spin down sont rassemblées dans le Tableau (VI-5) :

$N(E_F)$				
Approximation	Composé	$N(E_F)^\uparrow$	$N(E_F)^\downarrow$	P
GGA	SmP	328.84	0.18	99.89%
	SmSb	73.82	0.26	99.29%
	SmBi	109.89	1.9	96.60%
mBJ	SmP	312.68	0	100%
	SmSb	41.48	0.2	99.04%
	SmBi	72.83	3.68	90.4%
EVGGA	SmP	262.17	0.17	99.87%
	SmSb	35.88	0.2	98.89%
	SmBi	252.44	1.65	98.7%

Tableau.VI.5 : La densité électronique totale $N(E_F)$ up et down de Fermi par les approximations GGA, mBJ et EVGGA avec la polarisation P pour les composés

SmX (X=P, Sb, Bi).

VI.6. Les propriétés magnétiques des SmX (P, Sb, Bi) :

VI.6.1. Rappel de magnétisme :

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

Le moment magnétique total m :

Le moment magnétique total est la somme des moments magnétiques orbitalaires et de spin s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_o + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (\text{IV-8})$$

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

Certaines des propriétés magnétiques peuvent être résumées comme suit :

- **Propriété diamagnétique :**

Cette caractéristique se retrouve dans les matériaux qui ont tendance à s'éloigner du champ magnétique quelle que soit sa direction. Les atomes de ces matériaux n'ont pas de moments magnétiques permanents, et lorsqu'on applique un champ extérieur H, on obtient un moment magnétique opposé à ce champ.

- **Propriété paramagnétique :**

Cette caractéristique se trouve dans le matériau qui est attiré par l'aimant, et l'effet de ces matériaux disparaît lors de la suppression du champ affectant. Ce phénomène est généré par l'alignement des moments magnétiques individuels des atomes ou des molécules dans le champ magnétique extérieur.

- **Propriété ferromagnétique :**

Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Ces matériaux ont la capacité de conserver une petite aimantation résiduelle même lors du retrait d'un aimant. Les atomes des matériaux ferromagnétiques ont des moments magnétiques permanents.

VI.6.2. Moment magnétique des composés SmX (X=P, Sb et Bi) :

Les valeurs du moment magnétique total ainsi que ceux des atomes Sm, P, Sb, Bi calculées dans ce travail par les approximations GGA, mBJ et EVGGA sont rassemblées dans le Tableau (VI-6) :

Le composé	Approximation	m_0 totale (μ_B /atom)	m_0 interstitielle	m_0 (Sm) (μ_B /atom)	m_0 (X) (μ_B /atom)
SmP	GGA	5.0816	0.0262	5.2889	-0.2336
	mBJ	5.0007	0.0430	5.1511	-0.1941
	EVGGA	5.0367	-0.0028	5.3241	-0.2345
SmSb	GGA	5.3235	0.0145	5.4269	-0.1179
	mBJ	5.1263	-0.0776	5.3426	-0.1385
	EVGGA	5.2514	-0.0492	5.4605	-0.1599
SmBi	GGA	5.8167	0.2256	5.6520	-0.0609
	mBJ	5.6171	0.0821	5.5748	-0.0398
	EVGGA	5.7812	0.1502	5.7075	-0.0765

Tableau.VI.6 : Les valeurs théoriques du moment magnétique (m_0) calculées pour les SmX (X= P, Sb, Bi) par les approximations GGA, mBJ et EVGGA.

On note que le moment magnétique totale est égal à $5\mu_B$ pour les composés SmX (X= P, Sb, Bi). On conclut que l'atome X n'a aucun effet sur le moment magnétique total. On constate toujours du Tableau (VI.6) que la contribution de l'atome Sm est beaucoup plus grande que celle de l'atome X au niveau de Fermi.

Référence :

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [5] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci.USA 30, 244 (1944).
- [8] A. Svane, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, G. Santi, W.M. Temmerman, Z. Szotek, P. Strange, L. Petit, Phys. Rev. B 71 (2005)
- [9] J. Hayashi, T.Toyama, K.Takeda, I.Shirotani. J. of Phy. Conf. Ser. 215, (2010).
- [10] T. Adachi, I. Shirotani, J. Hayashi, O. Shimomura, Phys. Lett. A 250 (1998)

Conclusion générale :

Ce travail avait pour objectif l'étudier les propriétés structurales, transition de phases, les propriétés électroniques et magnétiques des composés SmX (X=P, Sb, Bi).

Ceci en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les approximations : GGA,mBJ et EVGGA.

Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de compressibilité, et l'énergie totale d'équilibre, qui sont obtenus par l'approximation GGA dans le cas magnétique, sont en excellent accord avec les résultats théoriques.

Nos résultats montrent que la La phase la plus stable est la phase B1 (de type NaCl) de composés SmP et SmSb et la phase tétragonal pour SmBi. Avec Une transition de phase de B1 vers la phase de tétragonale et une transition de la phase B1 vers la phase B2 pour les composés SmX (X=P, Sb) et une transition de phase de tétragonal vers la phase B1 pour le composé SmBi.

Pour déterminer la pression de transition, on a utilisé deux méthodes différentes, la première est celle de la tangente, et la deuxième est l'énergie libre de Gibbs.

Nous utilisons les approximations GGA, mBJ et EVGGA pour le calcul des propriétés électroniques dans la phase la plus stable. L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que les composés SmP et SmSb sont presque des demi-métaux ou on peut dire un demi-métal non idéal, mais le composé SmBi est un métal.

Parmi les grandeurs que nous avons calculées figurent les densités d'états totales(DOS) et partielles(PDOS). Nous avons remarqué que les courbes des densités d'états obtenus sont presque similaires pour les composés SmX (X=P, Sb, Bi) et que la contribution de l'atome Sm (précisément l'orbital f) est majoritaire au niveau de fermi.

On a utilisé les approximations GGA, mBJ et EVGGA pour calculer le moment magnétique. Le moment magnétique trouvé est égal à $5 \mu_B$ pour les composés SmX (X= P, Sb, Bi) et il a été conclu que l'atome X n'a aucun effet sur le moment magnétique.

ملخص

هذا العمل يتمثل في الدراسة النظرية للخصائص البنيوية والإلكترونية لمركبات الأراضي النادرة $SmX(X=P, Sb, Bi)$ بطرق *Ab-initio* المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (LAPW-FP) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل-الارتباط (XC). قمنا بحساب الخواص البنيوية حيث كانت النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة و لدراسة الخصائص الإلكترونية استخدمنا أيضاً التقريب المعدل mBJ و EVGGA.

نتائج دراستنا بينت أن المركبين SmP و $SmSb$ مستقران في الطور $B1(NaCl)$ أما المركب $SmBi$ فهو مستقر في الطور *Tétragonale*, مع وجود تحول طوري من البنية $B1(NaCl)$ إلى البنية $B2(CsCl)$ و *Tétragonale* للمركبين SmP و $SmSb$ و تحول طوري من البنية *Tétragonale* إلى البنية $B1(NaCl)$ للمركب $SmBi$ تحت تأثير الضغط. وفي الأخير قمنا بدراسة الخواص الإلكترونية والمغناطيسية للطور الأكثر استقراراً حيث أن المركبين SmP و $SmSb$ يتميزان بالخاصية نصف معدن أما $SmBi$ فهو معدن. ووجدنا العزم المغناطيسي لهذه لمركبات حوالي $5\mu_B$.

الكلمات المفتاحية: الأراضي النادرة, *DFT*, تحول طوري, نصف معدن, العزم المغناطيسي.

Abstract

This work relates to the theoretical study with *ab-initio* method of the structural and electronic properties of rare earth compounds $SmX(X=P, Sb, Bi)$, we have used the FP-LAPW based on density functional theory DFT. We employed the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange-correlation potential (XC). We calculated the structural properties where the obtained results were in agreement with the available experimental and theoretical results. To study the electronic properties, we also used the modified approximation mBJ and EVGGA.

The results of this study indicated that $SmSb$ and SmP compounds are stable in the Phase B1 (NaCl) but $SmBi$ compound is stable in Tetragonal Phase; the SmP and $SmSb$ compounds exhibit a phase transition from B1 to B2 and tetragonal structure but $SmBi$ shows a transition from tetragonal structure to B1 in high-pressure. The electronic properties show that SmP and $SmSb$ compounds are half-metals and $SmBi$ is a metal. The magnetic moment is equal to $5\mu_B$.

Keys-words: Rare earth, DFT, Phase transition, Half-metal, Magnetic moment.

Résumé

Le présent travail concerne l'étude théorique par des méthodes *ab-initio* des propriétés structurales et électroniques des composés de terres rares $SmX(X=P, Sb, Bi)$. On a utilisé la méthode (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour calculer les propriétés structurales nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. Aussi nous avons utilisé l'approximation modifiée mBJ et EVGGA pour calculer les propriétés électroniques.

Les résultats de cette étude ont indiqué que la phase la plus stable est la phase B1 (de type NaCl) des composés SmP et $SmSb$ et la phase tétragonale pour $SmBi$, avec une transition de phase de B1 vers la phase tétragonale et une transition de la phase B1 vers la phase B2 pour les composés $SmX(X=P, Sb)$ et une transition de phase de tétragonale vers la phase B1 pour le composé $SmBi$. L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que les composés SmP et $SmSb$ sont des demi-métaux, mais le composé $SmBi$ est un métal. Le moment magnétique trouvé est égal à $5\mu_B$.

Mots clés : Terres rares, DFT, Transition de phase, Demi-métal, Moment magnétique.