



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences exactes
Département de physique

THESE DE DOCTORAT

Présentée par:

M^{me} BELKHARROUBI FADILA

Pour l'obtention du grade de

Docteur en science

Spécialité: Physique

Option: Sciences des matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX ($X= N, O, S$ et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

Soutenu le: 2015 devant le jury :

Prof	BOUHAFS BACHIR	U. Djillali Liabès - SBA -	Président
Prof	AMERI MOHAMMED	U. Djillali Liabès - SBA -	Encadreur
Prof	YARUB AL-DOURI	U. Malaysia Perlis (UniMAP), Malaysia	Examinateur
Prof	UDA HASHIM	U. Malaysia Perlis (UniMAP), Malaysia	Examinateur
Prof	MAACHOU MOHAMED	U. Djillali Liabès - SBA -	Examinateur
Dr	BENSAID DJILLALI	C.U.B.B. Ain Temouchent	Examinateur

Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX ($X= N, O, S$ et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

REMERCEIEMENTS

*Ce travail a été élaboré au sein du laboratoire «physico-chimie des matériaux avancés», à l'université des sciences Djillali Liabés de Sidi Belabés sous la direction de Monsieur le professeur **Mohammed AMERI**.*

Tout d'abord je tiens à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce modeste travail. C'est par sa bénédiction que j'ai pu aboutir à mon but.

*Je présente tout d'abord mes remerciements les plus sincères, mon respect le plus profond et ma reconnaissance à Mr le professeur **Mohammed AMERI** qui a suivi avec intérêt mon sujet de recherche. Son aide permanente, ses conseils judicieux, sa rigueur scientifique et ses qualités humaines ont permis l'achèvement de ce travail et l'accomplissement de l'un de mes plus chers souhaits celui de présenter une thèse de doctorat.*

*Je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude à notre honorable professeur **Bachir BOUHAFS** de l'université Djillali Liabés de Sidi Belabés, d'avoir présidé le jury.*

*Je remercie aussi le professeur **MAACHOU Mohammed** de l'université Djillali Liabés de Sidi Belabés et le docteur **BENSAID Djillali** du centre universitaire de Ain temouchent, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail, leurs conseils et leurs critiques ont enrichi mes réflexions.*

*J'exprime ma gratitude et mon éternelle reconnaissance à mes parents, mes frères et sœurs pour leur aide tout au long de mes études. Je remercie également mon mari, ma fille **SARAH** et mon fils **IMAD** pour leur aide et leur encouragements*

*Je remercie tous les membres du laboratoire physico-chimie des matériaux avancés, a commencé par mademoiselle **Fatima BOUFADI** pour ses encouragements et ses précieux conseils, je remercie tous les membres pour leur amitié sincère, leur soutien moral dans les moments difficiles.*

Je vous souhaite à tous une grande réussite sur tous les plans, votre souvenir restera omniprésent dans mon esprit durant mon existence.

Thanks

*I extend my sincere thanks for our stakeholders honorable professors **YARUB AL-DOURI** and **UDA HASHIM** from Malaysia Perlis university who participated in the development of thiswork.*

Furthermore, we express our gratitude for your high-quality contributions that have greatly helped to enrich this event.

Dédicace

À ma très chère mère

À ma fille Sarah

À mon fils Imad

À toute ma famille

Table des matières

Introduction générale.....	1
Références	6
I- Théorie de la densité de fonctionnelle	9
I.1- Introduction	9
I.1.1- Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	9
I.1.2- Approximation de Born-Oppenheimer	11
I.1.3- Approximation de Hartree (électrons libres)	12
I.1.4- Approximation de Hartree-Fock.....	13
I.2- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	16
I.2.1- Introduction.....	16
I.2.2- Théorèmes de Hohenberge et Kohn	16
I.2.2- Les équations de Kohn et Sham.....	18
I.2.4- La fonctionnelle d'échange et de corrélation	20
I.3- Approximations utilisées en (DFT)	21
I.3.1- L'approximation de la densité locale (LDA)	21
I.3.2- L'approximation de la densité locale de Spin (LSDA).....	24
I.3.3- L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	25
I.3.4- L'approximation LSDA+U.....	25
I.3.5- Résolution des équations de Kohn-Sham	26
Références	29
II- Les méthodes du premier principe	31
II.1- Introduction	31
II.2- La méthode des ondes planes	32
II.3- La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	34
II.4- La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	37
II.4.1- Introduction	37
II.4.2- Principe de la méthode (LAPW)	38
II.4.2.1- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	39
II.4.2.2- Développement en orbitales locales	39
II.4.3- La méthode LAPW+LO	39
II.4.4- La méthode APW+lo	40
II.4.5- Le principe de la méthode FP-LAPW	41

II.4.6- Construction des fonctions radiales.....	42
II.4.7- Les fonctions radiales non relativistes.....	43
II.4.8- Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	45
II.4.9- Détermination des potentiels	46
II.5- Le code <i>WIEN2k</i>	46
II.5.1- L'initialisation	47
II.5.2- Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)	47
II.5.3- Détermination des propriétés.....	47
Références	49
III- Résultats & discussions	51
III.1- Etude des propriétés structurales	51
III.1.1- Introduction	51
III.1.2- Détails technique.....	52
III.1.3- Les principales structures étudiées.....	53
III.1.3.1- La structure de type chlorure de sodium NaCl (B1)	53
III.1.3.2- La structure de type Chlorure de Cesium CsCl (B2)	53
III.1.3.3- La structure de type Zinc –Blende ZnS (B3)	53
III.1.3.4- La structure de type wurzite (B4).....	54
III.1.3.5- La structure de type CuAu (B10)	54
III.1.3.6- La structure de type hexagonal compact (WC) (Bh)	55
III.1.3.7- La structure de type (L1 ₀)	55
III.1.3.8- La structure de type NiAs (B8 ₁)	55
III.1.4- Équilibre et Stabilité structurale	58
III.1.5- Effet de la pression sur les composés HoX ($X= N, O, S, Se$)	69
III.1.5.1- Introduction.....	69
III.1.5.2- Pression de transition	69
III.1.6- La stabilité et propriétés magnétique	76
III.1.6.1- La stabilité magnétique	76
III.1.6.2- L'effet de l'approximation (SGGA+ U)	79
III.1.6.2.1- Introduction du paramètre U	79
III.1.6.2.2- Effet du potentiel Hubbard.....	80
III.2- Les propriétés élastiques	88
III.2.1- Les constants élastiques	88

III.2.2- La température de Debye	94
III.3- Les propriétés thermodynamique.....	97
III.3.1- Influence de la température sur le Volume normalisé	99
III.3.2- Influence de la température sur les capacités calorifiques	101
III.3.3- Influence de la température sur le module de compressibilité.....	105
III.3.4- Influence de la température sur le module de la dilatation thermique	107
III.3.5- Influence de la température sur la température de Debye	110
III.4- Les propriétés électroniques	112
III.4.1- Structures de bande	113
III.4.2- Densité d'état totales et partielles	119
Références	128
Conclusion générale	134
Publication.....	137

Liste des tableaux

III.1- Configurations électroniques pour les éléments <i>Ho</i> , <i>N</i> , <i>O</i> , <i>S</i> et <i>Se</i> constituant les quatre composés.	52
III.2- Les paramètres du réseau <i>a</i> , <i>b</i> et <i>c</i> , les modules de compressibilité <i>B</i> , leurs premières dérivées et l'énergie de cohésion de <i>HoN</i> pour l'état non magnétique et magnétique dans les structures B1, B2, B3, B4, B8 ₁ , B10, Bh et L1 ₀ , calculés par la GGA et SGGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux.	61
III.3- Les paramètres du réseau <i>a</i> , <i>b</i> et <i>c</i> , les modules de compressibilité <i>B</i> , leurs premières dérivées et l'énergie de cohésion de <i>HoO</i> pour l'état non magnétique et magnétique dans les structures B1, B2, B3, B4, B8 ₁ , B10, Bh et L1 ₀ , calculés par la GGA et SGGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux.	62
III.4- Les paramètres du réseau <i>a</i> , <i>b</i> et <i>c</i> , les modules de compressibilité <i>B</i> , leurs premières dérivées et l'énergie de cohésion de <i>HoS</i> pour l'état non magnétique et magnétique dans les structures B1, B2, B3, B4, B8 ₁ , B10, Bh et L1 ₀ , calculés par la GGA et SGGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux.	63
III.5- Les paramètres du réseau <i>a</i> , <i>b</i> et <i>c</i> , les modules de compressibilité <i>B</i> , leurs premières dérivées et l'énergie de cohésion de <i>HoSe</i> pour l'état non magnétique et magnétique dans les structures B1, B2, B3, B4, B8 ₁ , B10, Bh et L1 ₀ , calculés par la GGA et SGGA comparés avec d'autres résultats expérimentaux.	64
III.6- Les pressions de transition (P_t) calculées pour les quatre composés <i>HoN</i> , <i>HoO</i> , <i>HoS</i> et <i>HoSe</i> non magnétique.	75
III.7- Les pressions de transition (P_t) calculées pour les quatre composés <i>HoN</i> , <i>HoO</i> , <i>HoS</i> et <i>HoSe</i> magnétique.	76
III.8- Les volumes, les paramètres du réseau <i>a</i> , <i>b</i> et <i>c</i> , les modules de compressibilité <i>B</i> , leurs premières dérivées des composés <i>HoN</i> , <i>HoO</i> , <i>HoS</i> et <i>HoSe</i> , magnétique dans la structure NaCl, calculés par l'approche SGGA et SGGA+ <i>U</i> comparés avec d'autres résultats expérimentaux.	87
III.9- Moment magnétique total, partiel et interstitiel des composés <i>HoX</i> ($X = N, O, S, Se$) en (μ_B) dans la phase NaCl à l'état magnétique en utilisant les deux approximations SGGA et SGGA+ <i>U</i>	88
III.10- Constants élastiques, C_{11} , C_{12} , C_{44} (in GPa), module de compressibilité (in GPa), module de Young et module de cisaillement E , G (in GPa), coefficient de Poisson, et le paramètre anisotrope pour <i>HoN</i> , <i>HoO</i> , <i>HoS</i> et <i>HoSe</i>	92

III.11- Calcul de la densité (ρ , in g/cm^3), vitesse moyenne du son, vitesse de propagation du son longitudinal et transversal (v_l , v_t et v_m , respectivement, en m/s), et la température de Debye (θ_D , en K) pour *HoN*, *HoO*, *HoS* et *HoSe*. 95

Liste des figures

I.1- Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	28
II.1- Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	35
II.2- Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (I) et région interstitielle (II)	38
II.3- L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2k).....	48
III.1- Structures cristallines: (a) Cubique du type chlorure de sodium NaCl $Fm\bar{3}m$, (b) Cubique du type Chlorure de Césium CsCl $Pm\bar{3}m$, (c) Cubique du type Zinc-Blende ZnS $F\bar{4}3m$, (d) Hexagonal du type Wurtzite $P6_3mc$, (e) Tetragonal du type $P4/nmm$, (f) Hexagonal du type Tungsten Carbide (WC) $P\bar{6}m2$ (g) Tetragonal du type CuAu $P4/mmm$, (h) Hexagonal du type NiAs $P6_3/mmc$	57
III.2- Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé <i>HoN</i> non magnétique pour différentes structures Na Cl, CsCl, Zinc blende, Tetragonal, WC, NiAs , PbO et Wurtzite en utilisant l'approche GGA	65
III.3- Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé <i>HoO</i> non magnétique pour différentes structures Na Cl, CsCl, Zinc blende, Tetragonal, WC, NiAs , PbO et Wurtzite en utilisant l'approche GGA	65
III.4- Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé <i>HoS</i> non magnétique pour différentes structures Na Cl, CsCl, Zinc blende, Tetragonal, WC, NiAs , PbO et Wurtzite en utilisant l'approche GGA	66
III.5- Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé <i>HoSe</i> non magnétique pour différentes structures NaCl, CsCl, Zinc blende, Tetragonal, WC, NiAs , PbO et Wurtzite en utilisant l'approche GGA.....	66
III.6- Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé <i>HoN</i> magnétique pour différentes structures NaCl, CsCl, Zinc blende, Tetragonal, WC, NiAs , PbO et Wurtzite en utilisant l'approche SGGA	67
III.7- Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé <i>HoO</i> magnétique pour différentes structures NaCl, CsCl, Zinc blende, Tetragonal, WC, NiAs , PbO et Wurtzite en utilisant l'approche SGGA	67
III.8- Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé <i>HoS</i> magnétique pour différentes structures NaCl, CsCl, Zinc blende, Tetragonal, WC, NiAs , PbO et Wurtzite en utilisant l'approche SGGA	68

III.9- Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé <i>HoSe</i> magnétique pour différentes structures NaCl, CsCl, Zinc blende, Tetragonal, WC, NiAs , PbO et Wurtzite en utilisant l'approche SGGA	68
III.10- Différentes enthalpies en fonction de pression pour les différentes phases de <i>HoN</i> non magnétique. La phase NaCl est prise comme référence.....	71
III.11- Différentes enthalpies en fonction de pression pour les différentes phases de <i>HoO</i> non magnétique. La phase NaCl est prise comme référence.....	72
III.12- Différentes enthalpies en fonction de pression pour les différentes phases de <i>HoS</i> non magnétique. La phase NaCl est prise comme référence.....	72
III.13- Différentes enthalpies en fonction de pression pour les différentes phases de <i>HoSe</i> non magnétique. La phase NaCl est prise comme référence.....	73
III.14- Différentes enthalpies en fonction de pression pour les différentes phases de <i>HoN</i> magnétique. La phase NaCl est prise comme référence.....	73
III.15- Différentes enthalpies en fonction de pression pour les différentes phases de <i>HoO</i> magnétique. La phase NaCl est prise comme référence.....	74
III.16- Différentes enthalpies en fonction de pression pour les différentes phases de <i>HoS</i> magnétique. La phase NaCl est prise comme référence.....	74
III.17- Différentes enthalpies en fonction de pression pour les différentes phases de <i>HoSe</i> magnétique. La phase NaCl est prise comme référence.....	75
III.18- Stabilité magnétique du <i>HoN</i>	77
III.19- Stabilité magnétique du <i>HoO</i>	77
III.20- Stabilité magnétique du <i>HoS</i>	78
III.21- Stabilité magnétique du <i>HoSe</i>	78
III.22- La variation d'énergie totale en fonction de volume du composés <i>HoN</i> magnétique en utilisant (a) SGGA et (b) SGGA+U	83
III.23- La variation d'énergie totale en fonction de volume du composés <i>HoO</i> magnétique en utilisant (a) SGGA et (b) SGGA+U	84
III.24- La variation d'énergie totale en fonction de volume du composés <i>HoS</i> magnétique en utilisant (a) SGGA et (b) SGGA+U	85
III.25- La variation d'énergie totale en fonction de volume du composés <i>HoSe</i> magnétique en utilisant (a) SGGA et (b) SGGA+U	86
III.26- Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à <i>HoN</i> magnétique	95

III.27- Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à <i>HoO</i> magnétique	96
III.28- Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à <i>HoS</i> magnétique	96
III.29- Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à <i>HoSe</i> magnétique	97
III.30- Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoN</i> magnétique	99
III.31- Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoO</i> magnétique	100
III.32- Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoS</i> magnétique	100
III.33- Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoSe</i> magnétique	101
III.34- Variation de la capacité C_V calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoN</i> magnétique	103
III.35- Variation de la capacité C_V calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoO</i> magnétique	103
III.36- Variation de la capacité C_V calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoS</i> magnétique	104
III.37- Variation de la capacité C_V calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoSe</i> magnétique	104
III.38- Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoN</i> magnétique	105
III.39- Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoO</i> magnétique	106
III.40- Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoS</i> magnétique	106
III.41- Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoSe</i> magnétique	107
III.42- Variation du module de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoN</i> magnétique	108

III.43- Variation du module de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoO</i> magnétique	108
III.44- Variation du module de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoS</i> magnétique	109
III.45- Variation du module de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoSe</i> magnétique	109
III.46- Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoN</i> magnétique	110
III.47- Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoO</i> magnétique	111
III.48- Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoS</i> magnétique	111
III.49- Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour <i>HoSe</i> magnétique	112
III.50- Structures de bandes électroniques du composé <i>HoN</i> magnétique calculées avec la (a) SGGA et la (b) SGGA+U.....	115
III.51- Structures de bandes électroniques du composé <i>HoO</i> magnétique calculées avec la (a) SGGA et la (b) SGGA+U	116
III.52- Structures de bandes électroniques du composé <i>HoS</i> magnétique calculées avec la (a) SGGA et la (b) SGGA+U	117
III.53- Structures de bandes électroniques du composé <i>HoSe</i> magnétique calculées avec la (a) SGGA et la (b) SGGA+U	118
III.54- Densités d'état totales et partielles du composé <i>HoN</i> magnétique avec l'approche SGGA	120
III.55- Densités d'état totales et partielles du composé <i>HoN</i> magnétique avec l'approche SGGA +U.....	121
III.56- Densités d'état totales et partielles du composé <i>HoO</i> magnétique avec l'approche SGGA	122
III.57- Densités d'état totales et partielles du composé <i>HoO</i> magnétique avec l'approche SGGA +U.....	123
III.58- Densités d'état totales et partielles du composé <i>HoS</i> magnétique avec l'approche SGGA	124

Liste des figures

III.59- Densités d'état totales et partielles du composé <i>HoS</i> magnétique avec l'approche SGGA + <i>U</i>	125
III.60- Densités d'état totales et partielles du composé <i>HoSe</i> magnétique avec l'approche SGGA	126
III.61- Densités d'état totales et partielles du composé <i>HoSe</i> magnétique avec l'approche SGGA+ <i>U</i>	127

Introduction

générale

Introduction générale:

La conception de nouveaux matériaux et de nouvelles structures est un véritable défi qui offre de nouvelles pistes qui doivent être exploré afin de remplacer certains des matériaux existants qui sont parfois coûteux quelques fois nocifs pour la santé et nuisibles pour l'environnement et certaines fois d'une importance cruciale pour le développement des technologies.

Le domaine de la réalisation des matériaux a été largement étendu grâce à l'utilisation des éléments de la table périodique, pour former des composés binaires, des alliages ou des super-réseaux. L'industrie recourt de plus en plus à des métaux aux qualités spécifiques, permettant des applications de haute performance. Parmi ces métaux nous pouvons citer les terres rares qui constituent une palette riche d'éléments dans laquelle puisent aujourd'hui les métallurgistes pour élaborer de nouveaux matériaux.

Les utilisations des terres rares sont nombreuses et devraient croître encore dans l'avenir. On les trouve maintenant, dans des applications aussi stratégiques que les alliages à hautes performances des turbines aéronautiques, les verres techniques servant, entre autres applications, à la vision de nuit, ou encore les dopants pour laser, utilisés dans le domaine de la santé, notamment en chirurgie, ceci grâce à leurs propriétés réfractaires et leur utilisation répandues dans la fabrication des aimants, dans les télévisions en couleur les alliages magnétiques, etc. L'oxyde de Cérium est très utilisé en optique pour le polissage verres, l'Europium aux propriétés spectrales recherchées, est exploité avec Néodyme pour produire la lumière cohérente de certains lasers.

Les terres rares sont un groupe de 17 éléments comprenant les 15 Lanthanides, plus le Scandium et l'Yttrium. Les terres rares peuvent être séparées en deux catégories qui sont: les terres rares légères d'une part et les terres rares lourdes de l'autre. Les éléments de terres rares sont considérés comme «légers» quand leur numéro atomique se situe entre 57 et 63 et «lourds» pour un numéro atomique allant de 64 à 71.

Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le Lanthane, une seule et même case du tableau, cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde $4f$ (d'où le nom d'éléments $4f$ que leur donnent parfois les physiciens).

Introduction générale

L'Holmium est un élément chimique de symbole *Ho* et de numéro atomique 67. C'est un métal du groupe des terres rares. L'Holmium a été identifié en 1878 par *Marc Delafontaine* et *Jacques Louis Soret* par analyse spectrale de la terre d'Yttrium obtenue à partir de la gadolinite. Un peu plus tard, la présence de son oxyde a été établie, de manière indépendante, par *Per Theodor Cleve* qui l'a baptisé en l'honneur de son pays, la Suède, en effet Holmium vient du latin *Holmia*, *Stockholm*, capitale suédoise autrefois nommée *Holmia*; en l'honneur de son découvreur suédois.

L'Holmium est un métal argenté brillant, assez mou et malléable, Nous le retrouvons classé dans le tableau périodique des éléments dans le groupe III et de période 6 et de bloc f.



Holmium solide



Laser YAG

Il réagit lentement avec l'oxygène et l'eau. Il peut réagir violemment avec l'air et les halogènes. Les acides réagissent aussi avec lui. On trouve de l'Holmium dans la gadolinite et souvent dans le sable monazite. L'Holmium a très peu d'applications; cependant il possède des propriétés magnétiques inhabituelles qui permettent d'envisager des applications futures. Parmi les applications spécifiques, on cite les lasers YAG (grenat yttrium-aluminium), dopés avec des composés d'Holmium, fournissent une lumière infrarouge (à 2,1 μm) et sont principalement utilisés à des fins médicales, les teinture du verre, l'oxyde d'Holmium et qui donne au verre une couleur rose spécifique, et quelques composé supraconducteur tel que $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. L'Holmium est présent en petites quantités dans la nature. Il est principalement dangereux en le respirant avec les gaz de l'air, il peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions.

Au cours des dernières décennies, les composés de terre rare (R_E) ont intéressé et attiré la curiosité de nombreux scientifiques [1-7]. En fait, ces matériaux ont mentionné une

variation dans les interactions entre les f -électrons et électrons de conduction sous pression, la bande $4f$ partiellement rempli et les états de valence élargis coexistent dans la même gamme d'énergie, et ce phénomène conduit à une complexité des propriétés électroniques [8].

En s'intéressant aux mononitrides de terre rare $R_E N$ et monochalcogénures à base de terres rares R_E -VI, ont trouve qu'ils ont été largement étudié du point de vue propriétés électriques, structurales, optiques et également à haute pression. Ils ont une structure simple; de nombreux travaux expérimentaux ont été réalisés pour permettre de comprendre leur comportement sous l'effet de la pression [9-26].

Lorsque les mononitrides de terres rares $R_E N$, ont fait leur première irruption sur la scène scientifique au milieu du siècle dernier, il y avait un rêve fébrile quant à leur utilisation vu que leur moment magnétique est fort et offrirait une large gamme d'applications. Pendant des décennies, la recherche a été frustrée par la réaction de ces matériaux dans l'air dans les conditions ambiantes, et que récemment ces obstacles ont finalement été surmontés par le progrès de la fabrication de film mince avec ultravide. En effet, le domaine de la recherche sur $R_E N$ est en croissance rapide, motivé par les exigences des matières des dispositifs électroniques et spintronique.

Les $R_E N$ adoptent une structure Fcc NaCl (groupe d'espace Fm-3m (225)). Dans tous les NaCl type $R_E N$ à l'exception du CeN (tétravalent) le cation est trivalent. Chaque atome de R_E est coordonné par six atomes d'azote et, inversement, chaque atome d'azote est coordonné par six atomes de R_E . La grande différence d'électronégativité entre l'azote (3,0) et R_E (1.1 à 1.5) conduit à une forte affinité à caractère ionique (plus de 50%) des liaisons N- R_E [27]. Pour faire face aux électrons fortement corrélés $4f$, plusieurs approches théoriques ont été utilisées: l'approche du champ moyen dynamique (DMFT) [28]., l'approximation (GW) [29], l'approximation de la densité locale avec spin et avec un potentiel de correction Hubbard (LSDA+ U) [30-33]. Tout cela va essentiellement se concentrer sur les propriétés électroniques pour savoir si les $R_E N$ sont demi-métaux ou semi-conducteurs.

Les premières applications de l'approche (LDA) pour les mononitrides $R_E N$ étaient par *Hasegawa* et *Yanase* [34-35]. Ils ont prédit avec succès les éléments essentiels de la structure de bande: La bande de valence est formée à partir du groupe des orbitales N-p, et la bande conduction par les bandes de R_E -d. Le maximum de la bande de valence (VBM) est situé sur Γ , et le minimum de la bande de conduction sur X de la zone de Brillouin. Ces matériaux se sont révélés ayant presque zéro écart pour le gap, donc éventuellement semi-conducteurs, en raison de la sous-estimation habituelle de la bande interdite par le

rapprochement de la densité locale (LDA). La même approche et en prenant compte du spin polarisation de l'électron (LSDA) a été également utilisé par *Petukhov et al* [36] et dans cette étude sur les nitrures $R_E N$, les niveaux de f sont placés au niveau *Fermi*. L'approximation SIC (Self-Interaction Correction) est une version de l'approximation de la densité locale (LDA) avec l'auto-interaction corrigé (SIC) a été introduite par *Perdew et Zunger* [37], l'étude de la structure de bande des composés TbN , HoN et DyN , indique qu'ils ont un petit gap qui croit en allant de 0,05 eV pour TbN à 0,11 eV pour DyN , par contre les trois mononitrides ErN , TmN et YbN , sont trouvés avec un gap nul, CeN est jugé non-magnétique et métallique. L'approche (LSDA+ U) a été appliquée par *Duan et al* [38-40], *Ghosh et al* [41], *Larson et Lambrecht* [42-48], *Mitra Lambrecht* [49-50] et *Abdelouahed et Alouani* [51-52], à ces composés pour faire face à la corrélation des électrons $4f$ et pour étudier les propriétés magnétiques. Avec l'approche (LSDA+ U) *Larson et al* [53] ont identifié GdN , DyN et HoN comme des semi-conducteurs, *Aerts et al* [54], ont observé le comportement demi-métallique dans GdN et un comportement isolant pour DyN , *R. Rajeswarapalanichamy et al* [55] ont trouvé que les composés GdN , DyN et HoN sont demi-métaux. Plusieurs groupes de chercheurs ont théoriquement exploré les propriétés élastiques et duretés de LaN [56-57], PrN [58], TbN [59] et HoN [60].

Les chalcogénures de terre rare $R_E Y$ ($Y = O, S, Se, Te$) ont eux aussi activement été étudiés en raison de leurs propriétés physiques intéressantes, y compris des structures complexes magnétiques, induites par la pression des transitions isolant-métal, les fluctuations de valence anormales et inhabituelles propriétés de surface de Fermi [61-62]. Les monochalcogénures de terres rares de O, S, Se et Te , pour la plupart sont connus pour exister dans la nature, et principalement cristalliser dans une structure cubique à faces centrées de type NaCl (B1) [63-67]. En raison de la nature complexe des 4 f -électrons, ces composés présentent un extraordinaire large éventail de propriétés optiques, magnéto optiques, électroniques, magnétique avec entre autres choses, des applications pratiques potentielles dans le domaine de la spintronique. Il ya eu un nombre considérable d'études théoriques sur ces composés ce qui a considérablement améliorés les connaissances dans leurs différentes propriétés *L.Petit et al* [68].

De la littérature précédente, nous avons été motivés pour étudier la stabilité structurelle, magnétique, électronique et propriétés élastiques et thermodynamique de nitrures de terre rare HoN , et d'un point de vue technologique et fondamental, on a vu qu'il est aussi intéressant d'étudier les matériaux formés à partir de l'élément Ho avec d'autres éléments, tels ceux appartenant à la colonne VI pour former les monochalcogénures $HoO, HoS, HoSe, HoTe$ à

base d'Holmium. A notre connaissance des résultats concernant les propriétés des monochalcogénures que nous allons investir électronique, élastique et thermodynamique n'ont pas encore été signalé. On va se concentrer dans notre étude sur le Nitrure d'Holmium (HoN), l'Oxyde d'Holmium (HoO), Sulfure d'Holmium (HoS) et le Sélénure d'Holmium ($HoSe$).

Nous utiliserons dans notre travail une méthode *ab initio* basée sur l'approximation du potentiel total, qui est actuellement l'une des meilleures approches pour traiter un système fortement corrélé, c'est la FP-LAPW implémentée dans le code *WIEN2k* en utilisant l'approximation (SGGA+ U) (l'approximation du gradient généralisé avec spin polarisé (SGGA) avec le potentiel d'*Hubbard* (U)), ce potentiel permet de décrire les électrons fortement corrélés de la couche $4f$.

Dans le cadre de notre thèse, nous nous sommes intéressés, non seulement à l'études des propriétés structurales et magnétiques des composés Holmium-X (HoN , HoO , HoS et $HoSe$), nous avons recherché la phase la plus stable parmi huit structures B1, B2, B3, B4, B10, Bh, L1₀ et B8₁, puis nous avons déterminé les pressions de transitions par un calcul de l'enthalpie sous hautes pressions. Nous avons également entrepris de faire une recherche de la stabilité de ces matériaux, par l'étude des propriétés élastiques. Nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques de ces matériaux en étudiant l'influence de la température sur des grandeurs thermodynamiques telle que la capacité calorifique, le module de compressibilité, le module d'expansion et la température de *Debye*. En dernier lieu, on a étudié les propriétés électroniques et cela en s'intéressant à l'influence du potentiel *Hubbard* sur la couche $4f$ de l'Holmium afin de donner une description plus précise de l'influence la couche non remplie $4f$.

Notre manuscrit a été structuré de la manière suivante: le premier chapitre est un rappel de la théorie de la fonctionnelle de densité qui est à la base des méthodes utilisées dans nos calculs. Le deuxième chapitre expose les méthodes de base de calcul soient la méthode des ondes planes augmentées linearisées FP-LAPW implémentée dans le code *WIEN2k*. Le troisième chapitre regroupe nos principaux résultats et leurs interprétations. Enfin notre travail sera achevé par une conclusion générale.

Références:

- [1] F. Hülliger, in: K. A. Gschneidner Jr, Eyring (Eds), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 4, North-Holland, Amsterdam, 1979, p. 153.
- [2] C. G. Duan, R.F. Sabirinov, W.N. Mei, P.A. Dowben, S.S.Jaswal, E.Y. Tsymbal, J. Phys: Condens. Matter 19 (2007) 315220.
- [3] L. Petit, R. Tyer, Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Svane, New J. Phys. 12 (2010) 113041.
- [4] S. Singh, K. Aneesh, R.K. Singh, J. Phys: Conf. Ser. 215 (2010) 012112.
- [5] G. Vaitheeswaran, L. Petit, A. Svane, V. Kanchana, M. Rajagopalan, J. Phys: Condens. Matter 16 (2004) 4429 .
- [6] M. De, P. K. Sinharoy, S.K. De, Phys. Lett .Lett. A 249 (1998) 465.
- [7] P. Soni, G. Pagare, V. Srivastava, S. P. Sanyal, Phase Transitions 82 (2009) 519 -530
- [8] P. K. Jha, S. P. Sanyal, Phys. Status Solidi B 205 (1998) 465
- [9] U. Benedict and W. B .Holzapfel, in: Handbook on the physics and chemistry of Rare Earths, Chap. 113; Vol. 17, Eds. K.A.Gschneider, L.Eyring, G. H 0 Lander, and G. R . Choppin, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1993
- [10] A. Jayaraman, W. Lowe, L. D. Longinotti, and E. Bucher, Phys. Rev. Lett. 36, 366 (1976).
- [11] I. Vedel, A. M. Redon, J. Rossat Mignodi, O. Vogt, and J. M. Leger, J. Phys. C20, 3439 (1987).
- [12] N. Mori, Y. Okayama, H. Takahashi, Y. Haga, and T. Suzuki, Physica 186/188B; 444 (1993).
- [13] A. Werner, H. D. Hochheimer, R. L. Meng, and E. Bucher, Phys. Lett. A97, 207 (1983).
- [14] J. M. Leger, I. Vedel, A. M. Redon, and J. Rossat-Mignod, J. Magn. Mater. 63/64, 49 (1987).
- [15] J. M. Leger, D. Ravot, and J. Rossat-Mignod, J. Phys. C 17, 4935 (1984).
- [16] J. M. Leger, K. Oki, J. Rossat-Mignod, and O. Vogt, J. Phys. 46, 889 (1985).
- [17] J. M. Leger, Physica B 190, 84 (1993).
- [18] I. Vedel, A. M. Redon., and J. M. Leger, J. Phys. C19, 3549 (1986).
- [19] M. Croft and A. Jayaraman, Solid State Commun. 35, 203 (1980).
- [20] I. Vedel, A. M. Redon, M. Leger, J. Rossat-Mignod and O. Vogt, J. Phys. C 19, 6297 (1986)
- [21] J. M. Leger and M. Redon, J. Less-Common Metals 156, 137 (1989).

- [22] J. M. Leger, R. Epain, J.Loriers, D. Ravot and J. Rossat-Mignod, Phys. Rev. B 28, 7125 (1983).
- [23] A. Jayaraman, A. K. Singh, A. Chatterjee and S. Usha Devi, Phys, Rev. B 9, 2513 (1974)
- [24] A. Werner, H. D. Hochheimer and A.Jayaraman, Solid State Commun. 38, 325 (1981).
- [25] K. Syassen, Physica 139/140B, 277 (1986)
- [26] H. G. Zimmer, K. Terakura, K. Syassen, and K.Fischer, Phys. Rev. B 29, 2350 (1984).
- [27].Marchand R. In: Gschneidner KA, Eyring L, editors. Handbook on the physics and chemistry of rare earths, vol.25. Amsterdam: Elsevier; 1998. p. 51.
- [28].Pourovskii LV, Delaney KT, Van de Walle CG, Spaldin NA, Georges A. Phys Rev Lett 2009;102:096401.
- [29].W.G. Aulbur, L. Jonsson, and J.W. Wilkins, Sol. State Phys. 54 1 (2000).
- [30].Anisimov VI, Zaanen J, Andersen OK. Phys Rev B 1991;44:943.
- [31].Anisimov VI, Solovyev IV, Korotin MA, Czy_zyk MT, Sawatzky GA. Phys Rev B 1993;48:16929
- [32].Czy_zyk MT, Sawatzky GA. Phys Rev B 1994;49:14211.
- [33].Petukhov AG, Mazin II, Chioncel L, Lichtenstein AI. Phys Rev B 2003;67:153106.
- [34].Hasegawa A, Yanase A. J Phys Soc Jpn 1977;42:492.
- [35].Hasegawa A. J Phys C: Solid State Phys 1980;13:6147.
- [36].Petukhov AG, Lambrecht WRL, Segall B. Phys Rev B 1996;53:4324.
- [37].Perdew JP, Zunger A. Phys Rev B 1981;23:5048.
- [38].Duan C-G, Sabiryanov RF, Liu J, Mei WN, Dowben PA, Hardy JR. Phys Rev Lett 2005;94:237201.
- [39]. Duan C-G, Sabiryanov RF, Liu J, Mei WN, Dowben PA, Hardy JR. J Appl Phys 2005;97:10A915.
- [40].Duan C-G, Sabiryanov RF, Mei WN, Dowben PA, Jaswal SS, Tsymbal EY. Appl Phys Lett 2006;88:182505.
- [41].Ghosh DB, De M, De SK. Phys Rev B 2005;72:045140.
- [42].Larson P, Lambrecht WRL, Chantis A, van Schilfgaarde M. Phys Rev B 2007;75:045114.
- [43] Larson P, Lambrecht WRL. Phys Rev B 2006;74:085108.
- [44] Duan C-G, Sabiryanov RF, Liu J, Mei WN, Dowben PA, Hardy JR. Phys Rev Lett 2005;94:237201.

- [45].Duan C-G, Sabiryanov RF, Liu J, Mei WN, Dowben PA, Hardy JR. J Appl Phys 2005;97:10A915.
- [46] Duan C-G, Sabiryanov RF, Mei WN, Dowben PA, Jaswal SS, Tsymbal EY. Appl Phys Lett 2006;88:182505.
- [47] Ghosh DB, De M, De SK. Phys Rev B 2005;72:045140.
- [48] Larson P, Lambrecht WRL. J Phys: Condens Matter 2006;18:11333.
- [49].Mitra C, Lambrecht WRL. Phys Rev B 2008;78:134421.
- [50].Mitra C, Lambrecht WRL. Phys Rev B 2008;78:195203.
- [51].Abdelouahed S, Alouani M. Phys Rev B 2007;76:214409.
- [52].Abdelouahed S, Alouani M. Phys Rev B 2009;79:054406.
- [53].P Larson, Walter R.L. Lamrecht, Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+*U* approach: Importance of allowing 4f orbitals to break the cubic crystal symmetry, Physical Review B 75 (2007) 045114.
- [54].C.M. Aerts, P Strange, M. Horne, W.M. Temmerman, Z Szotek, A. Svane, Half-metallic to insulating behaviour of rare-earth nitrides, Physical Review B 69 (2004) 045115.
- [55]. R. Rajeswarapalanichamy , A.T. Asvini Meenaatci, K. Iyakutti. Ceramics International 40 (2014) 1993–2004
- [56].Gkoglu G, Erkisi A. Solid State Commun 2008;147:221.
- [57].Ghezali M, Amrani B, Cherchab Y, Sekkal N. Mat Chem Phys 2008;112:774.
- [58].Kocak B, Ciftci YO, Colakoglu K, Deligoz E. Physica B 2010;405:4139.
- [59].Ciftci YO, Ozayaman M, Surucu G, Colakoglu K, Deligoz E. Solid State Sci 2012;14:401.
- [60].Bhajanker S, Srivastava V, Sanyal SP. Physica B 2012;407:2376.
- [61].A. Jayaraman, P. D. Dernier, and L.D .Longinotti, High Temp. High Press. 7, 1 (1975)
- [62].U. Benedict, J. Alloys Comp. 223, 216 (1995).
- [63].N. V. C. Shekar, P. C. H. Sahu, J. Mater. Sci. 41 (2006) 3207
- [64].G. Vaitheeswaran, V.Kanchana, S. Heathman, M. Idiri, T. Le Bihan, A. Svane, A. Delin, and B. Johansson, Phys. Rev. B 75, 184108 (2007).
- [65].J. M. Leger, N. Yacouli, V. Lorigers, J. Solid State Chem. 36 (1981) 261.
- [66].A. Jayaraman, P.D. Dernier, L.D. Longinotti, High Temp. High Press. 7 (1975) 1
- [67].A. Landelli, in E.V. Kleber (Ed.), Earth Research, McMillan, New York1961, p. 125.
- [68].L.Petit, R Tyer, Z Szotek, W M Temmerman and A Svane New Journal of Physics 12 (2010) 113041.

Chapitre I

I- Théorie de la densité de fonctionnelle

I.1- Introduction:

Pour comprendre les différentes propriétés physiques d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps), il est nécessaire d'étudier le milieu dans lequel se déplacent les électrons. En effet le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême ont été effectués. Plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de *Schrödinger*. Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude structurale, électronique et élastique. Nous commençons par décrire brièvement l'approximation de *Born-Oppenheimer* [1], la théorie de *Hartree* [2] et de *Hartree-Fock* [3], par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I.1.1- Equation de Schrödinger d'un solide cristallin:

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système de particule élémentaire: électrons et noyaux fortement interagissant qui le constituent. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Ces interactions sont décrites par l'hamiltonien H du système. Toute l'information de l'état du système est contenue dans la fonction d'onde Φ solution de l'équation de *Schrödinger* (équation 1.1):

$$H \Phi(r, t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(r, t) \quad \text{I. 1}$$

Dont la forme stationnaire pour les potentiels indépendants du temps est:

$$H\Psi(\{r_i\}, \{R_j\}) = E\Psi(\{r_i\}, \{R_j\}) \quad \text{I. 2}$$

Où: E : Energie totale du système à son état fondamental décrit par la fonction d'onde $\Psi(\{r_i\}, \{R_j\})$:

$\Psi(\{r_i\}, \{R_j\})$: Fonction d'onde (fonction propre) à plusieurs particules, où l'ensemble $\{r_i\}$, contient les variables décrivant les électrons et $\{R_j\}$ celles décrivant les noyaux.

H : L'opérateur correspondant à l'hamiltonien du système.

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction: Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) selon l'équation suivante :

$$H_{\text{tot}} = T_{\text{noy}} + T_{\text{él}} + V_{\text{noy-noy}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad \text{I.3}$$

Où, T_{noy} est l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux, $V_{\text{noy-noy}}$ est l'opérateur de l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, $V_{\text{noy-él}}$ est l'opérateur de l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, $V_{\text{él-él}}$ est l'opérateur de l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et $T_{\text{él}}$ est l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons.

T_{noy} et $T_{\text{él}}$ sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_{\text{noy}} = - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 \quad \text{I.4}$$

$$\hat{T}_{\text{él}} = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad \text{I.5}$$

Les opérateurs énergie potentielle électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau et sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées:

$$\hat{V}_{\text{él-él}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad \text{I.6}$$

$$\hat{V}_{\text{él-noy}} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \quad \text{I.7}$$

$$\hat{V}_{\text{noy-noy}} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad \text{I.8}$$

m_e et M_A sont les masses des électrons et noyaux respectivement, Z_A et Z_B sont les charges des noyaux A et B.

La solution de l'équation (I.2) équation d'*Erwin Schrödinger* (1926) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est extrêmement difficile de résoudre ce problème exactement. Effectivement lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables. Afin de trouver des états propres approchés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [1].

I.1.2- Approximation de Born-Oppenheimer:

L'approximation de *Born-Oppenheimer* ou l'approximation adiabatique [1], repose sur la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux du fait que la masse du noyau est très supérieure à celle des électrons (masse du proton égale à 1836 fois plus que celle de l'électron). Elle consiste à supposer que les noyaux sont immobiles et permet de séparer dans un premier temps l'étude du mouvement des électrons de celui des noyaux. et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger leur mouvement par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien décrit dans l'équation (1.3) peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [4]. L'hamiltonien devient:

$$H_{\text{tot}} = T_{\text{él}} + V_{\text{noy-él}} + V_{\text{él-él}} \quad \text{I.9}$$

L'hamiltonien électronique $H_{\text{él}}$ s'écrit de la forme suivante:

$$H_{\text{él}} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Zne^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad \text{I.10}$$

Dans le cadre de l'approximation de *Born-Oppenheimer*, l'équation (1.2) de *Schrödinger* se réduit donc, pour une configuration donnée des noyaux, on a:

$$H^{el} \Psi(r_i, i = 1; n) (r_i, i = 1, n) = E^{el} \Psi(r_i, i = 1; n) \quad \text{I.11}$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre et n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent d'autres approximations sont donc nécessaires.

I.1.3- Approximation de Hartree (électron libre):

L'approximation de *Hartree* [2] consiste à remplacer la fonction poly-électronique par un produit de fonctions mono électroniques. Ces dernières satisfont chacune une équation de *Schrödinger* mono électronique avec un potentiel provenant du champ moyen des autres électrons. Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes: la première est que la répulsion coulombienne totale V_{el-el} du système électronique est surestimée, la seconde conséquence est que la description de *Hartree* ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, qui impose à la fonction d'onde d'être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons. Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte. la résolution de l'équation est impossible du fait d'un grand nombre de particule mis en jeu. le traitement consiste à réduire le problème de N_e corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système $\Psi(r_i)$ comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule $\Psi(r_i)$

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_{N_e}) \quad \text{I.12}$$

Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux se mouvant dans le champ moyen crée par les autres électrons et par les noyaux.

L'hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante:

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} \right) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \right) = \sum_{i=1}^n H_i \quad \text{I.13}$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(r_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement.

Les équations de *Schrödinger* mono électroniques, appelée équations de Hartree, s'écrivent sous la forme:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V(r)\Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad \text{I.14}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron i et le deuxième terme $V(r)$ correspond au potentiel que subit l'électron. Le potentiel $V(r)$ doit tenir compte de l'interaction électron-noyau et de l'action des autres électrons. L'interaction électron-noyau est désigné par $V_N(r)$, donnée par:

$$V_N(r) = \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} ke^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \Psi_i(r) \quad \text{I.15}$$

Tandis que l'interaction des autres électrons est désigné par le potentiel $V_H(r)$, appelé aussi le potentiel de *Hartree* qui est plus complexe à prendre en considération .

$$V_H(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left| \left(\Psi_j(r_j) \right) \right|^2 \frac{ke^2}{r_{ij}} \Psi_i(r) \quad \text{I.16}$$

Les vecteurs r et R désignent les positions spatiales respectives de l'électron et du noyau. et la grandeur $e \left| \left(\Psi_j(r_j) \right) \right|^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j en un point de coordonnée r_j .

I.1.4- Approximation de Hartree-Fock:

Le système électronique dans l'approximation de *Hartree* n'est pas complètement décrit. En 1930, *Fock* [3] a montré que la fonction d'onde de *Hartree* viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'une des interactions ainsi manquantes est l'interaction d'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_{N_e}) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_{N_e}) \quad \text{I.17}$$

Dans laquelle ont été interverties les positions de i et de j .

$\Psi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_{N_e})$ Est la fonction d'onde du système à N_e corps résultant de la combinaison linéaire de fonctions monoélectroniques.

L'approximation de *Hartree-Fock* [3] constitue la base de presque toutes les méthodes ab initio et semi-empiriques, d'où son succès confirmé dans ce domaine depuis plusieurs décades. La méthode Hartree-Fock est le point de départ de nombreux calculs quantique. En effet, la plupart des méthodes permettant le traitement de la corrélation électronique sont basées sur l'utilisation de la fonction d'onde obtenue après un calcul *Hartree-Fock*. Le principe fondamental est la considération de l'indépendance du mouvement d'un électron par rapport au mouvement de ses voisins. Ainsi, lors de cette approximation, il n'est pas tenu compte de la corrélation électronique dynamique résultant de l'influence du mouvement des électrons environnants sur l'électron de référence. Tout comme dans l'approche de *Hartree*, la fonction d'onde d'un système à N électrons est décrite par une combinaison linéaire de fonctions mono électroniques avec en plus la prise en compte de l'antisymétrie de l'ensemble. Cette première approximation permet d'écrire la fonction d'onde du système comme un déterminant de *Slater*.

On exprime la fonction d'onde multiélectronique Ψ comme un déterminant de *Slater* construit à partir de N_e fonctions d'onde mono électroniques Ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de *Pauli*. Ainsi (en supposant les positions des noyaux fixes ce qui permet de ne plus faire référence à leurs coordonnées)

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_3(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_3(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_3(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad \text{I.18}$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

Suivant une procédure variationnelle la meilleure fonction satisfait les équations de *Hartree-Fock*:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_N(r) \Psi_i(r) + V_H(r) \Psi_i(r) - \sum_j \int \frac{dr'}{|r-r'|} \Psi_j^*(r') \Psi_i(r') \Psi_j(r) \Psi_i^*(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad \text{I.19}$$

Les équations de *Hartree-Fock* diffèrent de celles de *Hartree* par le terme d'échange (le quatrième terme de l'égalité). La méthode *Hartree-Fock* ne permet pas de retrouver l'énergie exacte, car elle part du principe qu'un électron donné subit l'influence moyenne des électrons qui l'entourent, c'est-à-dire que l'électron baigne dans un *champ moyen* créé par les autres électrons. Cette méthode dite de *champ-moyen* apparaît grâce à l'approximation de la fonction d'onde électronique par un unique déterminant de *Slater*.

L'approximation d'*Hartree-Fock* permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien monoélectronique de façon autocohérente: à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède la façon suivante

- ◆ On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de *Hartree* $V_H(r)$ en tout point de l'espace.
- ◆ On résout de façon cohérente les équations mono électroniques (1.11).
- Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales généralement construite à partir des orbitales atomiques ou d'ondes planes et l'on calcule, à l'aide de cette base, les potentiels d'interactions $V_H(r)$ et $V_N(r)$ que l'on introduit dans les équations monoélectroniques.
- La résolution des équations monoélectroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions monoélectroniques à partir desquelles on réévalue les termes $V_H(r)$ et $V_N(r)$
- On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions monoélectroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).
- ◆ On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est rendrait le calcul trop difficile à réaliser du point de vue numérique, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendu que celui couvert par un déterminant de *Slater*. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (1.12) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de *Slater*. Pour toutes ces difficultés la méthode de la fonctionnelle de densité est la plus souvent utilisée du fait qu'elle simplifie énormément les calculs.

I.2- Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec: $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

I.2.1- Introduction:

Le concept $\rho(r)$ fondamental de la DFT (Density Functional Theory) est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de *Thomas* (1927) [5] et *Fermi* [6]. Beaucoup de travaux se sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [7,8,9] Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par *Hohenberg et Kohn* (1964) [10] qui établissent que l'énergie d'un système dans son état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ de ce système, Ainsi, contrairement aux méthodes décrites précédemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité ne consiste pas à chercher une fonction d'onde complexe Ψ à $3N$, dimensions pour le système à étudié, mais plutôt une simple fonction à trois dimensions qui est la densité électronique totale [11,12,13]. Cette théorie n'a obtenu de preuve formelle qu'après l'énoncé des deux théorèmes de *Kohn et Sham* (1965), Ils ont traité le problème à N corps à l'aide des équations type Schrödinger à une seule particule nommées les équations de *Kohn-Sham* [14]. Grâce à l'approche de *Kohn-Sham*, la DFT connaît encore, depuis le début des années 60, un grand succès dans les calculs de structure électronique des atomes, pris dans leurs états fondamentaux la résolution de ces équations conduit à l'énergie totale (E), et à la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental. Sa version la plus simple, à savoir la (LDA) (Approximation Locale de la Densité) donnant des résultats souvent aussi bons que ceux des méthodes du type *Hartree-Fock*, pour des temps de calcul moindre [15-16].

I.2.2- Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes fondamentaux qui ont été démontré par *Hohenberg et Kohn* [10].

Théorème 1 (*La densité comme une variable de base*) :L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(r)$ pour un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ donne.

Ce qui revient à écrire:

$$E=E[\rho(r)] \quad \text{I.20}$$

Théorème 2. (*Le principe variationnel*): La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

Ce qui se traduit par la relation:

$$E(\rho_0)=\min E(\rho) \quad \text{I.21}$$

ρ_0 : Densité de l'état fondamental.

Cela est valable pour un système de spin non polarisé, mais pour un système à spin polarisé l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas:

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad \text{I.22}$$

L'expression de la fonction $E(\rho)$ pour un ensemble d'électrons dans un potentiel extérieur est:

$$E(\rho) = \langle \Psi(\rho) | (T + V_{e-e} + V_{ext}) | \Psi(\rho) \rangle \quad \text{I.23}$$

Où: T représente l'énergie cinétique des électrons et V_{e-e} le terme d'interaction entre les électrons:

D'après *Hohenberg* et *Kohn* $E(\rho)$ la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad \text{I.24}$$

Où:

$$F(\rho) = T(\rho) + \int \frac{\rho(r)\rho'(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}(\rho) \quad \text{I.25}$$

$T(\rho)$ est la valeur moyenne de l'énergie cinétique, le deuxième terme correspond à l'interaction coulombienne de Hartree et sont tous les deux calculables exactement. Le terme $E_{xc}(\rho)$ est appelé l'énergie d'échange-corrélation inconnue dans le cas général. Ce terme fait l'objet d'approximations décrites dans ce qui suit.

I.2.3- Les équations de Kohn et Sham:

En principe, il est possible de calculer la densité électronique de l'état fondamental en minimisant directement cette fonctionnelle. Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. L'une des méthodes pour résoudre ce problème consiste à utiliser la formulation de *Kohn et Sham*. ces derniers ont montré comment remplacer le problème à plusieurs corps en interaction par un système simple de particules sans interaction ayant la même densité électronique $\rho(r)$ à l'état fondamental. Ils ont extrait de $F[\rho]$ la contribution de *Hartree* V_H , en définissant la fonctionnelle $G[\rho]$ suivante:

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad \text{I.26}$$

Avec

$$G[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{I.27}$$

Où $T_S[\rho]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction de densité $\rho(r)$ et $E_{xc}[\rho]$ contient les énergies d'échange et de corrélation du système avec interaction:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_H[\rho] \quad \text{I.28}$$

Cette dernière est par définition la différence entre la valeur exacte de l'énergie cinétique $T[\rho]$ et $T_S[\rho]$ ainsi que la différence entre le potentiel d'interaction électronique $V_{ee}[\rho]$ et le potentiel de *Hartree* $V_H[\rho]$ définie par l'équation (1.32). L'énergie totale du système d'électrons s'écrit alors:

$$E(\rho_r) = \sum_i \Psi_i^*(r) \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \Psi_i(r) + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r') d^3r d^3r'}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{I.29}$$

$\Psi(r)$ Etant la fonction d'onde monoélectronique du i éme électron .pour obtenir l'énergie totale du système complet, c'est-à-dire constitué de N atomes situés aux positions R_K , on doit ajouter à l'équation la répulsion internucléaire entre noyaux de charge Z_K :

$$E[\Psi_i, R_K] = E[\rho(r)] + \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{|R_K - R_L|} \quad \text{I.30}$$

Et par suite les équations de *Kohn-Sham* s'écrivent alors:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r) + V_H[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \right) \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad \text{I.31}$$

Où ϵ_i est la valeur propre de l'équation de *Khon-Sham* pour le $i^{\text{éme}}$ électron . $V_H[\rho(r)]$ et $V_{XC}[\rho(r)]$ sont respectivement le potentiel de *Hatree* et le potentiel d'échange et de corrélation.

Le terme d'échange et de corrélation provient essentiellement de la forme de l'interaction électron-électron qui est l'un des problèmes majeurs rencontrés dans les méthodes quantiques. Cette interaction, de nature électrostatique (*Coulombienne*), traduit la répulsion entre les électrons. Alors pour résoudre ce problème aigu, on considère que les électrons ont des configurations spatiales tout à fait séparées et distinctes, ce qui réduit considérablement leurs énergies d'interaction.

Mais en contrepartie, cela diminue aussi leurs énergies cinétiques. Ce fait est attribué à la déformation de leurs fonctions d'onde associées. En outre, les effets de cette interaction sont variés et plus ou moins importants. On cite seulement deux effets, l'effet d'échange et l'effet de corrélation.

Pour l'énergie d'échange et de corrélation, le fait que les électrons soient des fermions alors leurs fonctions d'onde sont antisymétriques. Par conséquent, elles engendrent une séparation spatiale des électrons de même spins. Autrement dit, deux électrons ne peuvent subsister dans le même état quantique, sauf s'ils changent de spins (l'un parallèle, l'autre antiparallèle). Cela veut dire aussi que leurs énergies coulombienne est réduite, cette énergie est dite énergie d'échange. Il est important de souligner sa contribution dans le calcul de l'énergie totale. Sa détermination est fréquemment référée à l'approximation de *Hatree-Fock* [14], qui suppose que l'électron subit un champ effectif dit (auto cohérent) du aux autre électrons. Or dans cette approximation, l'énergie de coulomb associé à tous les électrons est réduite ainsi que celle des électrons de spins opposés. Alors, il faut exclure l'énergie calculée

par l'approximation de *Hartree-Fock* de l'énergie du système (à plusieurs corps). Cette différence d'énergie est appelée l'énergie de corrélation. On signale que dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), *Hohenberg* et *Kohn* ont bien montré que l'énergie totale y compris l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle unique de la densité de charge électronique (cité dessus), par suite *Kohn-Sham* ont démontré que le problème à plusieurs particules, ramené à un problème à un corps, peut être résolu d'une manière auto-cohérente (itérations successives). D'ailleurs, c'est dans ce sens que l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons est calculée par le concept de la densité de charge locale (LDA) [15-16]. De même, on établira l'expression de l'énergie totale donnée par la fonctionnelle de densité totale (DFT). $V_H[\rho(r)]$ et $V_{XC}[\rho(r)]$ s'écrivent de la manière suivante:

$$V_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad \text{I.32}$$

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{I.33}$$

La résolution de ce système d'équation conduit à un ensemble de monofonction d'onde à partir desquelles, la densité est calculée:

$$\rho(r) = \sum_{i=1} f_i |\Psi_i(r)|^2 \quad \text{I.34}$$

Où f_i est l'occupation de l'état i .

I.2.4- La fonctionnelle d'échange et de corrélation:

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :
L'effet d'échange

Encore appelé corrélation de *Fermi*, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de *Pauli* et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* [3] le

prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de *Slater* représentant la fonction d'onde ϕ .

La corrélation de coulomb

Elle est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$

Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*.

La correction de self-interaction

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

L'approche de *Khon-Sham* [14] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux: (L(S)DA), (GGA) et (LDA+U)...ect.

I.3- Approximations utilisées en DFT:

I.3.1- Approximation de la densité locale (LDA) :

Cette approximation connue sous le nom de (LDA) (Local Density Approximation) consiste à écrire que la densité d'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$, d'un système réel est égale à celle d'un gaz d'électrons qui aurait une densité uniforme, égale à la densité locale $\rho(r)$, il est alors possible d'écrire:

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \epsilon_{XC}(r)\rho(r) d^3r \quad \text{I.35}$$

Avec

$$\epsilon_{XC}(r) = \epsilon_{xc}^{hom}\rho(r) \quad \text{I.36}$$

Où $\epsilon_{xc}^{hom}\rho(r)$ est la densité homogène d'un gaz d'électrons. Elle peut être constante, mais dans la plupart des cas, elle est déterminée par des procédures de paramétrisation comme

celle de *Wigner* (1938) [17], de *Kohn-Sham*, de *Hedin* et al (1971) [18], de *Vosko* et al (1980) [19] ou de *Perdew* et al (1981) [20].

$\epsilon_{XC}(r)$ peut être divisée en deux contributions:

$$\epsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] = \epsilon_X[\rho(r)] + \epsilon_C[\rho(r)] \quad \text{I.37}$$

Modèle de *Ceperley* et *Alder* :

$E_{XC}[\rho(r)]$ étant la fonctionnelle d'énergie d'échange de *Dirac*, elle est donnée par:

$$\epsilon_X\rho(r) = -C_X(\rho(r)^{1/3}) \quad \text{ou} \quad C_X = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.38}$$

Le potentiel d'échange est donné par l'expression:

$$v_X = \frac{1}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.39}$$

$\epsilon_X\rho(r)$ étant la fonctionnelle d'énergie de corrélation paramétrée.

Ceperley et *Alder* [21] ont utilisé dans leur approche l'énergie de corrélation paramétrée par *Perdew* et *Zunger* [22] pour effectuer un calcul Monté-Carlo.

Ainsi en considérant:

$$r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho}\right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.40}$$

On obtient le potentiel de corrélation v_C

1. Pour $r_s < 1$

$$v_C = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013r_s(\ln(r_s)) - 0.084r_s \quad \text{I.41}$$

2. Pour $r_s \geq 1$

$$v_C = -0.1423 \frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.444\sqrt{r_s}}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.334)^2} \quad \text{I.42}$$

Les avantages offerts par le modèle de *Ceperley* et *Alder* paramétrisé par *Perdew* et *Zunger* par rapport aux autres approches, aux motifs suivants sont:

-Les résultats sont basés sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.

-Leurs résultats interpolés par *Perdew* et *Zunger* donnent des résultats satisfaisant dans les limites de faible densité,

- Une extension à la polarisation de spin est possible.

Modèle de Hedin et Lundqvist:

Une des approximations les plus utilisées est celle de *Hedin* et *Lundqvist* [23]. Dans ce modèle les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément, le terme d'échange est défini par:

$$\epsilon_x = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = \frac{-3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad \text{I.43}$$

Où r_s est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition:

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \quad \text{I.44}$$

Le terme du potentiel d'échange devient:

$$v_x r_s = \xi_x(r_s) - \frac{r_s d\epsilon_x(r_s)}{dr} = \frac{4}{3} \epsilon_x(r_s) \quad \text{I.45}$$

L'énergie de corrélation résultante de *Hedin-Lundqvist* a la forme:

$$\epsilon_c r_s = -\frac{C e^2}{2} \left[(1 + x^3) \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad \text{I.46}$$

Avec: $x = \frac{r_s}{A}$ $A = 21$ et $C = 0.045$

Le potentiel de corrélation est

$$V_c(r_s) = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\epsilon_c(r_s)}{3dr_s} = -\frac{C e^2}{2} \log \left(1 + \frac{1}{x} \right) \quad \text{I.47}$$

Pour les systèmes magnétiques, la (LDA) doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA: Local Spin Density Approximation),

I.3.2- L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA :

La généralisation de la (LDA) au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la (LSDA) où S désigne le spin électronique.

Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin haut et bas. Pour décrire ces systèmes, on a recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA). La (LSDA) utilise le même principe que la (LDA) en différenciant les populations électroniques de spin haut et bas par des densités ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est alors décrite par une fonctionnelle qui dépend à la fois des densités de spin haut et de spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad I.48$$

Il y a donc deux équations de *Kohn-Sham*, qui sont de la forme :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}^{\uparrow} \right] \Psi_i = \varepsilon_i^{\uparrow} \Psi_i \quad I.49$$

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + V_{\text{eff}}^{\downarrow} \right] \Psi_i = \varepsilon_i^{\downarrow} \Psi_i \quad I.50$$

Avec:

$$V_{\text{eff}}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\uparrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad I.51$$

Et:

$$V_{\text{eff}}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{\text{ext}}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\downarrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \quad I.52$$

On peut ensuite définir l'aimantation M en tout point r de l'espace, laquelle est donnée par la différence entre les densités de spin haut et de spin bas :

$$M(r) = \rho_{\uparrow}(r) - \rho_{\downarrow}(r) \quad I.53$$

La (L(S)DA) décrit correctement les systèmes physiques dont la densité électronique varie faiblement, comme dans le cas des métaux alcalins mais donne des résultats moins convaincants pour les isolants et les semi-conducteurs. L'application de la (LDA) à ces systèmes conduit à une sous-estimation de la valeur de la bande interdite, ce qui est un défaut bien connu de la DFT [24,25]. La (L(S)DA) est particulièrement insuffisante pour décrire

correctement les systèmes fortement corrélés. Pour ces systèmes, des techniques ont été élaborées.

I.3.3- Approximation du Gradient Généralisé (GGA):

Dans plusieurs cas, la (LDA) a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle est moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la (LDA) reposent sur l'idée qui consiste de 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 Approximation), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3r \quad \text{I. 54}$$

Où: $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$, étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tenant compte de spin, l'équation (I.19) s'écrit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad \text{I. 55}$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de *Perdew et al.* (1992) [26], et *Perdew et al.* (1996) [27]. Il existe plusieurs versions de la (GGA) les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [28].

I.3.4- L'approximation LSDA +U:

Par sa construction, il est clair que la (LSDA) traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes dont la densité électronique est presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas pour des composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquels la (LSDA) est insuffisante. La (LSDA) ne prend pas en compte des effets de corrélation existant dans les couches $3d$ (métaux de transition) et $4f$ (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la (LSDA) est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA l'interaction coulombienne de type *Hubbard* plus explicitement. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches d et f incomplètes.

Le modèle d'*Hubbard* est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [27]. Depuis son introduction par *Hubbard* jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle vigoureux pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'*Hubbard*.

Ce paramètre de *Hubbard* [28,29] est ajouté à l'Hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad \text{I. 56}$$

Où:

E_U : ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{xc} , de la DFT.

n_i : le nombre d'occupation des orbitales $i = \{m_i, \sigma\}$ dans l'état l .

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom (LDA+ U), fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

I.3.5- Résolution des équations de Kohn-Sham:

Pour résoudre les équations de *Kohn-Sham*, 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) :

$$\Psi_j(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum C_{ji} \Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad \text{I. 57}$$

Où :

$\Phi_i(\mathbf{K}, \mathbf{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ji} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn* et *Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure I.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad \text{I.58}$$

Où:

H: représente la matrice Hamiltonienne

S: La matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.16).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{I.59}$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi, les équations de *Kohn-Sham* doivent être résolues par une technique itérative jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. que l'on peut résumer de la façon suivante:

- 1- Un jeu de fonctions d'onde d'essai $\psi_i(r)$ est construit,
- 2- $\rho(r)$ Est calculée à partir de ces fonctions d'onde par l'équation (1.34);
- 3- V_H et V_{XC} sont construits à partir des equations (1.32) et (1.33);,
- 4- L'équation de Schrödinger est résolue donnant un nouveau jeu de $\psi_i(r)$,
- 5- Une nouvelle densité $\rho(r)$ est calculée,
- 6- Si $\rho(r)_{in}$ est à égale $\rho(r)_{out}$, le calcul a converge et l'énergie totale est évalué par l'équation (1.29);

Si $\rho(r)_{out}$ est différente de $\rho(r)_{in}$, on retourne à l'étape 3.

La forme analytique de tous les termes est connue à l'exception de l'expression exacte du terme d'échange et de corrélation V_{XC} . Il existe plusieurs approximations de ces termes:

Un cycle d'itérations auto cohérent représentant ce calcul, est représenté sur la (fig I.1).

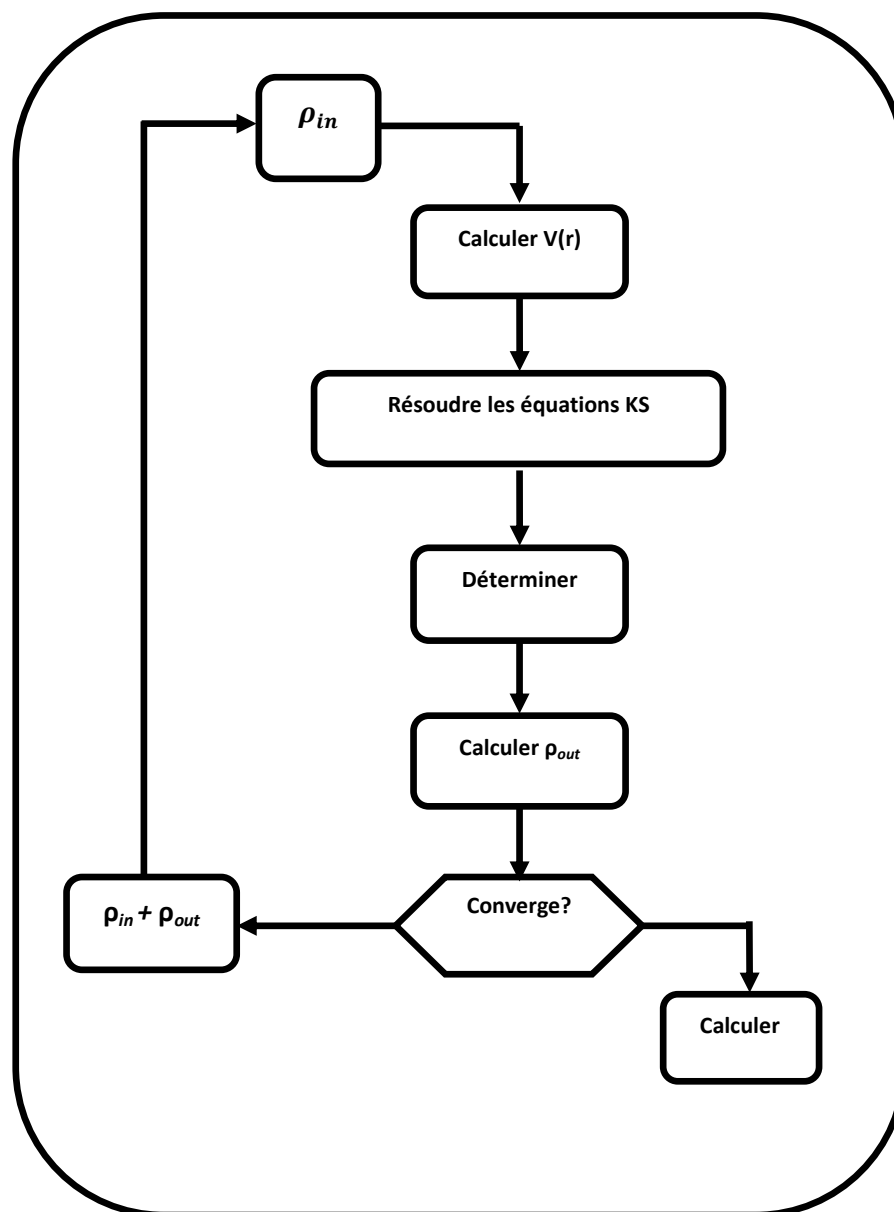


Figure I.1: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

References:

- [1]. M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [2]. P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. 2^{ème} édition, édition Mir. Moscou, (1975)
- [3]. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930)
- [5] L.H. Thomas. «The calculations of Atomic Fields' .*Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23 , (1927) 542
- [6] E. Fermi. *Rend. Accad. Lincei*, 6, (1927) 602.
- [7] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55(22) :2471–2474 (1985).
- [8] G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, 47(1) :558–561 (1993).
- [9] R. N. Barnett and Uzi Landman. *Phys. Rev. B*, 48(4) :2081–2097 (1993).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871 (1964).
- [11] A. St-Amant, in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 7, Chap. 5, K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd eds., VCH, New York (1996)
- [12] D.R. Salahub, in *Metal-Ligand Interactions : from Atoms, to Clusters, to Surface*, p311-340, D.R. Salahub and N. Russo eds., Kluwer Academic Publishers (1992)
- [13] W. Kohn, A.D. Becke and R.G. Parr, *J. Phys. Chem.*, 100, 12974 (1996)
- [14] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138 (1965).
- [15] O.K. Anderson; *Phys. Rev.* B12, 3060, 1975
- [16] D.D. Koelling, and G.O. Abrman, *J. Phys. F* 5, 2041, 1975.
- [17]. E. Wigner, Professor **Trans. Faraday Soc.**, (1938), **34**, 678-685
- [18]. L Hedin and B I Lundqvist 1971 *J. Phys. C: Solid State Phys.* 4 2064
- [19]. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Revue canadienne de physique*, 1980, 58(8): 1200-1211, 10.1139/p80-159.
- [20]. J. P. Perdew and Alex Zunger *Phys. Rev. B* 23, 5048 – Published 15 May 1981
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 – Published 18 August 1980
- [22] John P. Perdew and Yue Wang *Phys. Rev. B* 45, 13244 – Published 15 June 1992
- [23] U von Barth and L Hedin 1972 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5** 1629
- [24] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1884 (1983).
- [25] L. J. Sham, M. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.* 51, 1888 (1983).
- [26] John P. Perdew and Yue Wang *Phys. Rev. B* 45, 13244 – Published 15 June 1992
- [27]. John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 – Published 28 October 1996

[28] John P. Perdew and Yue Wang Phys. Rev. B 45, 13244 – Published 15 June 1992

[29]. V. Antonov, B. Harmon and A. Yarekon, Electronic structure and magneto-Optical

Chapitre II

II- Les méthodes du premier principe:

II.1- Introduction:

Le calcul des propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux peut être effectué avec une variété de méthodes, du classique aux approches de la mécanique quantique ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories:

- Les méthodes empiriques utilisant les données expérimentales pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes ab-initio (de premier principe), utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de *Schrödinger*.

Les calculs du premier principe demandent beaucoup du temps de machine, mais leurs avantages c'est qu'ils ne nécessitent aucunes données expérimentales dans les calculs. Les aspects suivants caractérisent les méthodes du premier principe:

- Le traitement des effets d'échange et de corrélation: la méthode de *Hartree-Fock* est basée sur une description de la fonction d'onde avec un déterminant de *Slater*, et traite l'échange exactement mais ne tient pas les effets de corrélation. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche alternative dans laquelle les effets d'échange et de corrélation sont traités par un schéma combiné mais approximatif.

- Essentiellement toutes les méthodes utilisent un schéma de combinaison linéaires d'orbitales atomiques mais avec une base différente. Quelques unes utilisent des orbitales Gaussiennes ou des orbitales de *Slater* (GTOs ou STO) , d'autres utilisent des ondes planes. La forme explicite des fonctions d'onde dépend des bases choisies, elles peuvent être des pseudo-fonctions ou des fonctions d'onde tout électrons.

- La forme du potentiel: les schémas qui n'utilisent aucune approximation dans la forme du potentiel sont appelés les schémas à potentiel total;

- les effets relativistes: si le solide contient des éléments lourds, les effets relativistes ne peuvent être négligés. Des schémas scalaires sont souvent utilisés pour décrire l'expansion des différentes orbitales mais omet le couplement spin-orbite qui peut être inclus. Pour les éléments très lourds, il est nécessaire de résoudre les équations de *Dirac*, qui contiennent tout ces termes.

Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques d'un matériau donné, dont la largeur du gap et la position du niveau de fermi.

L'amélioration la plus importante qui a été faite dans les approches du premier principe, a été le récent développement de la méthode linéaire de potentiel total à base des ondes planes augmentées "FP-LAPW". Cette méthode qui est utilisée dans notre étude, est l'une des plus exactes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Afin de décrire la méthode des ondes planes augmentées totalement linéaire FP-LAPW, nous allons remonter à ses origines en décrivant la méthode (LAPW) après avoir revu celle d'APW.

Des méthodes basées sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) on peut citer:

II.2- La méthode des ondes planes:

En supposant que les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues, il est possibles de construire un hamiltonien approché du système à étudier. Celui-ci est la somme des hamiltoniens monoélectroniques satisfaisant l'équation aux valeurs propres:

$$H\varphi_m = \epsilon \varphi_m \quad \text{II.1}$$

Deux difficultés majeures doivent être surmontées: les fonctions d'onde φ_m les deux problèmes doivent être calculés pour un grand nombre d'électrons et pour une base infinie. les deux problèmes peuvent être surmontés en développant les calculs sur des systèmes périodiques comme dans le cas des cristaux parfaits. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui stipule que dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [1]:

$$\phi_{n_B,k}(r) = e^{ik \cdot r} \varphi_{n_B,k}(r) \quad \text{II. 2}$$

Où ϕ est la fonction d'onde du système périodique, k un vecteur de l'espace réciproque du cristal et φ une fonction périodique, de même périodicité que le système étudié, associé à une bande n_B .

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fait dans une cellule étant, elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (*PZB*). Et chaque reproduction de la (*PZB*) est une zone de Brillouin.

Pour déterminer φ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier:

$$\phi_{n_B,k}(r) = \sum_g C_{n_B,k}(g) e^{ik \cdot r} \quad \text{II. 3}$$

$$n_B = 1, \dots, N_e$$

Où g représente un vecteur du réseau réciproque et k un vecteur de la zone de Brillouin.

D'où l'expression de la fonction d'onde totale:

$$\phi_{n_B,k}(r) = \sum_g C_{n_B,k}(g) e^{i(g+k) \cdot r} \quad \text{II.4}$$

En théorie, avec une telle décomposition les équations de *Khon* et *Sham* peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples. Deux considérations font obstacle. D'une part, il existe une infinité de vecteurs k appartenant à la (*PZB*): d'autres part les vecteurs g sont aussi en nombre infini

Pour résoudre le premier problème, on discrétise la *PZB* et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points- k . c'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points- k . de nombreuses procédures existent pour générer les pavages des points- k . On peut citer les procédures de *Chadi* et *Cohen* [2] et *Monkhorst* et *Pack* [3]. C'est cette dernière que nous avons utilisée dans cette thèse.

Pour résoudre le deuxième problème, la base spécifiée par l'équation (II.4) peut être tronquée, en ne s'intéressant qu'aux fonctions d'onde planes d'énergie cinétique $E_k = \frac{1}{2} (k + g)^2$ inférieure, en particulier, à une énergie de coupure $E_{cut} = \frac{1}{2} G_{cut}^2$. Cela revient à

sélectionner une sphère de rayon R dans le réseau réciproque, l'énergie de coupure dépend du système étudié.

On peut citer d'autres avantages des ondes planes:

- Il n'y a pas de problème de superposition de base, puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace;

- Elles permettent l'usage massif des transformées de *Fourier* rapides (*Fast Fourier Transformation*), ce qui leur confère une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implanté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation:

- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'onde plane;

- Puisque l'onde plane ne dépend pas de la position atomique, les forces F_i agissant sur les atomes peuvent être facilement calculées par le théorème de *Hellmann-Feynman* [4],

$$F_i = - \left\langle \phi \left| \frac{\partial H}{\partial R_i} \right| \phi \right\rangle$$

Mais l'utilisation des fonctions d'onde plane mène à quelques désavantages:

- Leur nombre augmente très rapidement pour des systèmes localisés;

- Aucune différence n'est faite entre les zones où la densité électronique est importante et les zones quasiment vides, d'où un coût important (en temps) dans les calculs;

- Les conditions aux limites périodiques imposent, pour l'étude des molécules isolées et chargées, de prendre toujours la cellule de simulation de taille suffisante afin que le système étudié ne soit pas trop perturbé par des répliques périodiques.

II.3- La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Les ondes planes ne sont pas localisées comme le sont les électrons dans un solide en particulier s'ils sont proches des noyaux. Il est alors plus intéressant de développer les fonctions $\phi_{nB,k}(r)$ de l'équation (II.3) non pas sur une base d'onde planes mais sur une base combinant orbitales atomiques localisées et ondes planes. C'est la méthode dite des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, *Slater* expose la méthode (APW) (Augmented Plane Wave) dans son article [5]. Selon cette approximation, au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques MT de rayon R_α . [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$], et assumé constant à

l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$]. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes [6] selon la région considérée:

- Solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère MT
- Ondes planes dans la région interstitielle (Figure II-1).

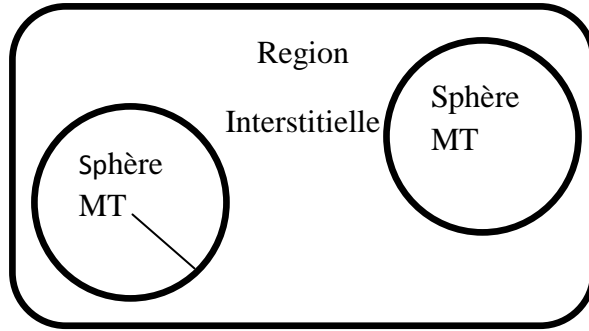


Figure II.1: Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Alors la fonction radiale, solution de l'équation radiale de *Schrodinger* à l'intérieur de la sphère de rayon R et des ondes planes dans la région interstitielle, $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II. 5}$$

Où, R_{α} représente le rayon de la sphère MT, Ω : Le volume de la cellule de base du réseau. $C_{\mathbf{G}}$ et A_{lm} : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II. 6}$$

Où: $V(r)$: représente le potentiel muffin-tin.

E_1 : représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.6) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2r.U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad \text{II. 7}$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.6) et en l'intégrant par parties. *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.

Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébriques, ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{II. 8}$$

L'origine est pris au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs). 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 $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.6). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [7] et par *Andersen* [8]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode (LAPW).

II.4- La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées :

II.4.1- Introduction:

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode (LAPW) est une procédure destinée à résoudre les équations de *Khon-Sham*, pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons d'un cristal donné. Ceci est effectué en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisé, en divisant la cellule unité (Figure II.2) en:

- Sphères atomiques non chevauchées centres (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode (APW).

Pour la détermination des fonctions de base, l'approximation Muffin-Tin est aussi utilisé; son potentiel est suppose avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (I), mais constant à l'extérieur (II).



Figure II.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (I) et région interstitielle (II)

II.4.2- Principe de la méthode plane augmentées linéarisées (LAPW) :

Plusieurs modifications ont été proposées, dans les quelles les fonctions radiales multiples sont choisies pour avoir la même dérivée logarithmique. Ces derniers sont adaptés aux ondes planes avec la condition que la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Cette approche, qui a de fortes similarités à la méthode (LAPW), permet la détermination de toutes les bandes d'énergie avec une diagonalisation unique.

Koelling [7]. a proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales sont utilisées et ont une valeur nulle sur la limite de la sphère. Ces fonctions, qui sont obtenues à l'aide de la résolution de l'équation radiale sujette à ces conditions aux limites, sont adaptées aux ondes planes pour obtenir la continuité des fonctions de base et leurs premières dérivées. *Anderson* en 1975 [8]. a étendu le travail fait par *Koelling* et *Arbman* [9], en proposant une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation de la fonction radiale, et sa dérivée avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode (APW) en fournissant ainsi une méthode de structures de bandes flexible et exacte. C'est ce qu'on appelle la méthode (LAPW).

Ainsi, la méthode (LAPW) a été désignée à conduire la contribution de l'électron de valence à l'énergie totale. Ces énergies de valence contiennent les contributions valence-valence, cœur-valence et les contributions cœur-cœur.

La puissance et l'exactitude de cette méthode a été largement démontré à travers des séries de calculs de surface adsorbés, et des structures électroniques faites par plusieurs auteurs (*Hamman* [10], *Blaha* [11], *Mattheiss*[12] et *Winner* [13]). Et qui ont pu provoquer que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures électroniques.

II.4.2.1- Les rôles des énergies de linéarisation (E_l):

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a

pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode (APW), alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les unes 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 .

II.4.2.2- Développement en orbitales locales:

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [14,15] et les métaux de transition [16,17]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.4.3- La méthode LAPW+LO:

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [18] 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 ce qui donne naissance à la méthode (LAPW+LO):

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_1(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad \text{II. 9}$$

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

II.4.4- La méthode APW+lo:

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, au prix d'un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted* et al [19] nommée la méthode (APW+lo). Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode (APW). Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode (APW) et ceux de la méthode (LAPW+LO).

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées (APW), avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_1(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 10}$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode (LAPW+LO), définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_1(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_1(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II. 11}$$

Dans un calcul, une base mixte (LAPW) et (APW+lo) peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base (APW+lo) et le reste avec une base (LAPW) [20].

II.4.5- Le principe de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW) [21], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_l(r)$ et leur dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{II.12}$$

Dans le cas non relativiste, 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 (LAPWs) de la méthode FP-LAPW:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.13}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions (LAPWs) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode (APW). A l'intérieur des sphères, les fonctions (LAPWs) sont mieux adaptées que les fonctions (APWs). En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad \text{II.14}$$

représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la

méthode (APW) qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions (LAPWs) 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). En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [22] ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{i1} proche de E_{i2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh [23]* a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.4.6- Construction des fonctions radiales:

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer:

- les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les 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 de MT pour un rayon R_α . une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

II.4.7- 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 .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{II.15}$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l=0$. la condition aux limites

$$r U_l(0) = 0 \quad \text{II.16}$$

Ayant été appliquée. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{II.17}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad \text{II.18}$$

U_l Est une solution homogène de l'équation inhomogène de la forme

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad \text{II.19}$$

En utilisant la condition de normalisation, il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad \text{II.20}$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée,

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad \text{II.21}$$

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

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad \text{II.22}$$

Avec

$$U_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } \dot{U}_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial E) \quad \text{II.23}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions U_l et \dot{U}_l . Avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme:

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad \text{II.24}$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l , soit $(\|\dot{U}_l\|)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de

$$(\|\dot{U}_l\|) |E_l - E| \leq 1 \quad \text{II.25}$$

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

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.

- Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthodes quadratique).

- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_l(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées par la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par *Goedeker* [24].

II.4.8- Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle

$$\Phi(k_n) = \Omega^{-\frac{1}{2}} e^{ik_n r} \quad \text{II.26}$$

Avec $k_n \equiv k + K_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères Muffin-Tin.

$$\Phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} U_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad \text{II.27}$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, K_n un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère Muffin-Tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de *Rayleigh*.

$$\Phi(k_n, R) = 4\pi\Omega^{1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) Y_{lm}^* Y_{lm}(R) \quad \text{II.28}$$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW permet d'éliminer le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW. Et on obtient:

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad \text{II.29}$$

$$a_l(k_n) = \dot{U}_{lj}'(n) - \dot{U}'_{lj}(n) \quad \text{II.30}$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad \text{II.31}$$

$$b_l(k_n) = U'_{lj}(n) - U_{lj}'(n) \quad \text{II.32}$$

II.4.9- Détermination des potentiels:

Le potentiel utilisé dans les équations de *Khon Sham* comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme Coulombien $V_C(r)$. Le terme Coulombien est la somme du potentiel de *Hartree* $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ Est déterminé par l'équation de *Poisson* à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire)

$$\nabla^2 V_C(r) = 4 \pi \rho(r) \quad \text{II.33}$$

La méthode de résolution dite de la «pseudo-charge» due à *Hamann* [10] et *Weinert* [25], est basée sur deux observations:

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

- Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

II.5- Le code *WIEN2k* :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code *WIEN2k*, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [26]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [27], les minéraux [28], les surfaces des métaux de transition [29], les oxydes non ferromagnétiques [30], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [31].

Il existe plusieurs versions du code *WIEN2k* dont le *WIEN97* [32], qui a été par la suite amélioré pour donner le *WIEN2k* [33]. L'organigramme de celui ci est représenté schématiquement dans la figure (II-3). Les différents programmes indépendants que comprend le code *WIEN2k* sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

II.5.1- L'initialisation:

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre 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 : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

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

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

II.5.2- Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant):

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

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

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

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

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

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

II.5.3- Détermination des propriétés:

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

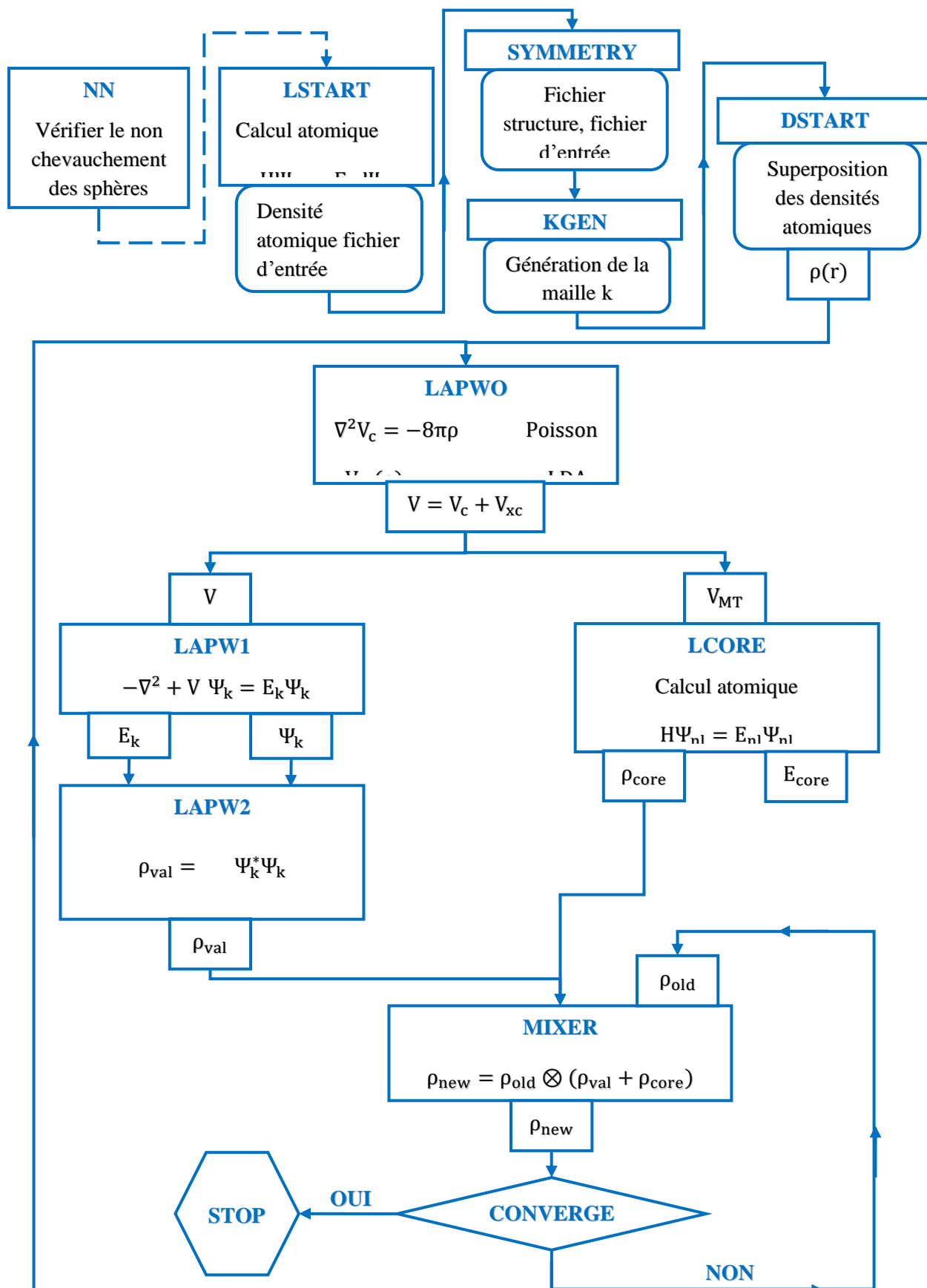


Figure II.3: L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2k)

Références:

- [1] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, Solid State Physics, Holt Saunders, Philadelphia 103,1976
- [2] D.J.Chadi and L.Cohen, Phys. Rev.B 8, 5747, 1993.
- [3] H.J.Monkhorst and J.D.Pack, Phys. Rev. B 18, 5897, 1978.
- [4] R.P. Feynmann, Phys. Rev 56, 340, 1939
- [5]. J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [6] T.L.Louks, the augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York, 1967.
- [7].D.D.Koelling, Phys. Rev. 88, 1049, 1969
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [9] D.D.Koelling,and G.O.Abrman, J.Phys.F 5, 2041, 1975.
- [10] D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662, 1979.
- [11] P.Blaha, K.Schwarz, P.Sorantain and S.B.Trickey, Comp. Phys. Commun. 59, 399, 1990.
- [12] L.F.Mattheiss and D.F.Hamann, Phys. Rev. B 33, 823, 1986.
- [13] E.Wimmer, H. Krakauer M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864, 1981.
- [14] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [15] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [16] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [17] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [18] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [19] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [20] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64,195134 (2001).
- [21] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [22] T. Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979)
- [23] D. Singh, Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode (1994).
- [24] S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, 9881 (1993)
- [25] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433, (1981).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University.
- [27] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B, 42, 2051 (1990).
- [28] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist, 81, 545 (1996).
- [29] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 74, 1387 (1995).

[30] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., 81, 1038 (1998).

[31] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett., 75, 3545 (1995).

[32] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).

[33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

Chapitre III

III- Résultats & discussions:

III.1- Etudes des propriétés structurales et électroniques:

III.1.1- Introduction:

Notre étude a pour objectif de déterminer la phase la plus stable et pour cela, nous avons effectués des calculs scalaires relativistes les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques des binaires HoX ($X= N, O, S$ et Se), en utilisant le code *WIEN2k* [1]. Le code *WIEN2k* dont l'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [2-3] et qui est une application directe de la méthode FP-LAPW [4]. Nos calculs ont été basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrées par *Perdew, Burk* et *Ernzerhof* [5]. Cette dernière calcule la solution self-consistante des équations de *Kohn* et *Sham* [6], qui décrit l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique. Le cristal dans ce cas est divisé en deux régions, des régions atomiques sphériques et la région interstitielle et par suite de calculer la structure de bande électronique, la densité d'état et la densité de charge électronique et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de Bravais et la symétrie de groupe spatiale données. Avec un $RMT \cdot K_{max} = 8$ (RMT est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximal du vecteur d'onde $K=K+G$) Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques (les sphères atomiques) avec un cutoff $l_{max} = 10$ et en série de *Fourier* dans la région interstitielle et l'approximation du (GGA+ U) [7]. Cette approximation diffère de la première par une correction de type Hubbard qui tient compte la forte corrélation des électrons des couches $4f$ des ions terres rares.

Le calcul de ces quantités permet l'étude structurale (paramètre de maille, module de compressibilité et sa première dérivée). La symétrie du code est aussi utilisée pour générer l'ensemble des points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin par la méthode de *Monkhorst.Pack* [8]. Rendant ainsi le calcul plus efficace pour les matériaux en volume.

La première partie de ce chapitre consiste à déterminer la structure et la phase la plus stable, une étude de la stabilité magnétique a été faite en se basant sur la procédure de l'équation d'état de *Murnaghan* [9] ainsi que les pressions de transitions des phases statiques, la deuxième partie pour l'étude des propriétés élastiques la troisième pour l'étude thermodynamiques et enfin la quatrième consiste à étudier les propriétés électroniques des composés HoX ($X= N, O, S$ et Se), nous avons calculé la structure de bande électronique et la densité d'état afin de mieux comprendre la corrélation de l'électron sur le site $4f$. Pour définir la structure la plus stable, on calcule l'énergie totale pour les différentes structures à savoir le

Chlorure de Sodium (NaCl) (B1), le Chlorure de Césium (CsCl) (B2), le Zinc Blind (ZnS) (B3), tetragonal (PbO) (B10) , tungsten carbide (WC) (Bh) , (wurzite) (B4) , (NiAs) (B8₁) et (CuAu) (L1₀). Conformément aux résultats théoriques et expérimentaux, le nitrure d’Holmium (*HoN*), l’oxyde d’Holmium (*HoO*), le sulfure d’Holmium (*HoS*) et le sélénure d’Holmium (*HoSe*) cristallisent dans la structure NaCl, ainsi toutes les propriétés étudiées (électroniques, élastiques...) se feront dans cette structure.

III.1.2- Détails techniques:

Nous avons calculé par la méthode FP-LAPW les propriétés structurales des composés *HoX* ($X = N, O, S, Se$) dans différentes structures cristallines (B1, B2, B3, B4, Bh, B8₁, B10 et L1₀), on a utilisé l’approximation du gradient généralise pour l’énergie d’échange et de corrélation (GGA). A l’intérieur des sphères les harmoniques sphériques sont développées jusqu’à l’ordre dix ($l_{\max} = 10$).

La procédure utilisé pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l’équilibre consiste à évaluer l’énergie totale du système pour différentes valeurs du volume, les résultats obtenus sont ensuite ajustés a une équation d’état semi empirique, dans le présent travail nous avons utilisé l’équation de *Murnaghan* [9]. Les paramètres de réseaux, les modules de compressibilité et leurs premières dérivées sont ensuite calculés ainsi que l’énergie de cohésion.

Le tableau (III-1) nous donne une indication sur la configuration électronique de chacun des éléments *Ho, N, O, S, Se* constituant les quatre composés.

Tableau III.1: Configuration électronique pour les éléments *Ho, N, O, S, Se* constituant les quatre composés.

A atomique	Atome	Configuration électronique
67	Holmium (<i>Ho</i>)	$[Ho] \equiv [Xe] 5d^0 6s^2 4f^{11}$
7	Azote (<i>N</i>)	$[N] \equiv [He] 2s^2 2p^3$
8	Oxygène (<i>O</i>)	$[O] \equiv [He] 2s^2 2p^4$
16	Soufre (<i>S</i>)	$[S] \equiv [Ne] 3s^2 3p^4$
34	Selenium (<i>Se</i>)	$[Se] \equiv [Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^4$

III.1.3- Les principales structures étudiées:

III.1.3.1- Structure de type chlorure de sodium NaCl (B1):

Cette phase appelé aussi «rock-salt» apparaît fréquemment dans les composés ioniques, elle doit son nom à l'un de ses composés, elle appartient au système cubique. La structure NaCl est représentée par deux cubiques à faces centres décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, (figIII.1.a). L'espace groupe est $Fm\bar{3}m$ (en notation *Hermann-Mauguin*) [10], ou le numéro "225" (dans les Tableaux internationaux pour la cristallographie), cependant la désignation *Strukturbericht* [11] est "B1" le symbole de *Pearson* [12] est cF8. Les atomes occupent les positions *Wyckoff* (4a) (Ho: 0, 0, 0) pour les cations et (4b) (X: 1/2, 1/2, 1/2) pour les anions. Le nombre de coordination de chaque atome dans cette structure est de 6: chaque cation est coordonné à 6 anions aux sommets d'un octaèdre, et de même, chaque anion est coordonné à 6 cations aux sommets d'un octaèdre.

III.1.3.2- Structure de type Chlorure de Césium CsCl (B2):

Dans cette structure appelé «chlorure de césium» aussi on peut considérer la maille CsCl comme étant un cube avec des ions Cs^+ aux 8 sommets et l'ion Cl^- au centre de ce cube. C'est une phase cubique simple avec deux atomes dans la maille unitaire de façon qu'un cube formé d'atomes d'une espèce renferme en son centre un atome de l'autre (figIII.1.b). Le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$ (en notation *Hermann-Mauguin*) [10], ou "221" (dans les Tableaux internationaux pour la cristallographie). La désignation *Strukturbericht* [11] est "B2". Le symbole de *Pearson* [12] est cP2. Les atomes occupent les positions *Wyckoff* (1a) (Ho:0,0,0) (1b) (X: 1/2,1/2,1/2). Le nombre de coordination de chaque atome dans la structure est de 8: le cation central est coordonné à 8 anions sur les coins d'un cube, comme illustré, et de façon similaire, l'anion central est coordonné à 8 cations sur les coins d'un cube.

III.1.3.3- La structure du type Zinc-Blende (ZnS) (B3):

La structure cubique Zinc-Blende, a pour prototype zinc blende(sphalérite) (ZnS) est représentée par deux cubiques a faces centres décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, les atomes de Zn sont disposés sur l'un des réseaux cfc et les atomes de S sur l'autre. Comme dans la structure NaCl, les deux types d'atomes forment deux réseaux cubiques à faces centrées qui interfèrent (figIII.1.c). Cependant, il diffère de la structure

«rock-salt» dans la façon dont les deux réseaux sont positionnés par rapport à l'autre. La structure blende possède une coordination tétraédrique: les plus proches voisins de chaque atome constitués de quatre atomes de type opposé, positionnés comme les quatre sommets d'un tétraèdre régulier. Au total, l'arrangement des atomes dans la structure blende est identique à la structure cubique de diamant, mais avec des types d'atomes alternés sur les différents sites du réseau. La maille conventionnelle est cubique, Le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$ (en notation *Hermann-Mauguin*) [10], et le numéro 216 (dans les Tableaux internationaux pour la cristallographie) et la désignation de est *Strukturbericht* [11] "B3". Le symbole de *Pearson* [12] est cF8. Les atomes occupent les positions *Wyckoff* (4a) ($H_o: 0, 0,0$) (4c) ($X:0.25,0.25,0.25$).

III.1.3.4- La structure du type ZnS Wurzite (B4):

Elle fait partie du système cristallin hexagonal. Le prototype chimique adopté par convention est le sulfure de zinc (ZnS). Le groupe d'espace est $P6_3mc$ (en notation *Hermann-Mauguin*) [10], il la désignation B4 *Strukturbericht* [11] et le symbole *Pearson* [12] hP4. Le groupe d'espace correspondant est le numéro 186 (selon la classification de l'union internationale de cristallographie). Chacun des deux types d'atome forme un sous-réseau de type hcp. Lorsqu'elles sont vues ensemble, les positions atomiques sont les mêmes que celles du diamant hexagonal. Chaque atome a une coordinence tétraédrique (figIII.1.d). Les atomes occupent les positions *Wyckoff* (2b) ($H_o:2/3,1/3,z_{H_o}$) (2b) ($X:1/3,2/3,z_X$).

III.1.3.5- La structure du type tétragonal PbO (B10):

C'est une structure appartenant au système tétragonal. Le prototype chimique adopté par convention à cette structure est l'oxyde de plomb le Pb (figIII.1.e). Le groupe d'espace est $P4/nmm$ (en notation *Hermann-Mauguin*). [10], elle a pour désignation B10 *Strukturbericht* [11] et le symbole *Pearson* [12] tP4. Le numéro 129 (selon la classification de l'union internationale de cristallographie). Les atomes occupent les positions *Wyckoff* (1a) ($H_o:0,0,0$) (1d) ($X:1/2,1/2,1/2$).

III.1.3.6- La structure du type tungstène carbide (WC) (Bh):

C'est une structure appartenant au système hexagonal .Le prototype chimique adopté par convention à cette structure est tungstène carbide (WC) PbO (figIII.1.f). Le groupe d'espace est $P\bar{6}m2$ (en notation *Hermann-Mauguin*) [10], elle a pour désignation Bh *Strukturbericht* [11] et le symbole *Pearson* [12].hP2. Le numéro est 187 (selon la classification de l'union internationale de cristallographie) Les atomes occupent les positions Wyckoff (1a) (Ho:0,0,0) (1f) (X:2/3,1/3,1/2) .

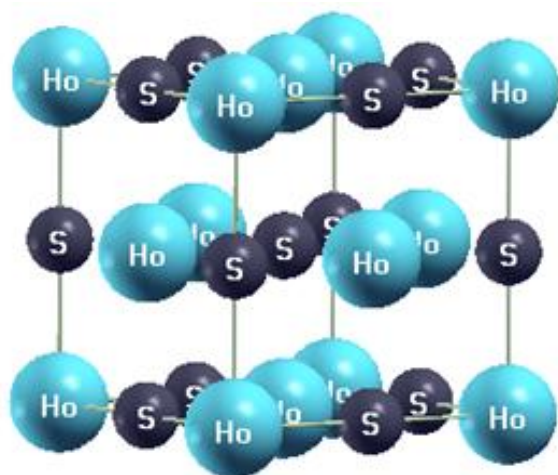
III.1.3.7- La structure du type CuAu ($L1_0$):

C'est une structure appartenant au système tétragonal. Le prototype chimique adopté par convention à cette structure est CuAu (figIII.1.g). Le groupe d'espace est $P4/mmm$ (en notation *Hermann-Mauguin*) [10],. elle a pour désignation $L1_0$ *Strukturbericht* [11] et le symbole *Pearson*.tP4 [12]. Le numéro 123 (selon la classification de l'union internationale de cristallographie). Les atomes occupent les positions *Wyckoff* (1a) (Ho:0,0,0) (1d) (X:1/2,1/2,1/2).

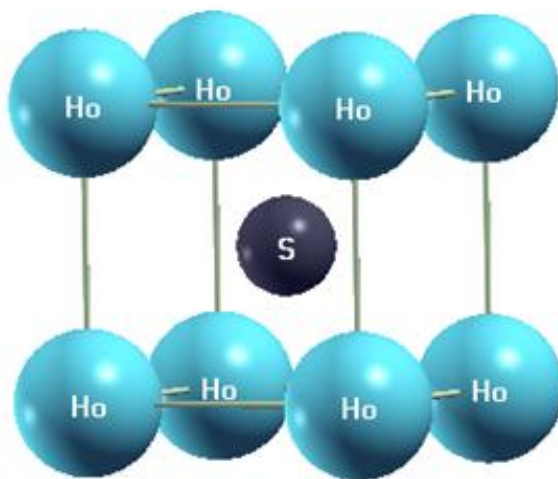
III.1.3.8- La structure du type NiAs ($B8_1$):

C'est une structure appartenant au système hexagonal .Le prototype chimique adopté par convention à cette structure est NiAs (figIII.1.h). Le groupe d'espace est $P63/mmc$ (en notation *Hermann-Mauguin*). [10], elle a pour désignation $B8_1$ *Strukturbericht* [11] et le symbole *Pearson* [12].hP4. Le numéro 194 (selon la classification de l'union internationale de cristallographie). Les atomes occupent les positions *Wyckoff* (2a) (Ho:0,0,1/2) (2c) (X:1/3,2/3,1/4)

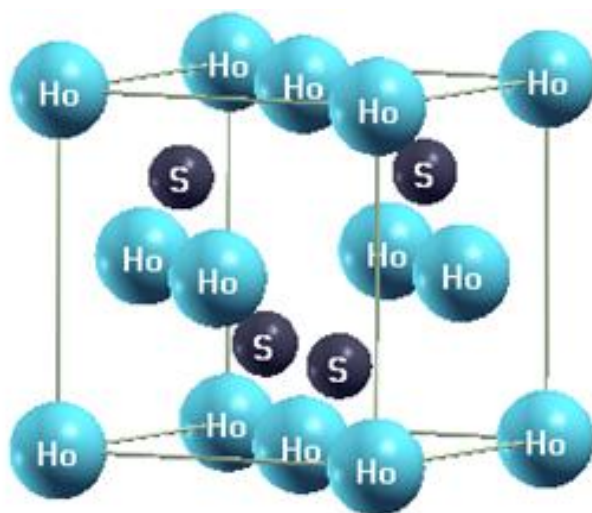
Les huit types de structures utilisées dans nos calculs sont illustrés sur la figure (III-1). La construction cristallographique de ces structures cubiques a été obtenue en utilisant le module complémentaire de la visualisation des structures crysden implémenté dans le code *WIEN2k*.



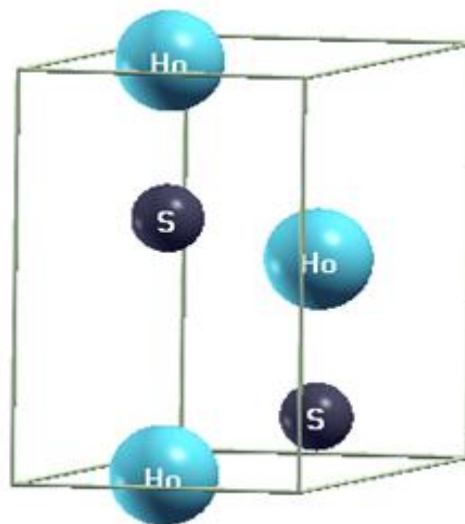
a) La structure B1



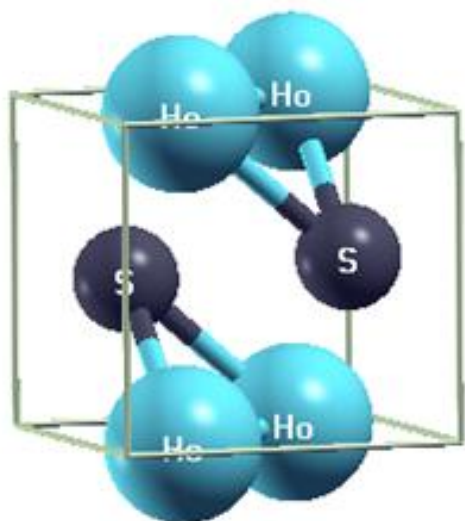
b) La structure B2



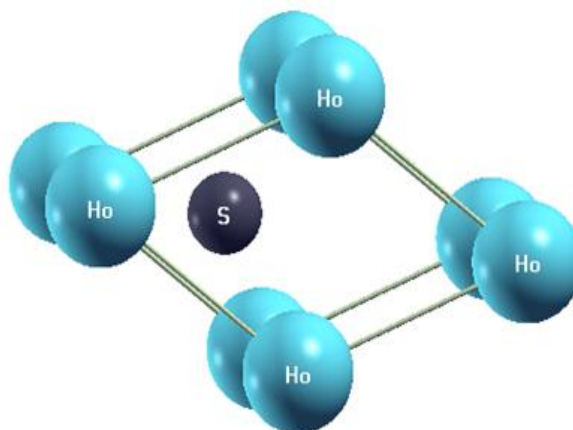
c) La structure B3



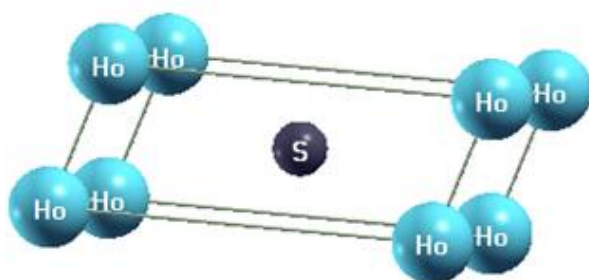
d) La structure B4



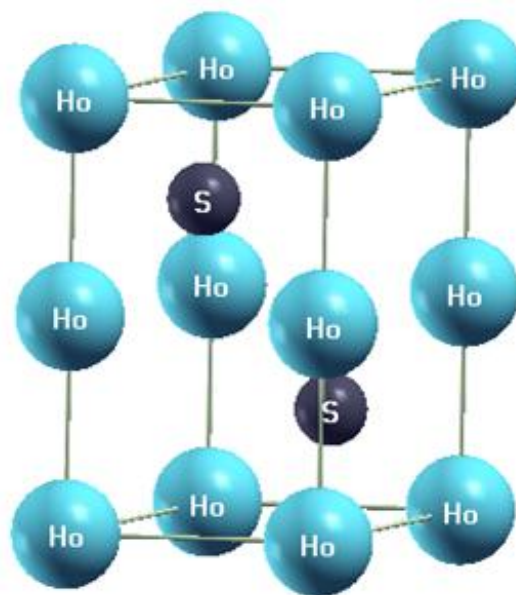
e) La structure B10



f) La structure Bh



g) La structure L1₀



h) La structure B8₁

Figure III.1: Structures cristallines: (a) Cubique d (B1) $Fm\bar{3}m$, (b) Cubique (B2) $Pm\bar{3}m$, (c) Cubique (B3) $F\bar{4}3m$, (d) Hexagonal (B4) $P6_3mc$, (e) Tetragonal (B10) $P4/nmm$, (f) Hexagonal (Bh) $P\bar{6}m2$ (g) Tetragonal (L1₀) $P4/mmm$, (h) Hexagonal (B8₁) $P63/mmc$.

III.1.4- Équilibre et Stabilité structurale:

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, nous avons calculé l'énergie totale pour différentes valeurs du volume. On a choisit ensuite l'équation d'état qui doit être fitté aux points $E_{tot}(a)$ calculés. Nous avons utilisé l'équation d'état de *Murnaghan* [9] donnée par :

$$V = V_0 + \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{-1/B'} \quad \text{III. 1}$$

qui doit être ajustée aux points $E_{tot}(a)$, où B et B' sont le module de compressibilité et sa première dérivée, respectivement.

B est donné par l'équation suivante:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{III. 2}$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad \text{III. 3}$$

V_0 : le volume d'équilibre à l'état fondamental.

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$. Les structures choisies dans cette étude sont optimisées par le code *WIEN2k* pour comparer leurs énergies et volumes d'équilibre et établir par la suite les tendances de stabilité.

L'énergie de cohésion (E_{coh}) des différentes phases est définie comme étant la différence de l'énergie totale des atomes constituants pris séparément et l'énergie totale de cette phase. Cette énergie est définie par l'expression suivante :

$$E_{coh}^{AB} = [E_{atom}^A + E_{atom}^B] - E_{total}^{AB} \quad \text{III.4}$$

E_{total}^{AB} est l'énergie totale de HoX ($X = N, O, S$ et Se) à la constante d'équilibre et E_{atom}^A et E_{atom}^B représentent les énergies atomiques des constituants purs.

Dans notre travail Dans ce travail on a utilisé la technique des points spéciaux de *Monkhorst et Pack* (MP) [13]. Le calcul a été effectué avec des rayons muffin-tin (R_{mt}) comme suit, pour les atomes: $R_{MT}(Ho) = 2.4$ a.u, $R_{MT}(N) = 1.6$ a.u, $R_{MT}(O) = 1.8$ a.u, $R_{MT}(S) = 2.1$ a.u, $R_{MT}(Se) = 2.2$ a.u. et comme nous l'avons cité ci-dessus, l'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisi de sorte que $R_{mt} * K_{max} = 8$ (ou R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et k_{max} est la valeur maximum du vecteur d'onde ($K=k+G$)). La grille choisie pour les différentes structures est comme suit:

Pour les structures (B1), (B2) et (B3) le nombre de k points dans la zone irréductible de Brillouin est 55 k points se qui correspond a $9 \times 9 \times 9$ MP meshes; pour la structure (B4) le nombre de k points dans la zone irréductible de Brillouin est 48 k points se qui correspond a $9 \times 9 \times 4$ MP meshes, pour la structure B10 le nombre de k points dans la zone irréductible de Brillouin est 168 k points se qui correspond a $10 \times 10 \times 14$ MP meshes, pour la structure $L1_0$ le nombre de k points dans la zone irréductible de Brillouin est 126 pour la structure Bh le nombre de k points dans la zone irréductible de Brillouin est 96 k points se qui correspond a $11 \times 11 \times 10$ MP meshes et pour la structure $B8_1$ le nombre de k points dans la zone irréductible de Brillouin est 96 k points se qui correspond a $14 \times 14 \times 7$ MP meshes.

Nous avons illustré la variation de l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$ des composés nitrure d'Holmium (HoN), l'oxyde d'Holmium (HoO), sulfure d'Holmium (HoS) et le séléniure d'Holmium ($HoSe$). pour les différentes phases: B1, B2, B3, B4, B10, $B8_1$, Bh et $L1_0$, non magnétique et magnétique en utilisant l'approche du gradient généralisé sans spin polarisation (GGA) et celle du gradient généralisé avec spin polarisation (SGGA), sur les figures: figure (III.2), figure (III.3), figure (III.4), figure (III.5), figure (III.6), figure (III.7), figure (III.8) et figure (III.9). Nous avons aussi regroupé sur les tableaux: Tableau (III.2), Tableau (III.3), Tableau (III-4) et Tableau (III-5), les valeurs obtenues des paramètres de maille, des modules de compression, leurs dérivées et des énergies de cohésion pour les composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$, dans l'état non magnétique et magnétique. Les résultats obtenus pour les paramètres de maille sont en excellent accord avec ceux trouvés dans les résultats expérimentaux disponibles. Comme résultats importants on note que tous ces composés adoptent la phase NaCl. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux concernant HoN , HoO , HoS et $HoSe$, ainsi qu'avec les résultats théoriques. Comme autre résultat important, on note que les composés HoN HoS et $HoSe$, non magnétique et magnétique peuvent adopter la structure B2, $L1_0$ et B10 à haute pression tandis que le composé HoO magnétique adopte ces mêmes structures alors que HoO non magnétique.

adopte uniquement les structures $L1_0$ et $B10$ et cela à haute pression aucune comparaison n'a pu être faite en l'absence de données expérimentales ou théorique.

Pour le composé HoN , suivant les indications des figures (III.2) et (III.6), la structure cubique NaCl (B1) $Fm\bar{3}m$ est énergétiquement la plus stable aux conditions ambiantes, dans l'état non magnétique et magnétique on remarque que pour la phase $B4$ est concomitante à la phase stable NaCl, mais les deux phases ne s'entrecroisent pas. par contre les phases $B2$, $L1_0$ et $B10$ sont les plus défavorables pour les deux états non magnétiques et magnétiques, ils croisent la phase NaCl à haute pression. Pour le composé HoO , suivant les indications des Figures (III.3) et (III.7), la structure cubique NaCl (B1) $Fm\bar{3}m$ est énergétiquement la plus stable aux conditions ambiantes par contre les phases $B2$, $L1_0$ et $B10$ restent les plus défavorables pour les deux états non magnétiques et magnétiques et la phase $B3$ est voisine de la phase NaCl. Pour le composé HoS , suivant les indications des Figures (III.4) et (III.8), la structure cubique NaCl (B1) $Fm\bar{3}m$ est énergétiquement la plus stable aux conditions ambiantes pour les deux états non magnétique et magnétique, cependant les phases $B2$, $L1_0$ et $B10$ demeurent toujours les plus défavorables pour l'état non magnétiques et pour l'état magnétique c'est la phase $B2$ qui reste la plus défavorable. On remarque aussi que la phase $B8_1$ est la phase mitoyenne à la phase la plus stable NaCl et cela dans les deux états magnétiques et magnétique. Pour le composé $HoSe$, suivant les indications des figures (III.5) et (III.9), la structure cubique NaCl (B1) $Fm\bar{3}m$ est énergétiquement la plus stable aux conditions ambiantes pour les deux états non magnétique et magnétique on remarque que pour les deux états, la phase $B8_1$ est concomitante à la phase stable NaCl, cependant les phases $L1_0$ et $B10$ sont les plus défavorables pour l'états non magnétiques et pour l'état magnétique c'est la phase $B3$ qui reste la plus défavorable. Ces résultats restent purement prédictifs puisqu'il n'y a pas à notre connaissance de travail théorique ou expérimental sur ces matériaux.

Le tableau (III.2) regroupe les valeurs obtenues des paramètres de maille, des modules de compression et leurs dérivées pour le HoN . Les résultats obtenus sont en excellent accord avec ceux trouvés dans la théorie et avec le peu de données expérimentales disponibles

Tableau III.2: Les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B , leurs premières dérivées et l'énergie de cohésion de HoN calculés par la (GGA) et avec (SGGA) comparés avec d'autres résultats expérimentaux. Pour les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, B10, Bh et L1₀.

Materiau	Structure	Reference	a (Å°)	c (Å°)	c/a	B(GPa)	B'	E _{coh} (eV/pair)
<i>HoN</i>	B1	Cal.Prés (GGA)	4.9279	-	-	139.38	4.37	13,96
		Cal.Prés (SGGA)	4.8826	-	-	148.75	4.61	13.20
	Cal.exp	4.87 ^a ,						
		4.874 ^b						
		4.871 ^c ,						
		4.8733 ^d				138 ^f ,		
		4.877 ^e				137.6 ^f		
	Theorique	4.851 ^f						
	B2	Cal.Prés (GGA)	2.9592	-	-	127.99	4.97	12.61
		Cal.Prés (SGGA)	2.9815	-	-	126.98	4.20	11,82
	B3	Cal.Prés (GGA)	5.1897	-	-	99.18	4.64	13.56
		Cal.Prés (SGGA)	5.2308	-	-	105.89	4.71	13.00
	B4	Cal.Prés (GGA)	3.7419	5.7237	1.5296	103.57	4.33	13.54
		Cal.Prés (SGGA)	3.7828	5.7181	1.5116	112.45	4.68	12.99
	B8 ₁	Cal.Prés (GGA)	3.3759	5.8301	1.7270	131.31	4.43	13.04
		Cal.Prés (SGGA)	3.3972	5.9658	1.7561	138.98	4.52	12.73
	B10	Cal.Prés (GGA)	3.25895	2.3025	0.7065	131.93	4.38	13.63
		Cal.Prés (SGGA)	3.30427	2.3487	0.7108	126.86	4.16	11.79
	Bh	Cal.Prés (GGA)	3.3064	3.0084	0.9098	124.42	4.08	13.22
		Cal.Prés (SGGA)	3.3452	3.0447	0.9101	129.19	4.55	12.55
L1 ₀	Cal.Prés (GGA)	2.9089	2.9052	0.9987	129.82	4.26	12.66	
	Cal.Prés (SGGA)	2.9406	2.9360	0.9984	127.04	4.55	11,80	

^aExp Ref [14], ^bExp Ref [15], ^cExp Ref [16], ^dExp Ref [17], ^eExp Ref [18], ^fInter-ionic potential theory Ref [19].

Pour le composé HoN , nous avons estimé le paramètre de réseau $a(\text{Å})=4.9279$ et $a(\text{Å})=4.8826$ et le module de compressibilité $B_0=139.38$ GPa et $B_0=148.75$ GPa pour l'état non magnétique et pour l'état magnétique respectivement, dans la phase la plus stable NaCl. L'ordre des énergies dans cette phase prédites par la méthode FP-LAPW est:

$E_{B1} < E_{B4} < E_{B3} < E_{B8} < E_{Bh} < E_{L10} < E_{B10} < E_{B2}$ pour l'état non magnétique et pour l'état magnétique l'ordre des énergies est $E_{B1} < E_{B4} < E_{B8} < E_{B3} < E_{Bh} < E_{L10} < E_{B10} < E_{B2}$.

Le tableau (III.3) regroupe les valeurs obtenues des paramètres de maille, des modules de compression et leurs dérivées pour le *HoO*.

Tableau III.3: Les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B , leurs premières dérivées et l'énergie de cohésion de *HoO* pour l'état non magnétique et magnétique dans les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, B10, Bh et L1₀, calculés par la (GGA) sans spin et avec spin (SGGA).

Materiau	Structure	Reference	a (Å)	c (Å)	c/a	B(GPa)	B'	E _{coh} (eV/pair)
<i>HoO</i>	B1	Cal.Prés (GGA)	5.1500	-	-	119.42	4.17	13.77
		Cal.Prés (SGGA)	5.1448	-	-	122.86	4.42	12.40
		Cal.exp	-	-	-	-	-	-
	B2	Cal.Prés (GGA)	2.9636	-	-	125.66	4.02	12.60
		Cal.Prés (SGGA)	2.9937	-	-	120.46	4.56	10.61
	B3	Cal.Prés (GGA)	5.2535	-	-	89.36	4.48	13.43
		Cal.Prés (SGGA)	5.3053	-	-	89.97	4.53	11.67
	B4	Cal.Prés (GGA)	3.7458	5.9229	1.5812	85.89	4.23	13.46
		Cal.Prés (SGGA)	3.7955	5.9513	1.5680	81.91	4.61	12.16
	B8 ₁	Cal.Prés (GGA)	3.4625	5.9335	1.7136	108.27	4.03	13.25
		Cal.Prés (SGGA)	3.4021	5.9900	1.7607	105.86	4.28	14.33
	B10	Cal.Prés (GGA)	3.2669	2.3098	0.7070	117.71	4.34	12.59
		Cal.Prés (SGGA)	3.3779	2.3491	0.6954	121.00	4.04	10.60
	Bh	Cal.Prés (GGA)	3.3135	3.0358	0.9162	107.53	4.03	13.21
		Cal.Prés (SGGA)	3.3467	3.0809	0.9206	103.32	4.31	11.74
	L1 ₀	Cal.Prés (GGA)	2.9124	2.9145	1.0007	119.68	4.08	12.59
		Cal.Prés (SGGA)	2.9530	2.9365	0.9944	126.12	4.42	9.63

Pour le composé *HoO*, nous avons estimé le paramètre de réseau a (Å)= 5.1500, et la valeur de module de compressibilité $B_0= 119.42$ GPa pour l'état non magnétique et pour l'état magnétique le paramètre de réseau a (Å)= 5.1448, et la valeur de module de compressibilité $B_0= 122.86$ GPa. L'ordre des énergies prédites par la méthode FP-LAPW est:

$E_{B1} < E_{B3} < E_{B4} < E_{B8} < E_{Bh} < E_{B2} < E_{B10} < E_{L10}$ pour l'état non magnétique et pour l'état magnétique l'ordre des énergies est $E_{B1} < E_{B3} < E_{B4} < E_{B8} < E_{Bh} < E_{B2} < E_{L10} < E_{B10}$.

Le tableau (III.4) regroupe les différentes valeurs obtenues pour le composé *HoS*, nous avons estimé le paramètre de réseau $a(\text{Å})= 5.5659$, et la valeur de module de compressibilité $B_0= 64.44$ GPa pour l'état non magnétique et pour l'état magnétique le paramètre de réseau a (Å)= 5.4761, et la valeur de module de compressibilité $B_0= 70.10$ GPa. L'ordre des énergies prédites par la méthode FP-LAPW est $E_{B1} < E_{B8} < E_{Bh} < E_{B4} < E_{B3} < E_{B2} < E_{L10} < E_{B10}$ pour l'état non magnétique et pour l'état magnétique l'ordre des énergies est $E_{B1} < E_{B8} < E_{Bh} < E_{B4} < E_{B10} < E_{L10} < E_{B3} < E_{B2}$

Tableau III.4: Les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B , leurs premières dérivées et l'énergie de cohésion de *HoS* pour l'état non magnétique et magnétique dans les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, B10, Bh et L1₀, calculés par la (GGA) sans spin et avec spin (SGGA) comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

Matériau	Structure	Reference	a (Å°)	c (Å°)	c/a	B(GPa)	B'	E _{coh} (eV/pair)
<i>HoS</i>	B1	Cal.Prés (GGA)	5.5659	-	-	64.44	4.04	11.22
		Cal.Prés (SGGA)	5.4761	-	-	70.10	4.18	11.39
	Exp		5.461 ^g ,					
			5.438 ^h					
			5.465 ⁱ ,					
			5.457 ^j					
	B2	Cal.Prés (GGA)	3.4400	-	-	59.98	3.98	10.48
		Cal.Prés (SGGA)	3.4247	-	-	69.33	4.53	9.93
	B3	Cal.Prés (GGA)	6.2664	-	-	39.59	3.68	10.58
		Cal.Prés (SGGA)	6.2196	-	-	43.74	4.28	10.02
	B4	Cal.Prés (GGA)	4.4679	7.0776	1.5841	39.13	3.99	10.54
		Cal.Prés (SGGA)	4.5144	7.0348	1.5583	37.74	4.37	10.75
	B8 ₁	Cal.Prés (GGA)	3.9408	6.8578	1.7402	58.72	3.98	10.96
		Cal.Prés (SGGA)	3.9676	6.8494	1.7263	60.83	4.18	11.24
	B10	Cal.Prés (GGA)	3.7827	2.6754	0.7073	63.81	4.04	10.48
		Cal.Prés (SGGA)	3.8168	2.6962	0.7064	65.36	3.97	10.68
	Bh	Cal.Prés (GGA)	3.8591	3.5718	0.9255	55.96	3.89	10.75
		Cal.Prés (SGGA)	3.8714	3.5987	1.0298	57.96	4.13	10.91
	L1 ₀	Cal.Prés (GGA)	3.3727	3.3723	0.9998	63.31	4.33	10.48
		Cal.Prés (SGGA)	3.3955	3.3950	0.9998	68.66	4.18	10.56

^gExp Ref [20], ^hExp Ref [21], ⁱExp Ref [22], ^jExp, Ref [23].

Le tableau (III.5) regroupe les différents résultats obtenus pour le composé *HoSe*. Pour le composé *HoSe*, nous avons estimé le paramètre de réseau a (Å)= 5.7488, et la valeur

de module de compressibilité $B_0= 52.51$ GPa pour l'état non magnétique et pour l'état magnétique le paramètre de réseau a (Å)= 5.7474, et la valeur de module de compressibilité $B_0= 58.59$ GPa. L'ordre des énergies prédites par la méthode FP-LAPW est $E_{B1} < E_{B8} < E_{Bh} < E_{B3} < E_{B2} < E_{B10} < E_{L10} < E_{B4}$ pour l'état non magnétique et pour l'état magnétique l'ordre des énergies est $E_{B1} < E_{B8} < E_{Bh} < E_{B10} < E_{B4} < E_{L10} < E_{B2} < E_{B3}$.

Tableau III.5: Les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B , leurs premières dérivées et l'énergie de cohésion de *HoSe* pour l'état non magnétique et magnétique dans les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, B10, Bh et L1₀, calculés par la (GGA) sans spin et avec spin (SGGA) comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

Materiau	Structure	Reference	a (Å°)	c (Å°)	c/a	B(GPa)	B'	E _{coh} (eV/pair)	
<i>HoSe</i>	B1	Cal.Prés (GGA)	5.7488	-	-	52.51	3.81	10.41	
		Cal.Prés (SGGA)	5.7474	-	-	58.69	3.97	10.62	
		Exp	5.666 ^k ,						
			5.687 ^l						
	5.680 ^m								
	B2	Cal.Prés (GGA)	3.6094	-	-	50.01	3.89	9.75	
		Cal.Prés (SGGA)	3.5871	-	-	61.44	3.92	9.30	
	B3	Cal.Prés (GGA)	6.5876	-	-	32.85	3.59	9.69	
		Cal.Prés (SGGA)	6.5291	-	-	36.01	4.06	9.16	
	B4	Cal.Prés (GGA)	4.7058	7.3759	1.5674	32.39	3.81	9.59	
		Cal.Prés (SGGA)	4.7564	7.3815	1.5519	30.90	4.31	9.96	
	B8 ₁	Cal.Prés (GGA)	4.1137	7.1265	1.7324	47.74	3.89	10.14	
		Cal.Prés (SGGA)	4.1465	7.0997	1.7122	50.05	4.14	10.54	
	B10	Cal.Prés (GGA)	3.9583	2.8032	0.7082	53.13	3.99	9.71	
		Cal.Prés (SGGA)	3.9906	2.8189	0.7064	54.68	3.87	9.99	
	Bh	Cal.Prés (GGA)	4.0223	3.7285	0.9269	44.62	3.77	9.93	
		Cal.Prés (SGGA)	4.0204	3.7860	0.9417	48.58	3.79	10.23	
	L1 ₀	Cal.Prés (GGA)	3.5288	3.5319	1.0009	52.27	4.34	9.68	
		Cal.Prés (SGGA)	3.5559	3.5539	0.9994	55.14	4.09	9.97	

^kExp Ref [24], ^lExp Ref [25], ^mExp, Ref [26].

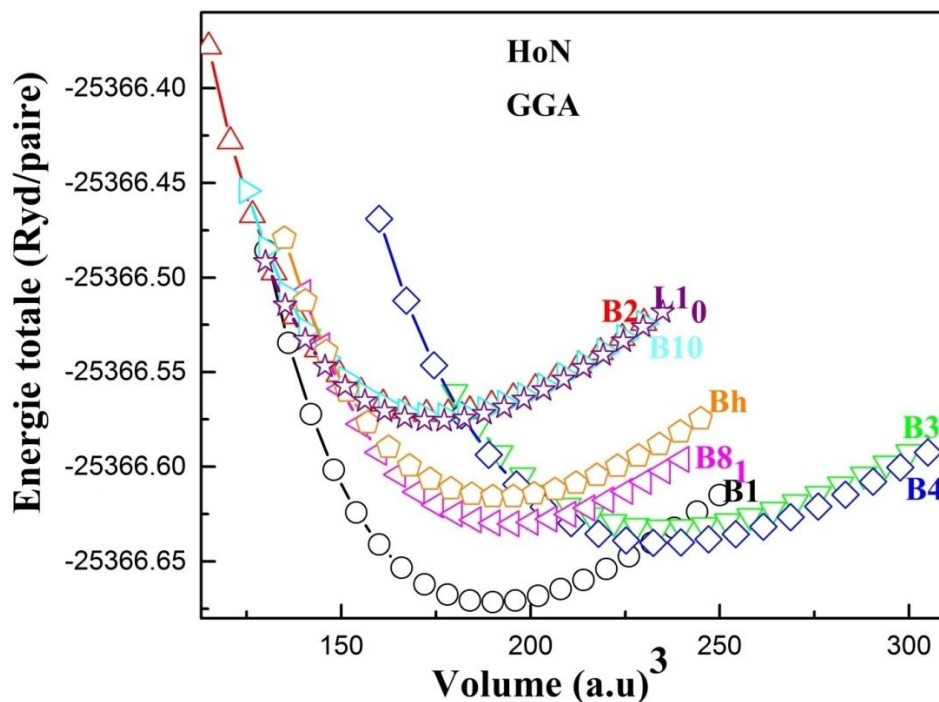


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé *HoN* non magnétique pour les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, Bh, B10 et L1₀ en utilisant l'approche (GGA).

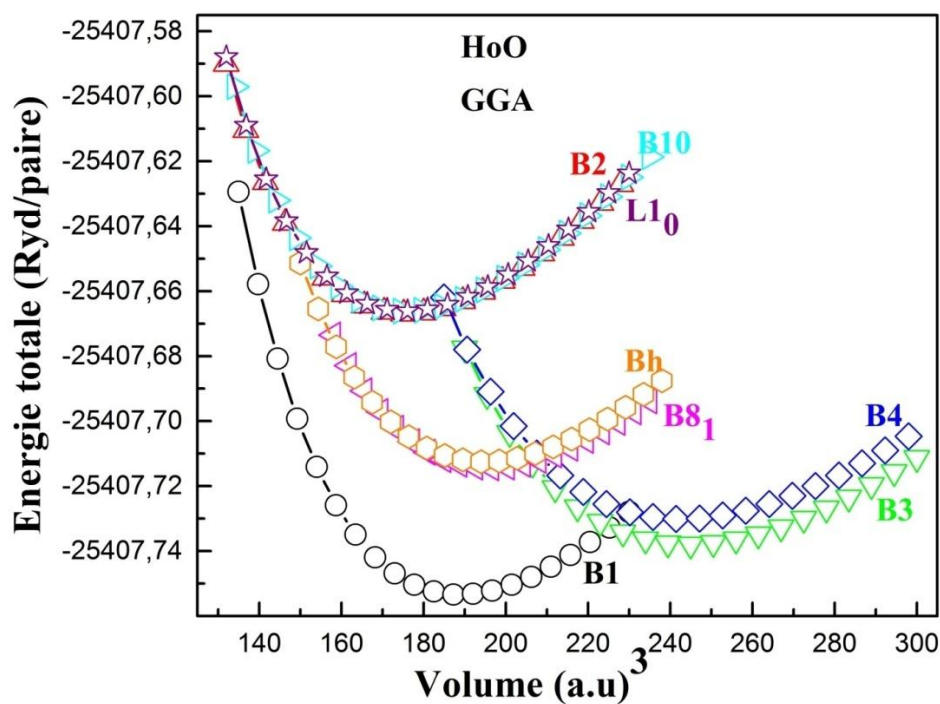


Figure III.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé *HoO* non magnétique pour les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, Bh, B10 et L1₀ en utilisant l'approche (GGA).

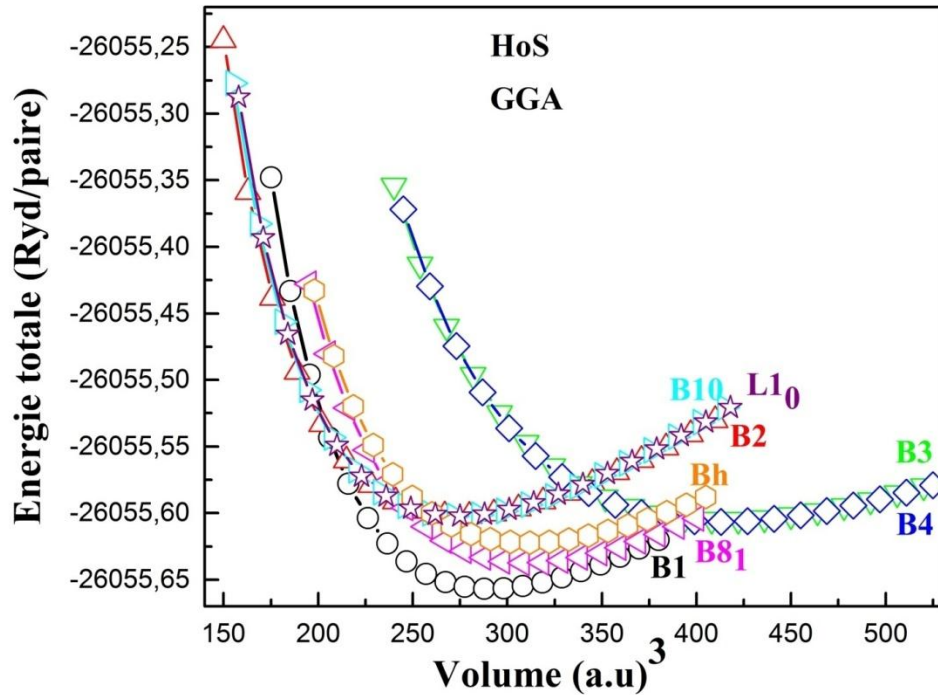


Figure III.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé *HoS* non magnétique pour les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, Bh , B10 et L1₀ en utilisant l'approche (GGA).

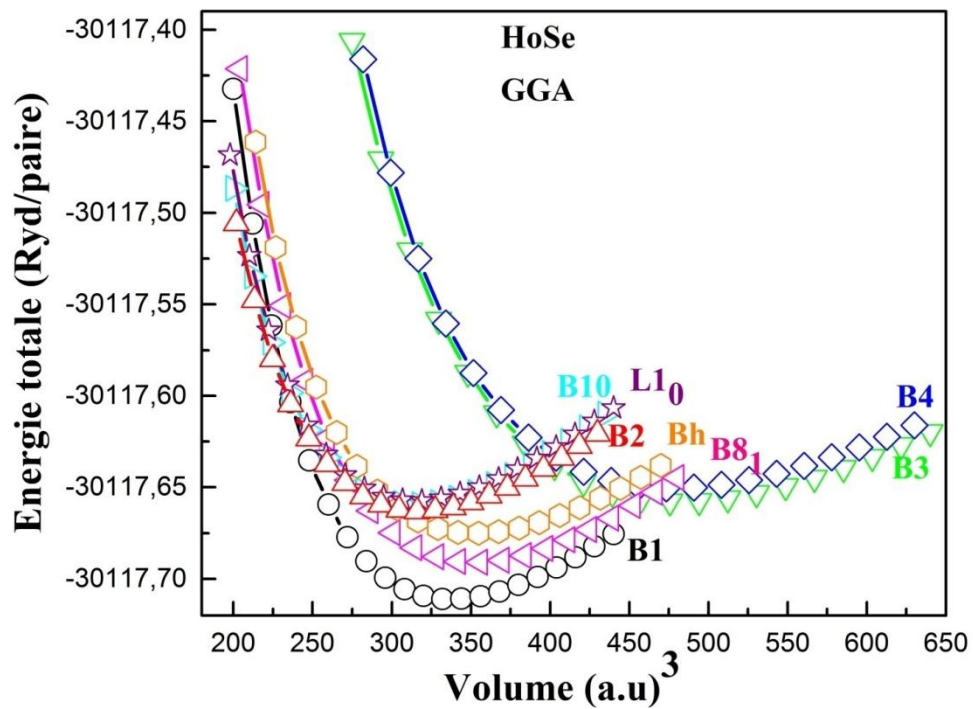


Figure III.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé *HoSe* non magnétique pour les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, Bh , B10 et L1₀ en utilisant l'approche (GGA).

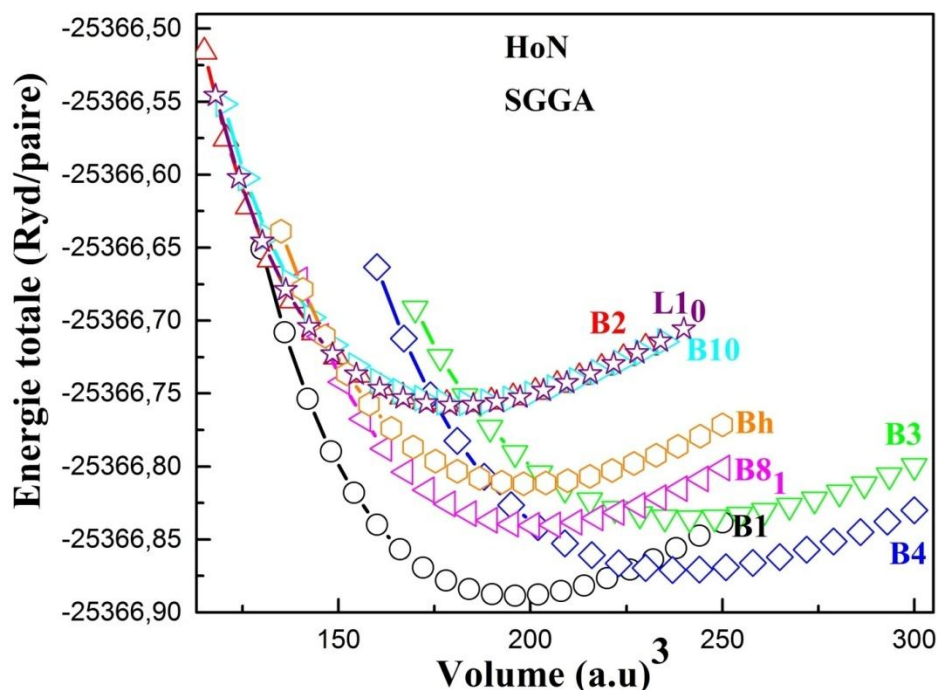


Figure III.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé *HoN* magnétique pour les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, Bh, B10 et L1₀ en utilisant l'approche (SGGA).

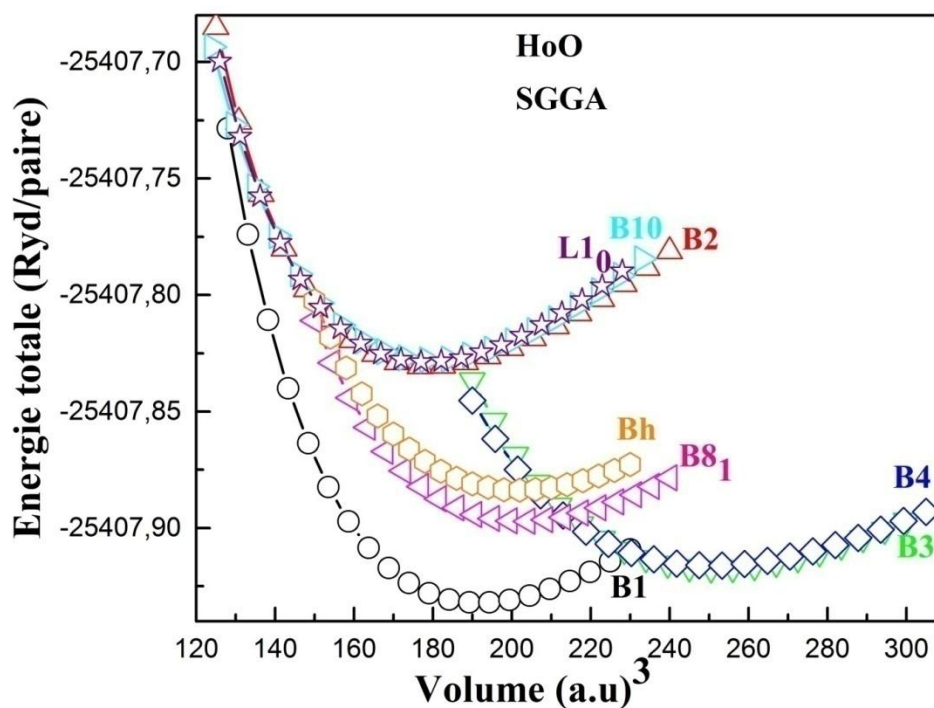


Figure III.7: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé *HoO* magnétique pour les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, Bh, B10 et L1₀ en utilisant l'approche (SGGA).

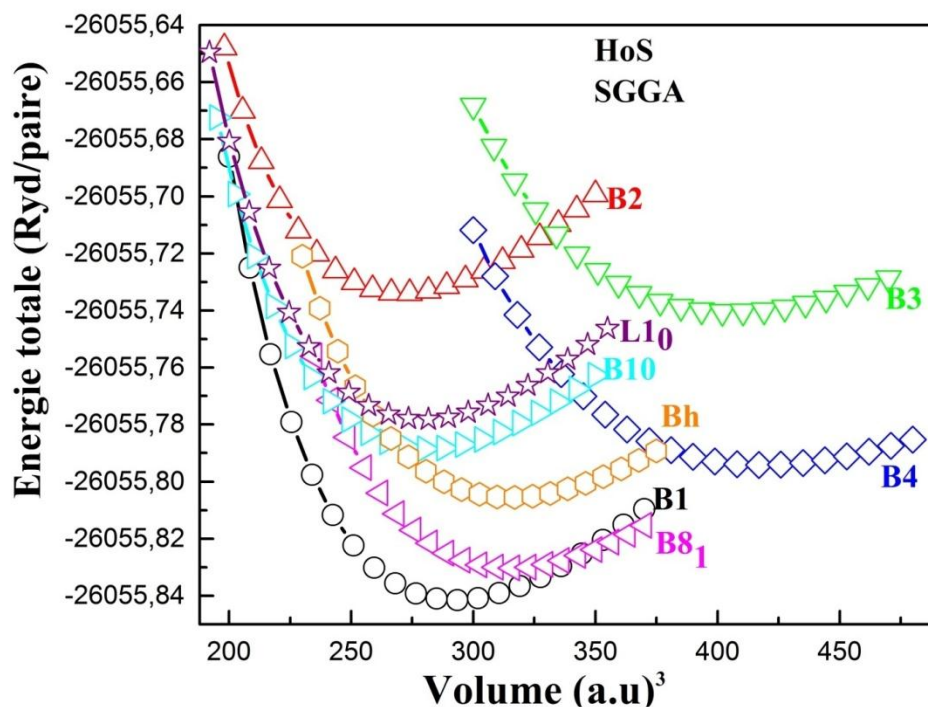


Figure III.8: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé *HoS* Magnétique pour les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, Bh , B10 et L1₀ en utilisant l'approche (SGGA).

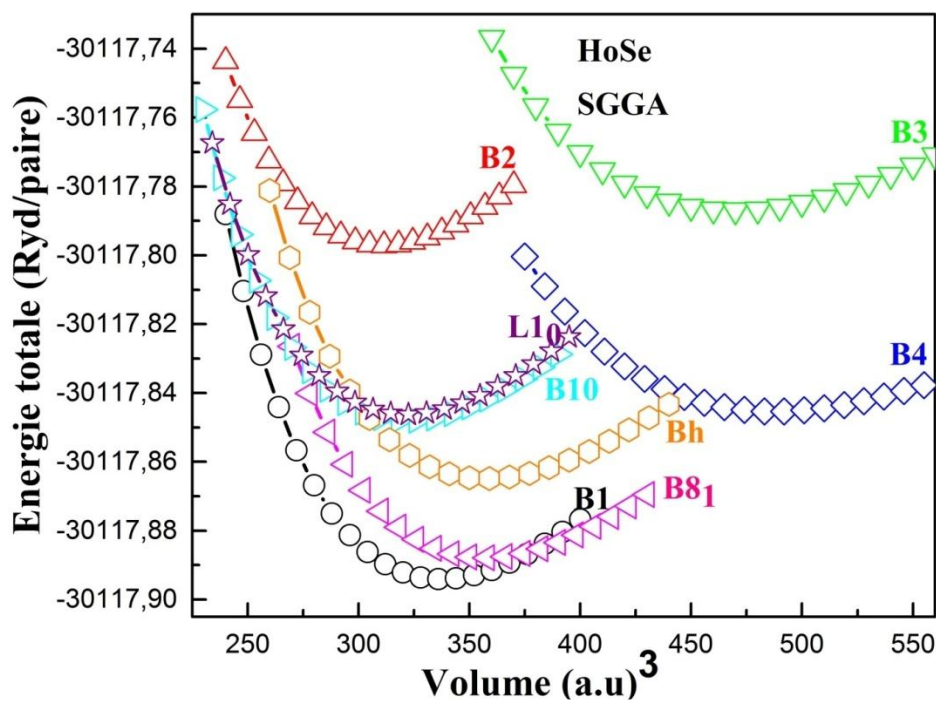


Figure III.9: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé *HoSe* magnétique pour les structures B1, B2, B3, B4, B8₁, Bh , B10 et L1₀ en utilisant l'approche (SGGA).

III.1.5- Effet de la pression sur les composés HoX ($X= N, O, S, Se$):

III.1.5.1- Introduction:

Nous avons montré dans la section précédente que les composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$ cristallisent dans la structure NaCl, à hautes pressions ces composés adoptent la structure CsCl, $L1_0$ et B10 dans les deux états non magnétique et magnétique sauf pour le composé HoO non magnétique qui adopte uniquement les deux structures $L1_0$ et B10.

Nous nous sommes donc intéressés à calculer les pressions auxquelles ce changement de phase se produit.

III.1.5.2- Pression de transition:

Le calcul de la pression de transition est possible à partir des expressions de l'enthalpie libre de Gibbs,

$$H = E_0 + PV \quad \text{III. 5}$$

Ainsi la pression est donnée par:

$$P(V) = \frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] \quad \text{III. 6}$$

Et l'énergie libre de Gibbs:

$$G(P) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \left[\left(1 + \frac{B'}{B_0} P \right)^{(B'-1)/B'} - 1 \right] \quad \text{III. 7}$$

La phase de transition structurale se produit à une pression où l'énergie libre de Gibbs des deux structures est la même. Comme tous les calculs sont faits à $T=0K$, l'énergie libre de Gibbs:

$$G = E_0 + PV - TS \quad \text{III. 8}$$

devient égale à l'enthalpie $H = E_0 + PV$. Par conséquent, la pression de transition de phase est déterminée quand l'enthalpie des deux phases est la même.

Les énergies de Gibbs en fonction de la pression pour les quatre composés *HoN*, *HoO*, *HoS* et *HoSe* pour les différentes structures: B1, B2, B3, B4, B10, Bh, B8₁ et L1₀, à l'état non magnétique et magnétique, sont calculées et présentées sur les figures: figure (III.10), figure (III.11), figure (III.12), figure (III.13), figure (III.14), figure (III.15), figure (III.16), figure (III.17). En considérant la structure la plus stable NaCl pour quatre matériaux, comme structure de référence.

A des pressions données, la structure la plus stable est celle qui a la plus basse valeur d'enthalpie. On déduit les pressions de transition par l'égalité des enthalpies. Les deux Tableaux: tableau (III.6) pour les composés non magnétique et tableau (III.7) pour les composés magnétique.

Pour les quatre composés dans l'état non magnétique, la valeur de la pression de transition pour le composé *HoN* de la phase NaCl à la phase L1₀ se fait à la pression 94.21 GPa tandis que celui de la phase NaCl à la phase B10 se fait à la pression 98.10 GPa et de la phase NaCl vers la phase B2 à la pression 101.94 GPa. Pour le composé *HoO* la transition de la phase NaCl à la phase L1₀ se fait à la pression 119.95 GPa alors que celui de la phase NaCl vers la phase B10 se fait à la pression 120.21 GPa. Pour les deux composés *HoS et HoSe*, trois transitions sont possibles, en effet pour le *HoS* on note la 1^{ère} transition qui se fait de la phase NaCl vers la phase B2 à la pression 44.82 GPa, la seconde transition se fait de la phase NaCl vers la phase B10 à la pression 47.13 GPa et enfin la troisième transition se fait de la phase NaCl vers la phase L1₀ à la pression 49.22 GPa. Pour le composé *HoSe* les transitions sont: de la phase NaCl vers la phase B2 à la pression 37.65 GPa, de la phase NaCl vers la phase B10 à la pression 41.77GPa et de la phase NaCl vers la phase L1₀ à la pression 46.62GPa.

Pour les quatre composé dans l'état magnétique: dans notre étude on note trois transitions de phase pour le composé *HoN*: de la phase NaCl vers la phase B2 à la pression 128.19 GPa, de la phase NaCl vers la phase L1₀ à la pression 129.43 GPa et de la phase NaCl vers la phase B10 à la pression 146.42 GPa, pour le composé *HoO* de la phase NaCl vers la phase B10 à la pression 123.05 GPa, la phase NaCl vers la phase L1₀ à la pression 140.50 GPa et de la phase NaCl vers la phase B2 à la pression 165.45 GPa. Pour le composé *HoS* de la phase NaCl vers la phase B10 à la pression 56.16 GPa, la phase NaCl vers la phase L1₀ à la pression 66.72GPa et de la phase NaCl vers la phase B2 à la pression 86.76 GPa et enfin pour le composé *HoSe* on a une particularité dans les transitions de phases, en effet une transition qui se fait de la phase NaCl vers la phase L1₀ à la pression 43.80GPa qui est suivit d'une transition de la phase L1₀ vers la phase B2 à la pression 175.50GPa, une autre transition

s'effectue de la phase NaCl vers la phase B10 à la pression 50.52 GPa qui est suivit d'une transition de la phase B10 vers la phase B2 à la pression 127.68 GPa, la toute dernière transition de fait de la phase NaCl vers la phase B2 à la pression 69.26 GPa.

Les diverses pressions de transition (P_t) calculées sont illustrées sur les Tableaux:(III-6) et (III-7) .

Finalement, on remarque d'après les courbes de dispersion de l'enthalpie en fonction de la pression, que les composés HoX ($X = N, O, S, Se$) ne peuvent adopter la structure zinc blende, la structure B4, la structure B8₁ et la structure Bh sous pression. Peu de valeurs expérimentales sont disponibles pour ces matériaux pour pouvoir faire une comparaison.

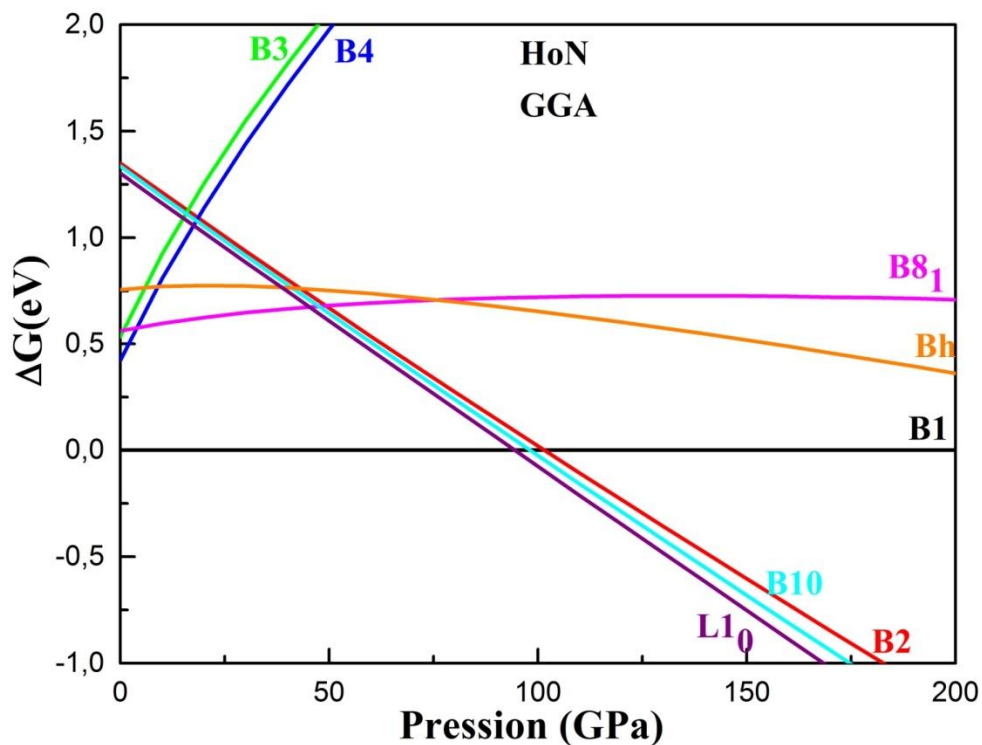


Figure III.10: Variation de l'enthalpie ou de l'énergie de Gibbs en fonction de pression pour les différentes phases de HoN non magnétique

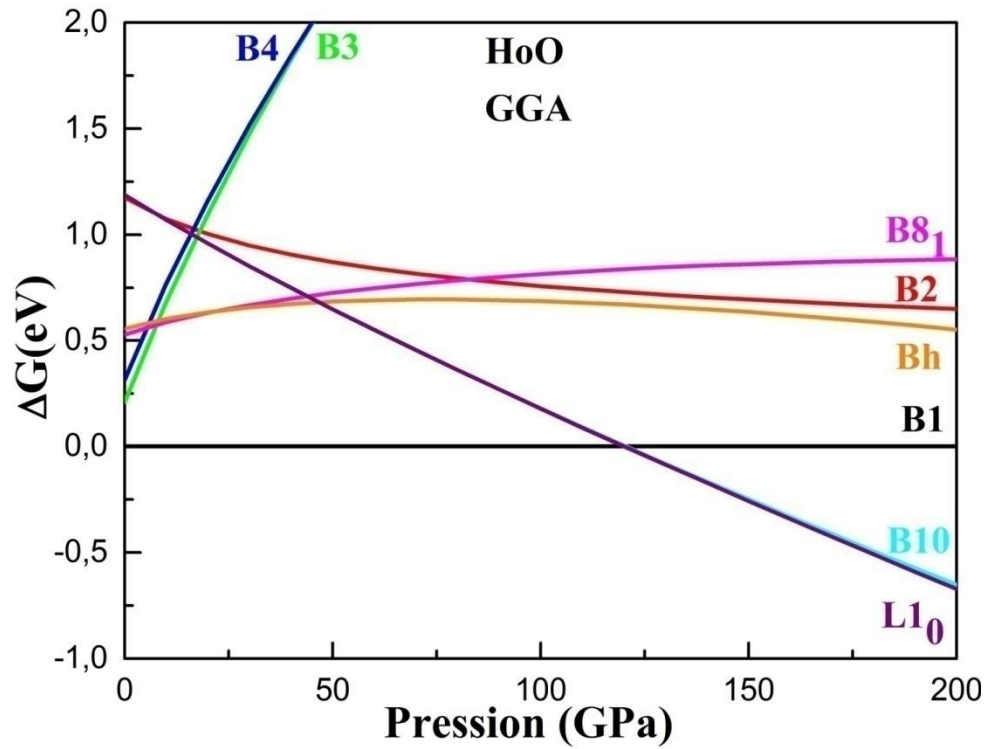


Figure III.11: Variation de l'enthalpie ou de l'énergie de Gibbs en fonction de pression pour les différentes phases de *HoO* non magnétique

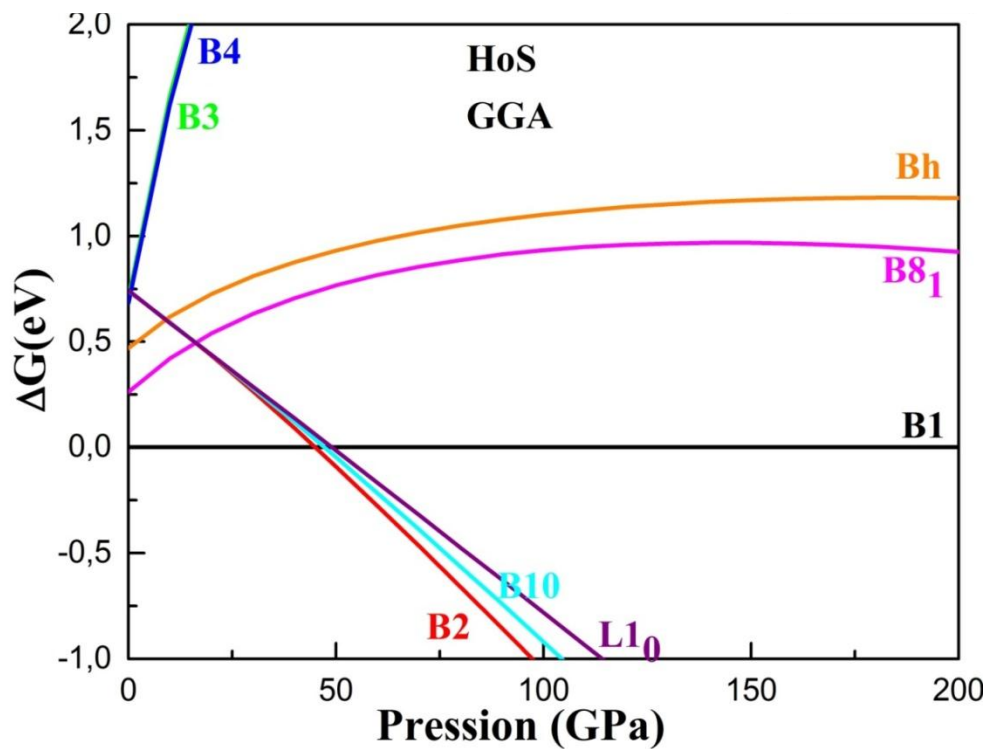


Figure III.12: Variation de l'enthalpie ou de l'énergie de Gibbs en fonction de la pression pour les différentes phases de *HoS* non magnétique

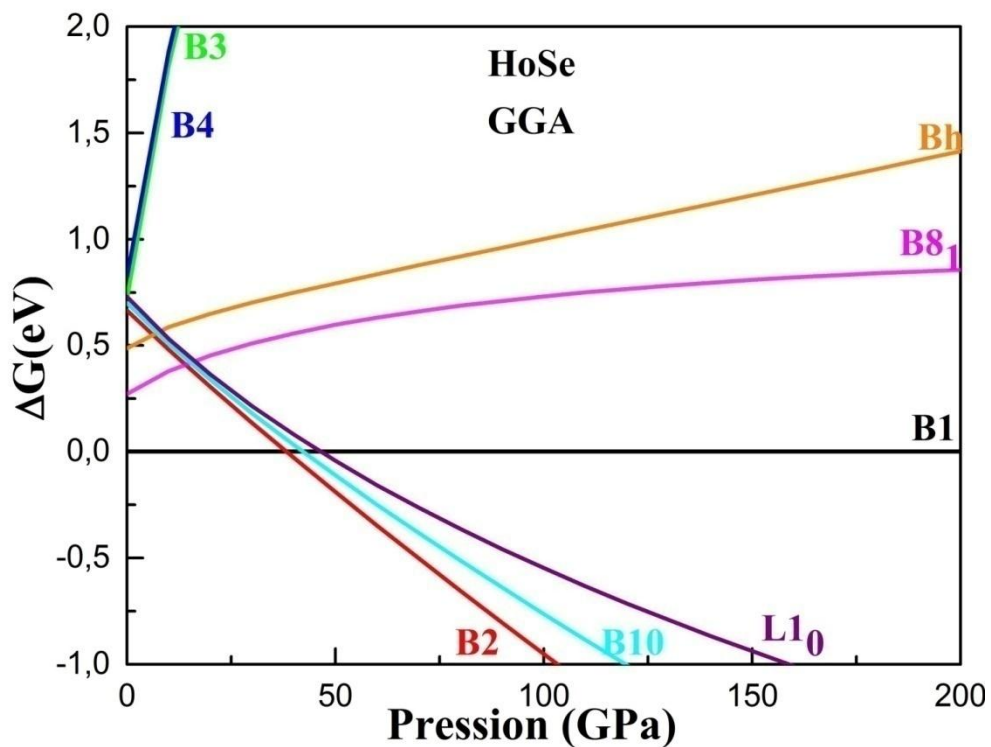


Figure III.13: Variation de l'enthalpie ou de l'énergie de Gibbs en fonction de la pression pour les différentes phases de *HoSe* non magnétique

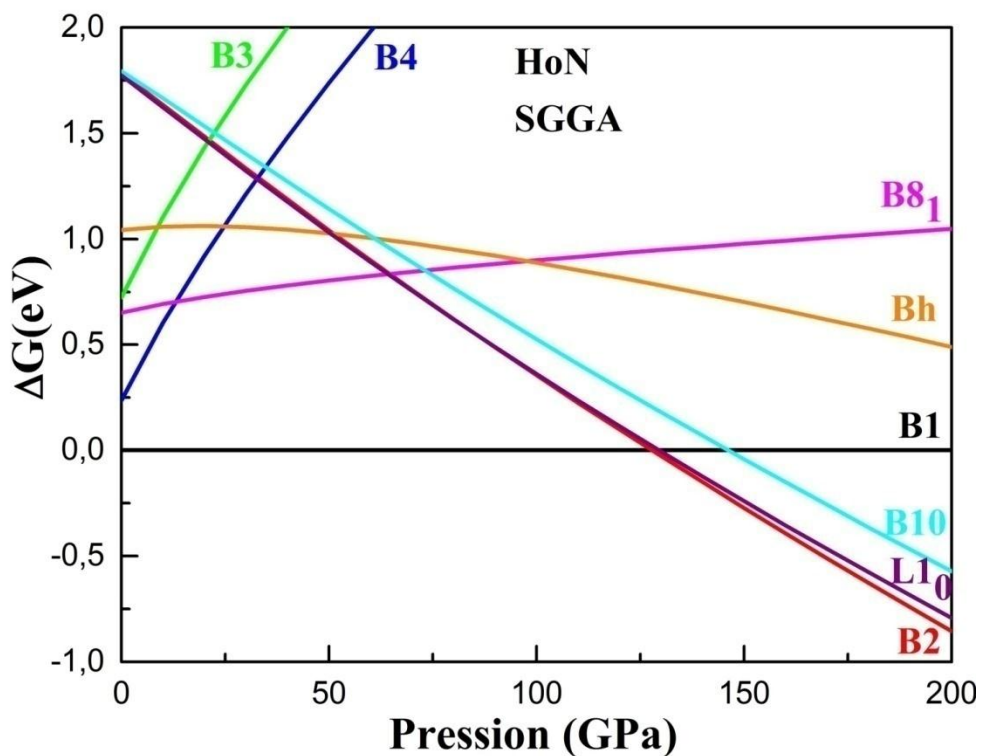


Figure III.14: Variation de l'enthalpie ou de l'énergie de Gibbs en fonction de la pression pour les différentes phases de *HoN* magnétique

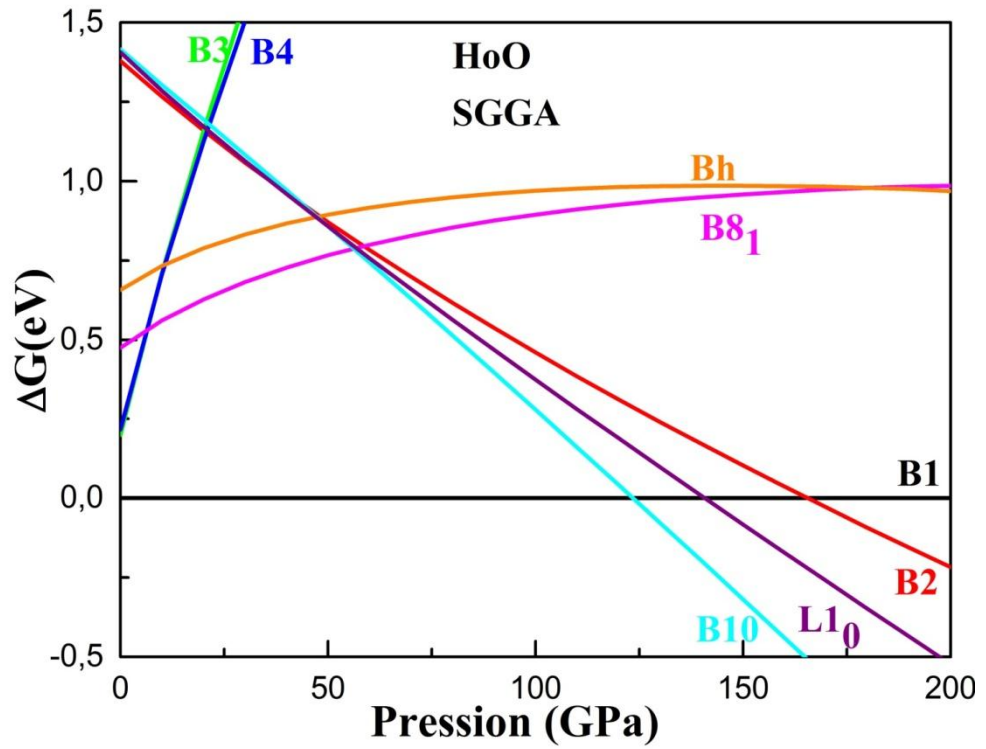


Figure III.15: Variation de l'enthalpie ou de l'énergie de Gibbs en fonction de la pression pour les différentes phases de *HoO* magnétique.

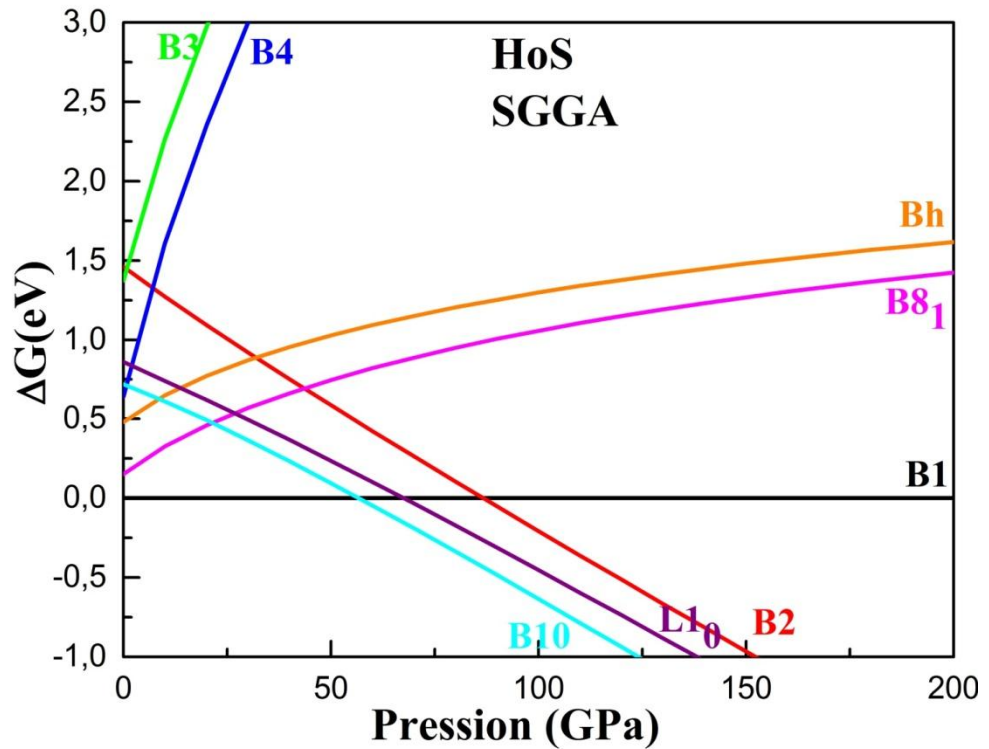


Figure III.16: Variation de l'enthalpie ou de l'énergie de Gibbs en fonction de la pression pour les différentes phases de *HoS* magnétique.

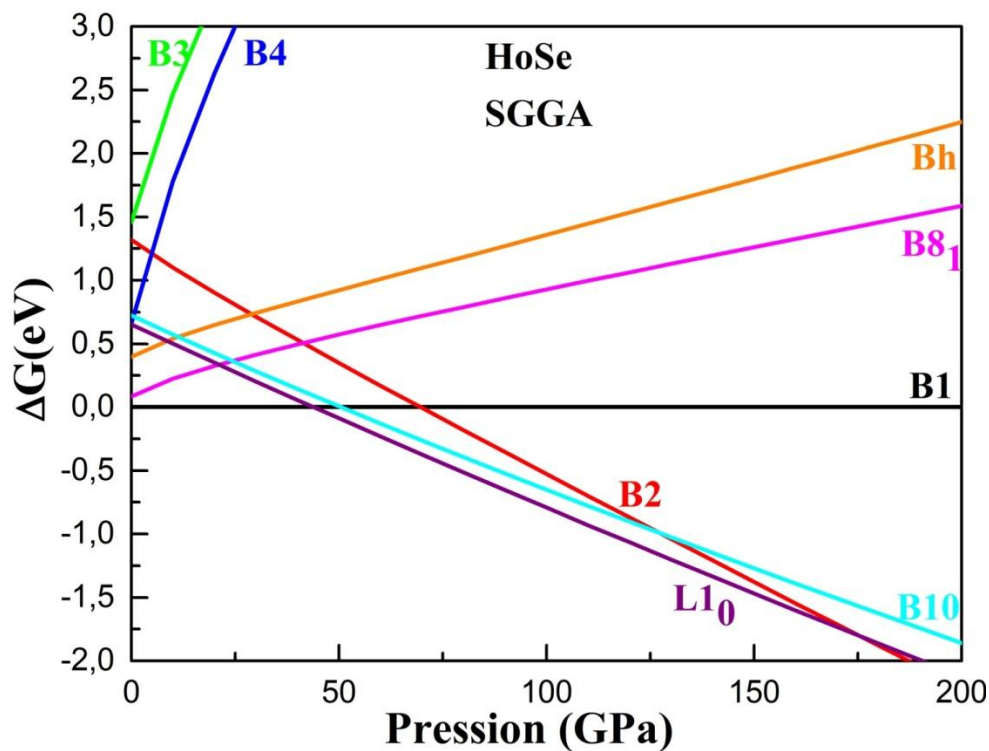


Figure III.17: Variation de l'enthalpie ou de l'énergie de Gibbs en fonction de la pression pour les différentes phases de *HoSe* magnétique.

Tableau III.6: Les pressions de transition (P_t) calculées pour les quatre composés *HoN*, *HoO*, *HoS* et *HoSe* non magnétique.

Matériau non magnétique	Phase	P_t / GPa
<i>HoN</i>	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow L10 ($P4/mmm$)	94.21
	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow B10 ($P4/nmm$)	98.10
	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow B2 ($Pm\bar{3}m$)	101.94
<i>HoO</i>	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow L10 ($P4/mmm$)	119.95
	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow B10 ($P4/nmm$)	120.21
<i>HoS</i>	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow B2 ($Pm\bar{3}m$)	44.82
	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow B10 ($P4/nmm$)	47.13
	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow L10 ($P4/mmm$)	49.22
<i>HoSe</i>	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow B2 ($Pm\bar{3}m$)	37.65
	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow B10 ($P4/nmm$)	41.77
	B1 ($Fm\bar{3}m$) \rightarrow L10 ($P4/mmm$)	46.62

Tableau III.7: Les pressions de transition (P_t) calculées pour les quatre composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$ magnétique.

Matériau magnétique	Phase	P_t / GPa
HoN	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow B2 (Pm\bar{3}m)$	128.19
	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow L1_0 (P4/mmm)$	129.43
	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow B10 (P4/nmm)$	146.42
HoO	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow B10 (P4/nmm)$	123.05
	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow L1_0 (P4/mmm)$	140.50
	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow B2 (Pm\bar{3}m)$	165.45
HoS	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow B10 (P4/nmm)$	56.16
	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow L1_0 (P4/mmm)$	66.72
	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow B2 (Pm\bar{3}m)$	86.76
$HoSe$	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow L1_0 (P4/mmm)$	43.80
	$L1_0 (P4/mmm) \rightarrow B2 (Pm\bar{3}m)$	175.50
	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow B10 (P4/nmm)$	50.52
	$B10 (P4/nmm) \rightarrow B2 (Pm\bar{3}m)$	127.68
	$B1 (Fm\bar{3}m) \rightarrow B2 (Pm\bar{3}m)$	69.26

III.1.6- La stabilité et propriétés magnétique:

III.1.6.1- La stabilité magnétique:

Après la détermination des structures les plus stables pour nos deux composés HoX ($X = N, O, S, Se$), il est nécessaire dans cette partie de notre travail d'étudier et de prédire les configurations non magnétiques et magnétiques favorables pour les quatre composés. Pour cela, nous avons calculés l'énergie totale de toutes les phases NaCl étudiées dans l'état non magnétique et magnétique à travers l'ajustement de l'équation d'état de *Murnaghan* (EOS) de l'énergie totale en fonction du volume [14]. Comme le montre les figures: figure (III.18), figure.(III.19), figure.(III.20) et figure.(III.21) qui représentent les énergies totales obtenues en fonction du volume en effectuant des calculs (GGA) et (SGGA) pour les quatre composés dans la phase la plus stable NaCl.

Les résultats montrent clairement que les configurations magnétiques sont les plus stables pour les quatre composés HoX ($X = N, O, S, Se$).

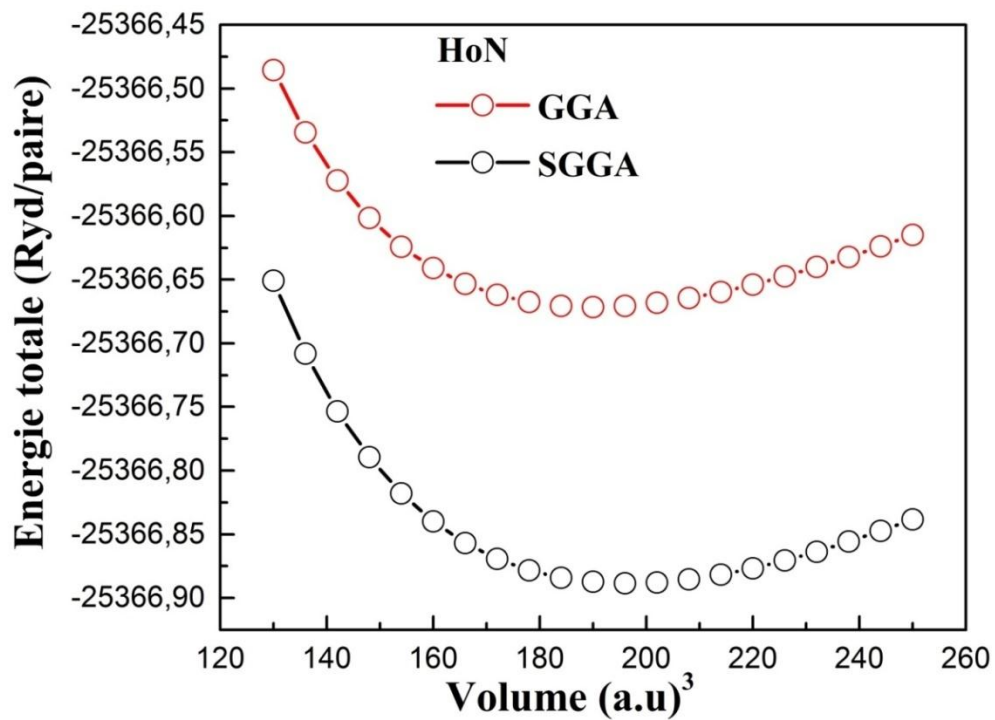


Figure III.18: Stabilité magnétique du composé HoN .

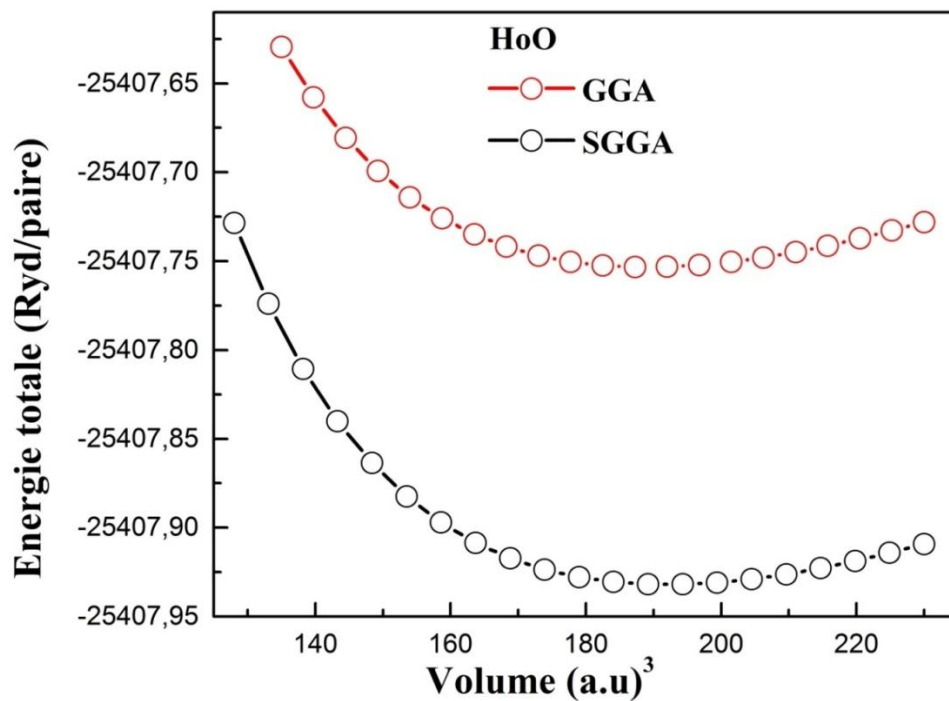


Figure III.19: Stabilité magnétique du composé HoO .

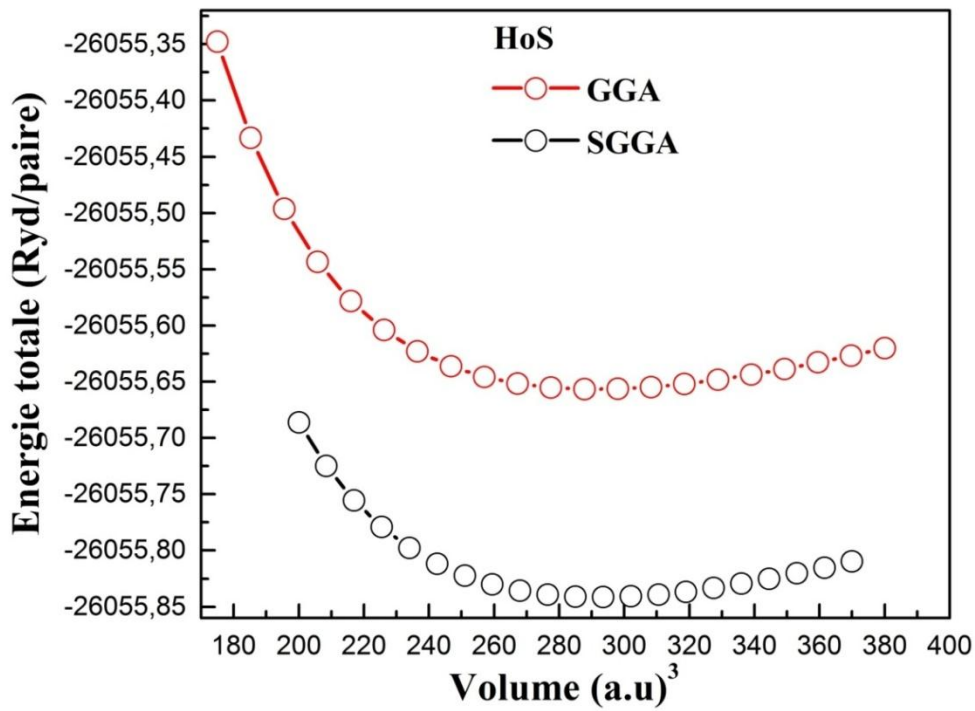


Figure III.20: Stabilité magnétique du composé *HoS*.

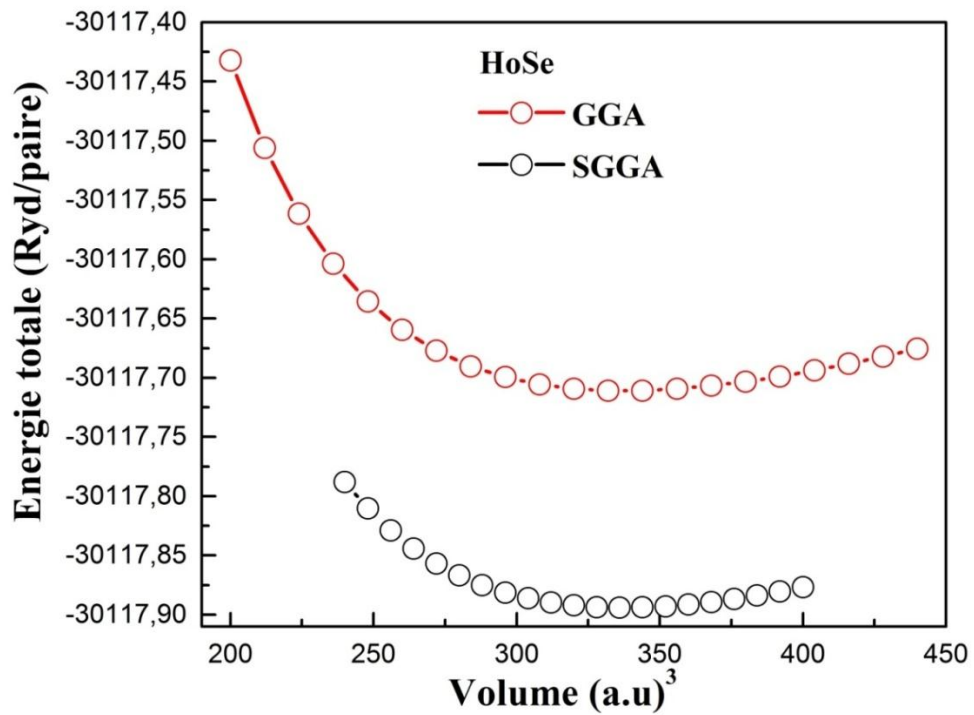


Figure III.21: Stabilité magnétique du composé *HoSe*.

III.1.6.2- L'effet de l'approximation (GGA+U):

III.1.6.2.1- Introduction du paramètre U:

L'approximation de la densité locale (LDA) (Local Density Approximation) permet de d'écrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités en effet les largeurs des bandes d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation (LDA) ne permet pas de d'écrire correctement les propriétés du système, les énergies de cohésion sont souvent surestimées et les volumes à l'équilibre trop faibles

L'approximation du gradient généralise (GGA) (Generalized Gradient Approximation) *Perdew* [27-28] apporte une amélioration par rapport à l'approximation (LDA). Dans de nombreux cas, l'approximation (GGA) permet d'obtenir de meilleurs résultats que la (LDA) pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité. Toutefois, les largeurs de bandes interdites des isolants et des semi-conducteurs restent beaucoup trop faibles. Les systèmes à fortes corrélations (bandes d ou f étroites) sont mal décrits.

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendant de la polarisation de spin, l'approximation de la densité locale avec spin (LSDA) (Local Spin Density Approximation) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec polarisation de spin (SGGA) sont alors utilisées. Pour les états de spin polarisés il existe la fonctionnelle de *Perdew* et al [29] celle de *Von Barth* et *Hedin* [30] et d'autres.

Pour les systèmes à orbitales appliquées à la $4f$ ainsi que les états $5d$ des terres rares fortement localisées, l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) mènent à une description souvent inexacte.

Pour réduire les inexactitudes dans la description de tel système, une autre approche qui s'appelle l'approximation DFT+ U est utilisée. Elle est désignée sous le nom de méthode DFT+ U , elle regroupe la méthode DFT, (LSDA): (approximation de densité de spin locale avec des corrections *Hubbard-U*) ou SGGA: (approximation du gradient généralisé avec spin avec des corrections *Hubbard-U*). La définition du paramètre U a été discutée par *Anisimov* et al [31], *Liechtenstein* et al [32]; *Dudarev* et al [33-34].

L'addition du potentiel Hubbard (U) améliore l'auto-interaction en utilisant des paramètres qui dépendent du système et qui sont fondées sur des données expérimentales. Cette méthode est approximative et elle est utilisée dans une variété de façons inéquivalentes

par différents chercheurs, mais les différentes versions tentent d'appliquer les mêmes corrections physiques en ajoutant un terme de *Hubbard* [35] à l'énergie DFT. Ce terme a pour expression:

$$E^{DFT+U} - E^{DFT} = \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} T_r (\rho^{\sigma} - \rho^{\sigma} \rho^{\sigma}) \quad \text{III.9}$$

Avec $U-J$ (parfois appelé U_{eff}) est une constante empirique, U étant le potentiel de Coulomb, J l'interactions d'échange et ρ^{σ} est la matrice de densité d'un seul électron du métal qui possède les états d ou f du spin σ .

Dans l'hamiltonien de *Hubbard* la taille des matrices hamiltoniennes est très importante [36] vu le grand nombre de configurations qu'il traite. Cela rend nécessaire de faire d'autres approximations en ne prenant en considération que les configurations électroniques les plus importantes.

$U_{eff} = U-J$ l'interaction de coulomb effective peut être estimé par des calculs de DFT, où certains électrons de valence sont traités comme des électrons de cœur pour séparer n'importe quelle hybridation avec d'autres électrons [37]. Les paramètres U sont des paramètres réglables, ils sont calculés en prenant en considération l'addition et le déplacement des électrons à l'échelle atomique et en observons le changement de toute l'énergie calculée afin d'estimer U_{eff} , Les paramètres U et J ont été déterminés à partir de calculs atomiques complétés par photoémission expérimentale et les données de photoémission inverse et les données d'absorption optique.

Nous avons utilisé une version de DFT+ U simple proposée par *Anisimov* et *Gunnarsson* [38] et implanté dans le code *WIEN2k* [1].

III.1.6.2.2- Effet du potentiel Hubbard:

Les terres rares, avec des numéros atomiques de 57 (La) à 71 (Lu), comprennent les éléments à travers lesquels les orbitales $4f$ sont partiellement remplis. Ils ont des configurations atomiques $[Xe] 6s^2 4f^n$, avec n variant de 1 pour Ce (pour La) à 14 pour Lu, et certains de la série ont un électron $5d$ supplémentaire (La, Ce, Gd, Lu). La couche $4f$ qui est la seule couche incomplète. Les couches $5s$ et $5p$ sont complètes, constituent une sorte d'écran qui limite l'influence du champ électrique externe. Ces ions présentent la propriété de pouvoir absorber un rayonnement électromagnétique, grâce au niveau énergétique $4f$ qui peut acquérir des électrons [39-40]. L'approximation (LSDA) et (SGGA) sont incapable de décrire ces matériaux fortement corrélés et de tenir compte des corrélations dans la bande $4f$.

De nombreux travaux expérimentaux ont prouvé qu'il fallait partir au-delà de l'application de la (LSDA) ou (SGGA) pour trouver des résultats de simulation fiable et comparable à ceux de l'expérimentation et de pouvoir prédire de nouveaux résultats. En effet le composé CeO_2 , a été synthétisé avec succès, l'état électronique a été déterminé sur la base de mesures spectroscopiques [41-44], les pressions de transition le module de compressibilité [45-48] ont tous été définis expérimentalement. Les calculs de DFT effectués en utilisant les approximations LSDA et la SGGA pour étudier les structures géométriques et électroniques notamment sur le composé CeO_2 , ont été formelles de l'insuffisance de ces approximations pour aboutir à des résultats comparables aux résultats expérimentaux [49-56]. et c'est la méthode (LSDA + U) et (SGGA+ U) [57-58] qui ont pu donner une bonne description des structures de bande de ce matériau fortement corrélé [59-62]. D'autre part l'approximation (LDA) et celle de la (GGA), ne pouvait pas reproduire le caractère isolant du dioxyde d'uranium UO_2 , ainsi que son état antiferromagnétique [63-66], et c'est seulement avec le développement de l'approximation DFT + U [67] que le caractère isolant de UO_2 pourrait être qualifié [68-73].

Dans cette partie de travail nous allons découvrir des particularités sur ces matériaux sous l'influence des corrélations entre électrons f puis nous verrons comment un traitement de celles-ci par la méthode (SGGA+ U) permet d'améliorer très nettement les résultats obtenus avec l'approximation du gradient généralisé avec spin polarisation. Les figures (III.22), (III.23), (III.24) et (III.25) donnent la variation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation (SGGA) et (SGGA+ U).

Les valeurs obtenues du paramètre U des quatre composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$ par la méthode FP-LAPW sont fixés à la valeur $U_{\text{eff}} = 8.327$ eV et cela d'après les travaux effectués par Larson et al [74].

Cette amélioration est évidemment liée à celle du volume. A partir des résultats obtenus avec l'approximation (SGGA+ U), on remarque qu'on obtient une nette amélioration sur les valeurs des volumes qui se rapprochent mieux des résultats expérimentaux. Le potentiel Hubbard a permis de négliger l'hybridation interatomique et le recouvrement des orbitales $4f$ et les résultats obtenus ont bien réaffirmé les valeurs expérimentales. En effet le potentiel d'Hubbard a empêché la participation des électrons $4f$ à la liaison: les états $4f$ sont repoussés du niveau de Fermi vers des énergies plus basses ou/et hautes. Donc la (SGGA+ U) présente des meilleurs résultats en comparant avec les données expérimentales.

Les moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels mesurés en magnéton Bohr (μ_B) pour chaque atome des quatre composés à base d'Holmium terre rare lourde dans la

phase cubiques NaCl dans l'état magnétique et cela en utilisant les deux approximations (SGGA) et (SGGA+ U), sont donnés sur le tableau III.9.

Les résultats obtenus pour le composé HoN se rapproche nettement de la valeur expérimentale [75] pour ce composé et qui est une valeur entière de l'ordre de $4 \mu_B$. Ces résultats confirment le comportement ferromagnétique demi-métallique de notre composé HoN dans la phase NaCl dans les conditions ambiantes.

Pour les trois autres composés HoO , HoS et $HoSe$, on remarque que la présence du potentiel Hubbard fait augmenté la valeur du moment magnétique total, les valeurs obtenues du moment magnétique totale, nos composés ont un comportement ferromagnétique métallique dans les conditions ambiantes de la température et de la pression dans la phase NaCl. On constate aussi que pour les quatre composés le moment magnétique au niveau de l'atome Ho est nettement plus élevé que celui des atomes X ($X= N, O, S, Se$) ainsi que celui de la région interstitielle qui restent trop faible. En effet ces résultats montrent que le moment magnétique total pour chacun des quatre composés est dû à une forte contribution des atomes Ho par contre la contribution des atomes X ($X= N, O, S, Se$) est faible. Il est important de souligner qu'à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale ou théorique des moments magnétiques pour ces composés HoO , HoS et $HoSe$ pour les faire comparer à nos résultats.

Comme nous l'avons expliqué les valeurs simulées sont bien meilleure avec un traitement localisé des électrons f et pour $U_{eff} = 8.327$ eV, nous trouvons pour le composé HoN un volume d'équilibre de $116,1129 \text{ \AA}^3$ en bon accord avec la valeur expérimentale de $115,7291 \text{ \AA}^3$. De plus nous trouvons une bonne valeur du module de compressibilité de 139.6341 GPa à comparer avec la valeur expérimentale de 138 GPa en (SGGA).

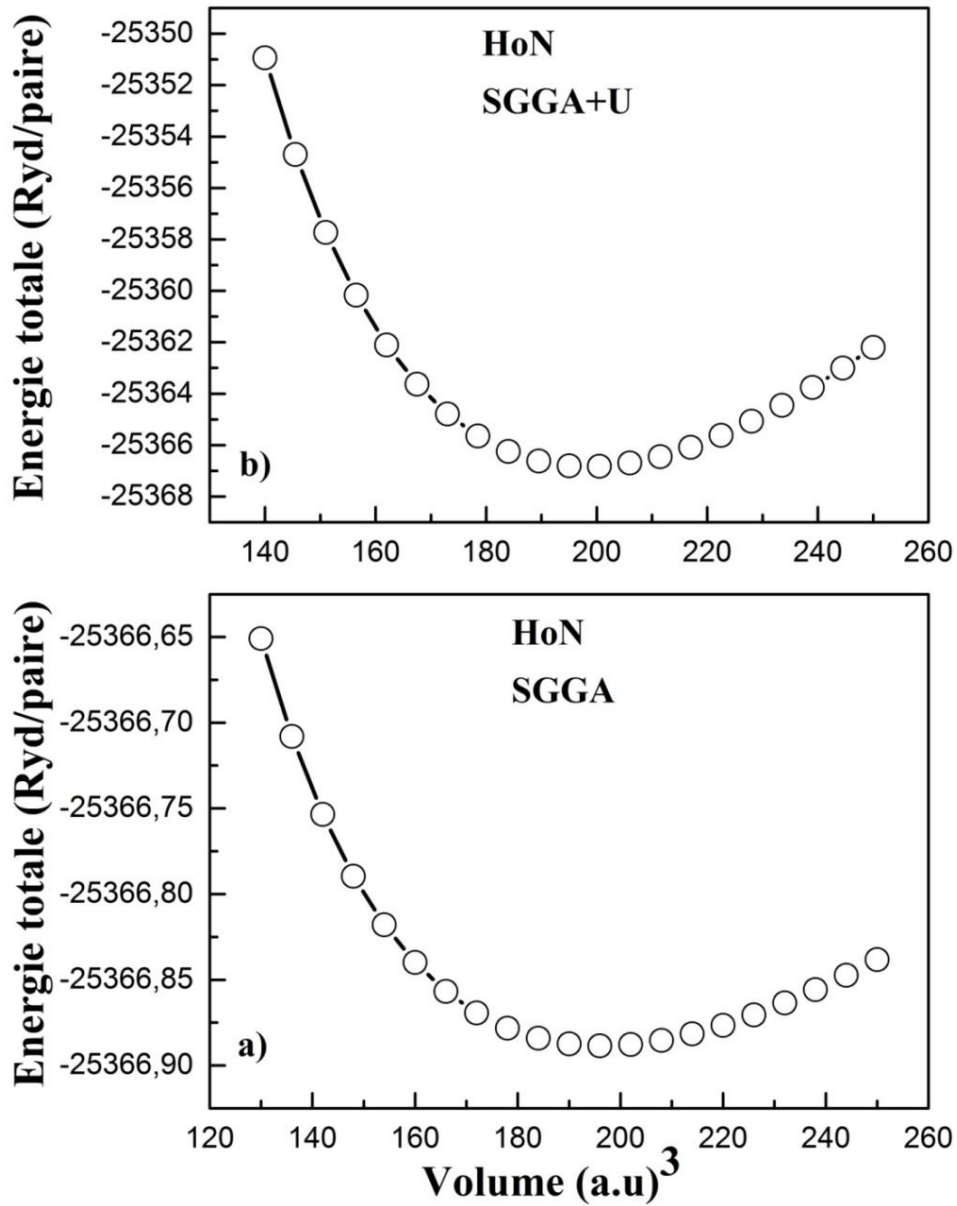


Figure III.22: La variation d'énergie totale en fonction du volume du composé *HoN* magnétique en utilisant SGGA et SGGA+*U*

Pour l'oxyde d'Holmium *HoO* les volumes d'équilibre obtenus en utilisant un calcul (SGGA+*U*), le paramètre de maille est 5.1013 Å, le volume est 132,7555 Å³. et le module de compressibilité avec l'approximation (SGGA+ *U*) est 115.6974 GPa pour *HoO*.

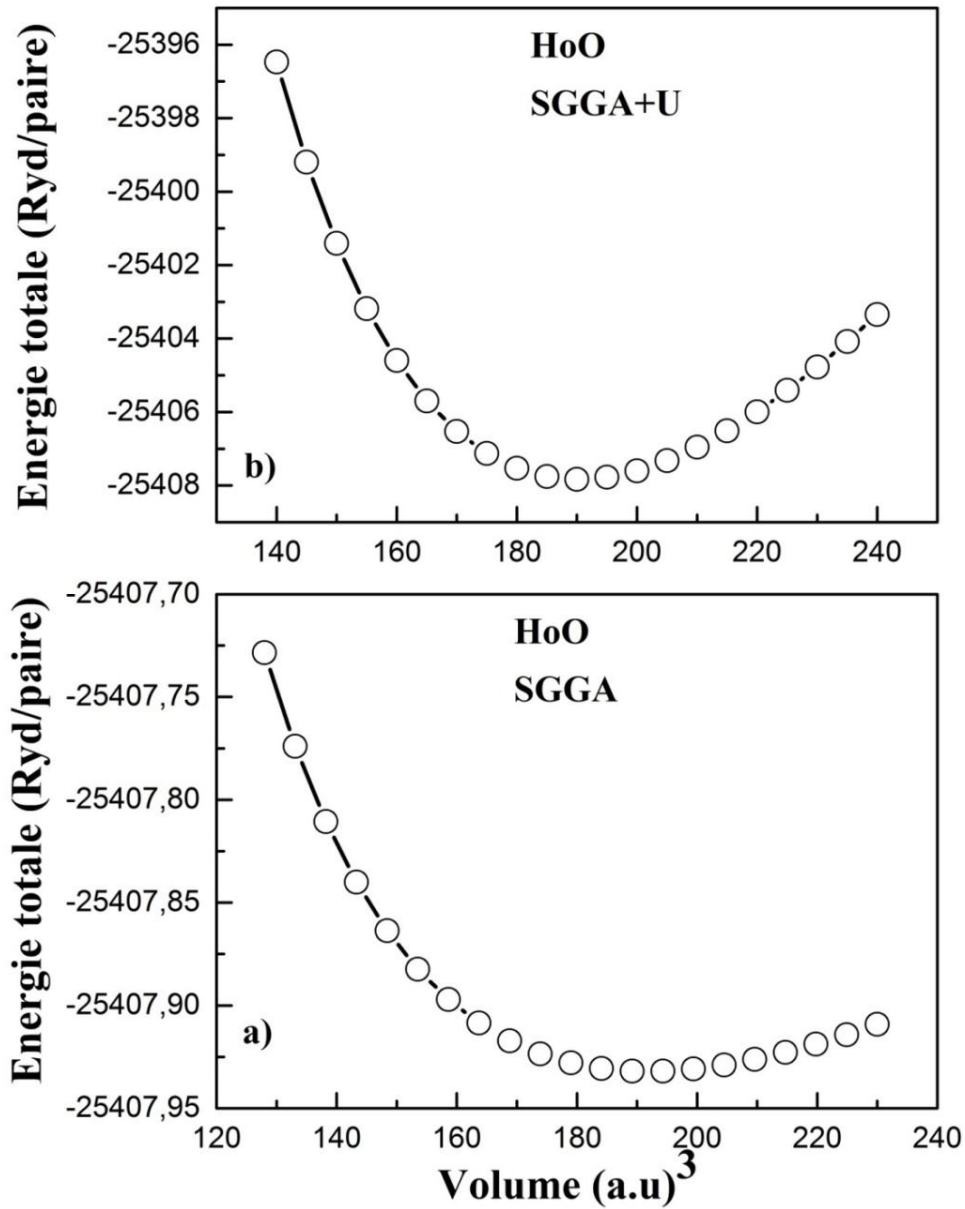


Figure III.23: La variation d'énergie totale en fonction du volume du composé *HoO* magnétique en utilisant SGGA et SGGA+U

Pour le sulfure d'Holmium *HoS* le paramètre de maille est égal à 5.4754 Å, le volume d'équilibre obtenus en utilisant un calcul (SGGA+U) est 164,1546 Å³, ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le module de compressibilité avec l'approximation SGGA+ U est égal à 61.8348 GPa pour *HoS* .

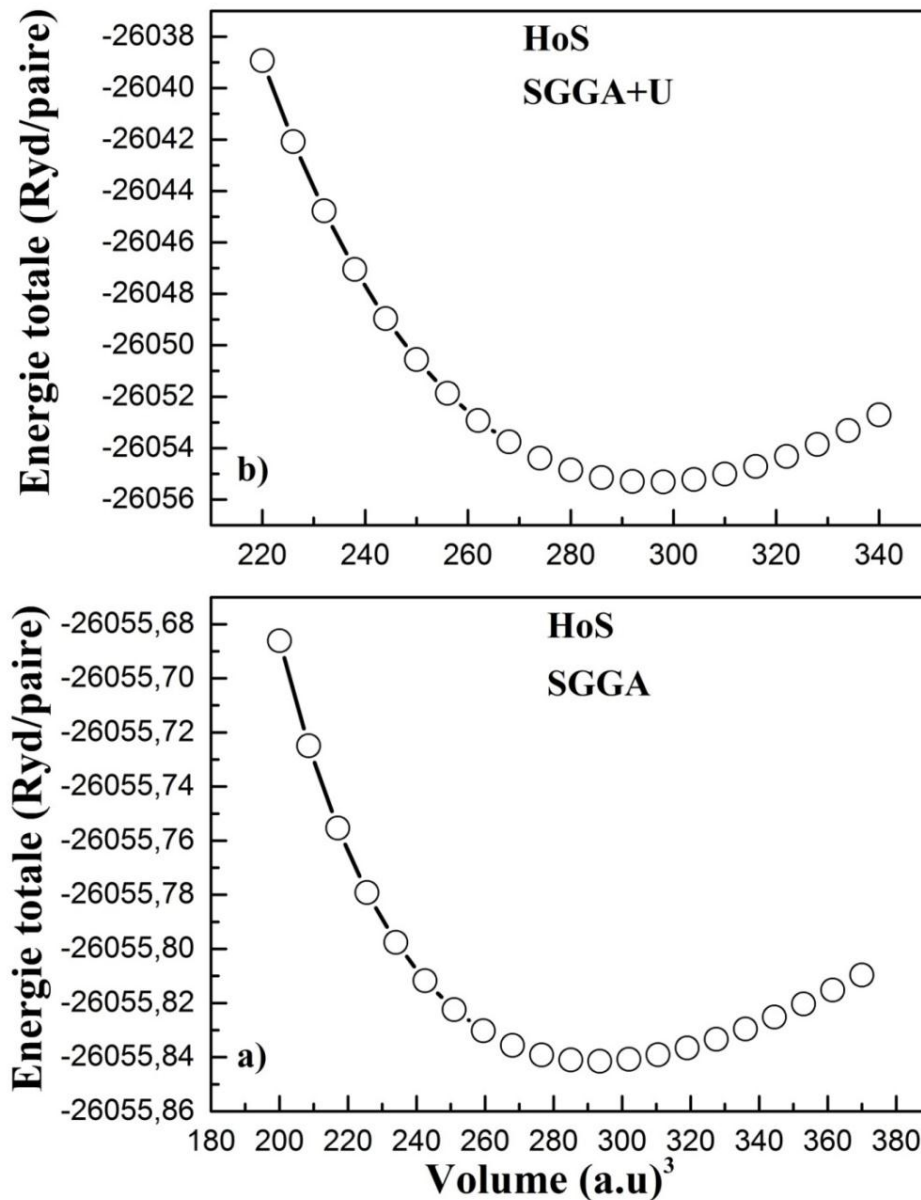


Figure III.24: La variation d'énergie totale en fonction du volume du composé *HoS* magnétique en utilisant (SGGA) et (SGGA+*U*)

Pour le sélénure d'Holmium *HoSe* le paramètre de maille est égal à 5.7314 Å, le volume d'équilibre obtenu en utilisant un calcul (SGGA+*U*) sont respectivement 188,2704 Å³, ces valeurs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Le module de compressibilité avec l'approximation (SGGA+ *U*) est de 49.9268 GPa pour *HoSe*. En l'absence de valeurs expérimentales ces résultats seront des prédictions pour le futur.

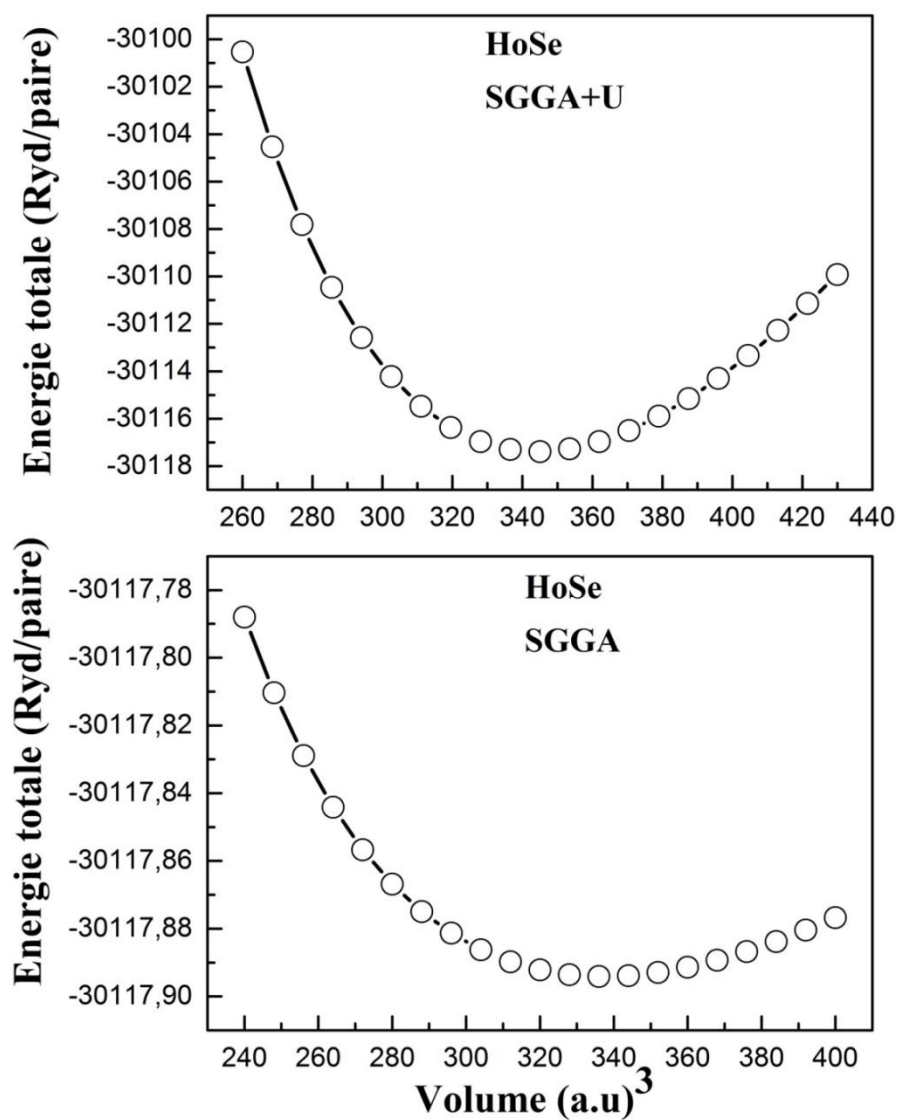


Figure III.25: La variation d'énergie totale en fonction du volume du composé *HoSe* magnétique en utilisant (SGGA) et (SGGA+U)

Tableau III.8: Les volumes, les paramètres du réseau a , b et c , les modules de compressibilité B , leurs premières dérivées des composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$, magnétique dans la structure NaCl, calculés par la (SGGA) et la (SGGA+ U) comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

Composé	Référence	E_{xc}	a (Å)	$V(\text{Å}^3)$	B (GPa)	B'
HoN	Notre calcul	SGGA	4.8824	116,3858	148.75	4.3700
		SGGA+ U	4.8785	116,1129	139.6341	3.9999
	Calculs.exp		4.874 ^a	115,731 ^a	138 ^b	
HoO	Notre calcul	SGGA	5.1448	136,1775	122.86	4.4200
		SGGA+ U	5.1013	132,7555	115.6974	4.4253
	Calculs.exp	-	-	-	-	-
HoS	Notre calcul	SGGA	5.4761	164,2154	64.44	3.9800
		SGGA+ U	5.4754	164,1546	61.8348	4.3015
	Calculs.exp		5.465 ^c	163,2189 ^c		
$HoSe$	Notre calcul	SGGA	5.7474	189,8516	58.69	3.8100
		SGGA+ U	5.7314	188,2704	49.9268	4.4115
	Calculs.exp		5.687 ^{dc}	183,9287 ^d		

^a ref: [15], ^b ref: [19], ^c ref: [22], ^d ref: [25].

Nous avons trouvé en utilisant l'approximation (SGGA) le moment total le plus élevé, est celui du composé HoN et dont la valeur est estimé à 4.00196 μ_B , avec l'approximation (SGGA+ U) cette valeur pour ce composé reste la moins élevé et est égale à 3.99994 μ_B .

Tableau III.9 : Moment magnétique total, partiel et interstitiel des composés HoX ($X = N, O, S, Se$) en (μ_B) dans la phase NaCl à l'état magnétique en utilisant les deux approximations (SGGA) et (SGGA+ U).

composé	Référence	E_{xc}	μ (tot)	μ (RE)	μ (X)	μ (int)
HoN	Notre calcul	SGGA	4.00016	3.89860	0.03836	0.06500
		SGGA+ U	3.99994	4.00817	-0.04300	0.03468
	Autres calculs	-	4.00 ^a	3.91 ^a	0.08 ^a	-
HoO		SGGA	3.32126	3.43819	0.01028	-0.12721
		SGGA+ U	4.00801	3.98977	-0.01680	0.03504
	Autres calculs	-	-	-	-	-
HoS		SGGA	3.37042	3.46738	-0.01768	-0.07928
		SGGA+ U	4.04140	4.01347	-0.01868	0.04661
	Autres calculs	-	-	-	-	-
$HoSe$		SGGA	3.30398	3.39621	-0.00798	-0.08426
		SGGA+ U	4.06722	4.03498	-0.01569	0.04792
	Autres calculs	-	-	-	-	-

^[a] ref: [75].

III.2- Les propriétés élastiques:

III.2.1- Les constantes élastiques :

Les propriétés élastiques définissent les propriétés du matériau qui subit une légère déformation quand il est soumis à des contraintes externes, puis récupère et revient à sa forme d'origine après la fin de la déformation. Les propriétés élastiques des solides sont étroitement liées à de nombreuses propriétés à l'état solide fondamentaux, tels que l'équation d'état (EOS), la dilatation thermique de la chaleur spécifique, la température de *Debye*, paramètre *Gruneisen*, point de fusion et beaucoup d'autres.

Des constantes élastiques, on peut obtenir des informations précieuses sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacentes, le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurelle et qui relie d'une façon linéaire des contraintes à celui des déformations où l'on puisse appliquer la loi de *Hooke*.

Afin d'étudier les propriétés mécaniques des composés étudiés *HoN*, *HoO*, *HoS* et *HoSe*. Nous avons calculé les constantes élastiques dans conditions normales et à la pression hydrostatique en utilisant la méthode développée récemment par *Thomas Charpin* et intégré dans le package de *WIEN2k* [1]

Les constantes élastiques C_{ij} sont obtenues par le calcul de l'énergie totale en fonction de la conservation des déformations par la méthode *Mehl* [76-77], Les modules élastiques exigent la connaissance de la dérivée de l'énergie en fonction de la déformation réseau. Dans le cas d'un système cubique, il n'y a que trois constantes élastiques indépendantes, à savoir, C_{11} , C_{12} et C_{44} . Un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer les trois constantes [78], ce qui signifie que trois types de déformation doivent être appliqués aux cristaux de départ.

la première équation consiste à calculer le module de compressibilité B , qui est liée à des constantes élastiques par la formule suivante [77]:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{III.10}$$

La seconde consiste à choisir cette contrainte de sorte que le volume de la cellule unitaire soit conservé. Ainsi pour le calcul de C_{11} - C_{12} on applique un tenseur de déformation orthorhombique à volume constant que nous avons utilisé ce tenseur et qui est donné par l'expression:

$$\vec{\delta} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad \text{III.11}$$

En appliquant cette contrainte, cela implique un changement de l'énergie totale à partir de sa valeur sans contrainte $E(0)$ ainsi pour l'énergie avec déformation [79]. On a :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V \delta^2 + O[\delta^4]. \quad \text{III.12}$$

Où V est le volume élémentaire non déformé et $E(0)$ est l'énergie du cristal sans contraintes de la cellule unitaire.

Pour calculer le module d'élasticité C_{44} , nous avons utilisé le tenseur monoclinique de conservation de contrainte:

$$\vec{\delta} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2\delta & 0 \\ 1/2\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix}. \quad \text{III.13}$$

Les changements affectent l'énergie qui est donnée par la formule:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 1/2C_{44}V\delta^2 + O[\delta^4]. \quad \text{III.14}$$

En combinant les équations (III.9) et (III.11) on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement des équations (III.11) et (III.13).

A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques). Le tableau (III.9) regroupe certaines d'entre elles.

Le module de cisaillement G , module d'*Young* E et le coefficient de *Poisson* σ sont souvent mesurés pour les matériaux polycristallins, sont calculées en fonction des constantes élastiques C_{ij} calculés en utilisant les relations

Le facteur d'anisotropie *Zener* A est une mesure du degré d'anisotropie à l'état solide. Il prend la valeur de 1 pour un matériau complètement isotrope. Pour des valeurs plus petites ou plus grande que l'unité, il est une mesure du degré d'anisotropie. Le facteur d'anisotropie de *Zener* (A) est calculé à partir des valeurs actuelles calculées des constantes élastiques, il est défini en utilisant la relation [80] suivante

$$A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{III.15}$$

Le module de cisaillement ou module de glissement G est la constante qui relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau élastique isotrope [81], G est défini comme le rapport de la contrainte de cisaillement à la déformation de cisaillement, il est définie en utilisant la relation suivante:

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad \text{III.16}$$

Où G_V est le module de *Voigt* de cisaillement [82] correspondant aux la limites supérieures des valeurs de G , et G_R est le module de cisaillement de *Reuss* [83], pour les cristaux cubiques correspondant aux valeurs limite inférieure de G , G_V et G_R sont exprimés par :

$$G_V = \frac{(C_{11} - C_{12} + 2 C_{44})}{4} \quad \text{III.17}$$

$$G_R = 5[(C_{11} - C_{12})C_{44}]/[4 C_{44} + 3 (C_{11} - C_{12})] \quad \text{III.18}$$

Le coefficient de *Poisson* σ [84], décrit le rapport entre la contraction latérale et l'allongement longitudinal quand un matériau est étiré élastiquement par traction uniaxiale. Il est définie en utilisant la relation suivante:

$$\sigma = \frac{3B - E}{6B} \quad \text{III.19}$$

Le module d'Young E [85], ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope. Il est défini en utilisant la relation suivante:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{III.20}$$

On présente sur les figures (III.26, III.27, III.28 et III.29) l'évolution de l'énergie totale en fonction du carrée de la contrainte appliquée à *HoN*, *HoO*, *HoS* et *HoSe* tétragonale et orthorhombique. Nous notons que la variation a une forme linéaire en fonction de la contrainte appliquée. Les pentes mesurées se trouvent égale à 3.29 Ry pour tetra et 0.49 Ry pour orthorhombique concernant le composé *HoN*, pour *HoO* tetra (3.14 Ry), orthorhombique(0.46 Ry), pour *HoS* tetra (3.51Ry), orthorhombique (0.22 Ry), et pour *HoSe* tetra (3.29 Ry) , orthorhombique (0.19 Ry). Les valeurs mesurées des constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , module d'Young E , le coefficient de Poisson (σ) et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B / G sont résumés dans le tableau (III.10).

Tableau III.10: Constants élastiques, C_{11} , C_{12} , C_{44} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de Young E , e module de cisaillement G (GPa), coefficient de Poisson (σ), le paramètre anisotrope A et le rapport B / G pour HoN , HoO , HoS et $HoSe$.

Material	Reference	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{11}-C_{12}$	B	G	E	A	σ	B/G
HoN	SGGA	313.9	67.76	73.78	246.14	149.8	93.5	232.2	0.60	0.24	1.60
	Theoretical	399 ^a , 270 ^b	7 ^a , 71 ^b	191 ^a , 70 ^b						0.018 ^a , 0.38 ^b	
HoO	SGGA	255.36	54.12	59.18	201.24	121.2	75.76	188.1	0.59	0.24	1.59
HoS	SGGA	196.5	10.37	23.16	186.13	72.4	51.12	124.14	0.25	0.21	1.42
HoSe	SGGA	159.2	7.57	17.34	151.53	58.1	40.7	98.98	0.23	0.21	1.42

^aExp Ref [15], ^bInter-ionic potential theory Ref [19].

Dans nos calculs, on ne considère que de faibles déformations du réseau afin de rester dans le domaine élastique du cristal. Pour étudier la stabilité des composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$, dans la structure de B1, on a calculé les constantes élastiques du réseau à l'équilibre et on a comparé les résultats obtenus avec les critères de stabilité à l'aide des relations [86-87] suivantes :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, B > 0. \quad \text{III.21}$$

Nous avons constaté que dans la phase de B1, ces critères sont remplis, ce qui indique que dans cette phase, nos composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$ sont élastiquement stable.

Nos constantes élastiques obtenues énumérées dans le tableau (III.10), de plus que nos matériaux obéissent à ces conditions de stabilité, y compris le fait que, C_{12} doit être inférieure à C_{11} . En outre, nos constantes élastiques calculées respectent également les conditions de stabilité cubes, ce qui signifie que: $C_{12} < B < C_{11}$.

Sur le tableau (III.10), nous pouvons voir que la valeur de B (module de compressibilité), calculée à partir des constantes élastiques à presque la même valeur que celle obtenue à partir des points de lissage E_{tot} (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS). Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques des composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$ ferromagnétiques.

Les valeurs calculées de A , qui figurent sur le tableau (III.10) sont inférieures à 1 indiquent que les composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$ ferromagnétiques présentent un comportement anisotrope. Les facteurs d'anisotropie calculés sont donnés dans le tableau (III.10) sont inférieures à 1 dans les conditions ambiantes de température et de pression. On peut voir dans le tableau (III.10) que HoN (0,6), HoO (0,59), HoS (0,25) et $HoSe$ (0,23), nous avons conclu que nos composés sont élastiquement anisotropes.

Le module de cisaillement (G) pour HoN , il a la valeur la plus grande : en effet on trouve (93,5 GPa.) Pour HoN , (75,76 GPa.), pour HoO (51,2 GPa.), pour HoS et (40,7 GPa.) pour le $HoSe$. Les valeurs du module de cisaillement diminuent allant de N vers Se c'est-à-dire avec l'augmentation du nombre atomique des atomes $N \rightarrow O \rightarrow S \rightarrow Se$. Les valeurs de G sont répertoriées dans le tableau (III.10).

Le module de Young E est utilisé pour analyser la rigidité du solide, plus la valeur est élevée plus le matériau est rigide. Dans notre calcul la valeur du module de Young pour le composé HoN (232,2) est plus élevée que celle de HoO (188,1) puis HoS (124,14) et vers la fin celle de $HoSe$ (98,98). Nous concluons que HoN est le matériau le plus rigide parmi nos composés. Les valeurs du module de Young sont mentionnées sur le tableau (III.10).

Pour les forces centrales dans les solides la limite inférieure et la limite supérieure du coefficient de Poisson σ sont données 0,25 et 0,5 [88]. Les valeurs obtenues pour nos composés varient entre 0,21 et 0,24 à 0 GPa, pour HoN (0,24), HoO (0,24), HoS (0,21) et le $HoSe$ (0,21), nous avons conclu que les forces interatomiques dans ces composés sont des forces non centrales, les valeurs sont indiquées sur le tableau (III.10). Le coefficient de Poisson du nitrure d'holmium HoN et d'oxyde d'holmium HoO est supérieur à celui de $HoSe$ et HoS et flexible, ce qui indique que dans les solides la liaison HoN est plus directionnelle dans la nature.

Dans notre cas, la valeur du coefficient de Poisson est de 0,25, ce qui suggère une forte contribution ionique intra-atomique de liaison pour ce composé. Selon la formule empirique de Pugh [89], qui stipule que la valeur critique du rapport B/G séparant le comportement ductile et fragile des matériaux est inférieure à 1,75, c'est-à-dire, si $B/G > 1,75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau à un comportement fragile, nos composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$ sont classés comme matériaux fragiles.

III.2.2- La température de Debye:

Une fois que nous avons calculé le module de *Young* E, le module compressibilité B et le module de cisaillement G, nous pouvons obtenir la température de *Debye* θ_D . qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion .à basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibration acoustiques. Par conséquent, à basse température la température de *Debye* calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir de la mesure spécifique. Une des méthodes standard pour calculer la température de *Debye* θ_D à travers les constantes élastiques, est le lien qui existe entre la vitesse de sa moyenne v_m et θ_D obtenu à partir de la relation suivante [90]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{-1/3} v_m \quad \text{III.22}$$

Avec $\hbar = h/2\pi$ est la constante de *Plank* k_B est la constante de Boltzmann, N_A le nombre d'Avogadro, M la masse molaire ρ la densité. La vitesse de son moyenne v_m [91].

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{III.23}$$

Où v_l et v_t sont les vitesses de propagation de son longitudinale et transversale obtenues en utilisant le module de cisaillement [92] G à partir de l'équation de *Navier*:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{III.24}$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{III.25}$$

Les résultats de nos calculs sont indiqués dans le tableau (III.11) Il est à noter qu'il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques dans la littérature pour la comparaison de nos résultats. Ainsi, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction des températures de Debye pour ces composés.

Résultats et discussions

Tableau III.11: Calcul de la densité (ρ , en g/cm^3), vitesse moyenne du son, vitesse de propagation du son longitudinal et transversal (v_l , v_t et v_m , respectivement, en m/s), et la température de Debye (θ_D , en K) pour *HoN*, *HoO*, *HoS* et *HoSe*.

	ρ (g/cm^3)	v_t (m/s) $\cdot 10^3$	v_l (m/s) 10^3	v_m (m/s)	θ_D (K)
<i>HoN</i>	9.408	2.97	5.149	3309,002	792,85
<i>HoO</i>	10.56	2.59	4.518	2909,542	694,828
<i>HoS</i>	6.316	2.35	4.120	2635,942	599,996
<i>HoSe</i>	5.477	2.02	3.550	1923,113	469,063

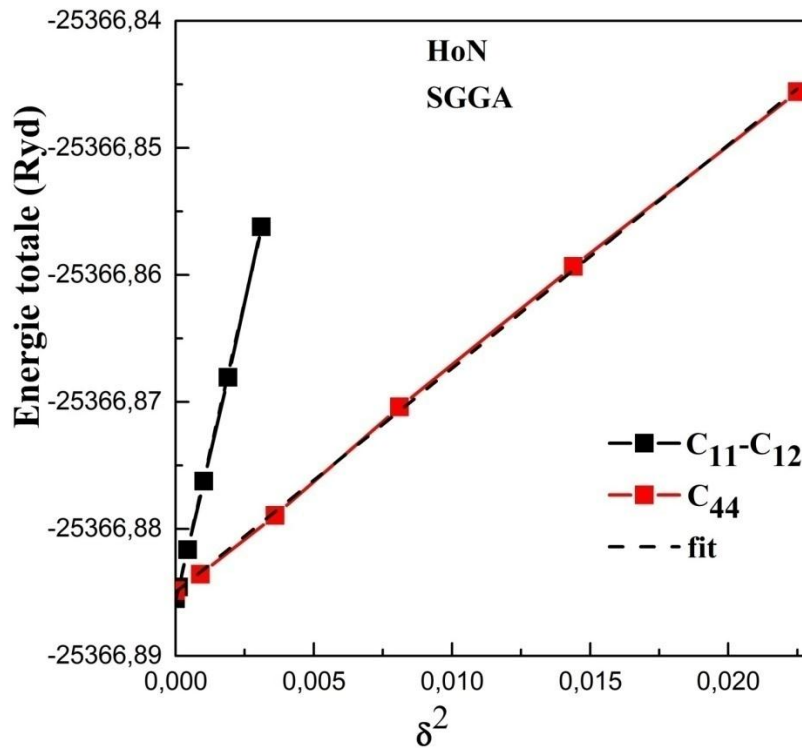


Figure III.26: Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à *HoN* magnétique

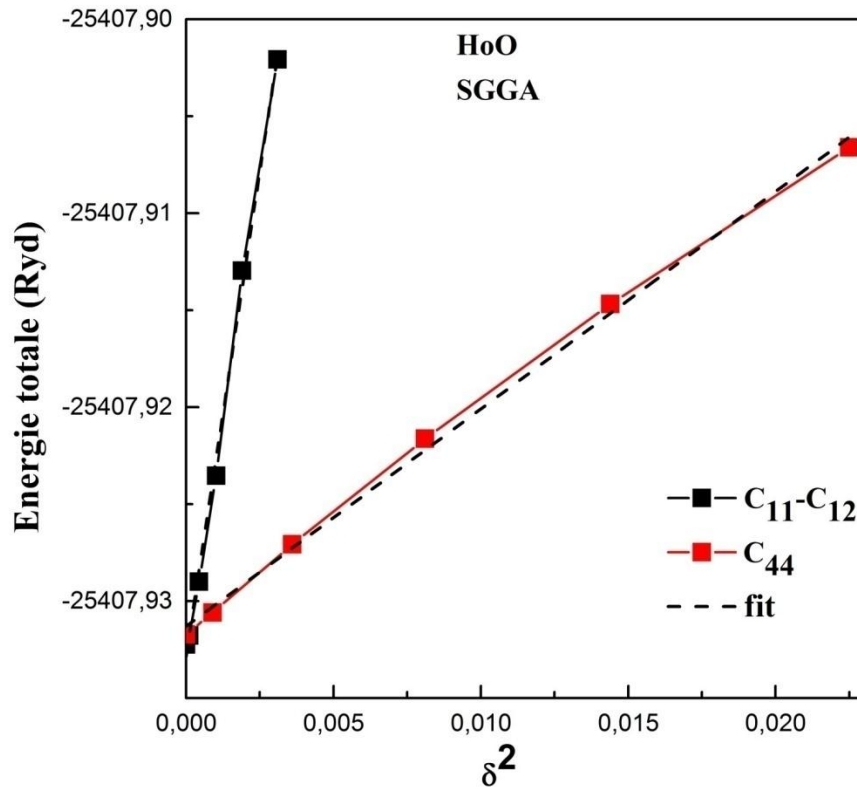


Figure III.27: Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à *HoO* magnétique

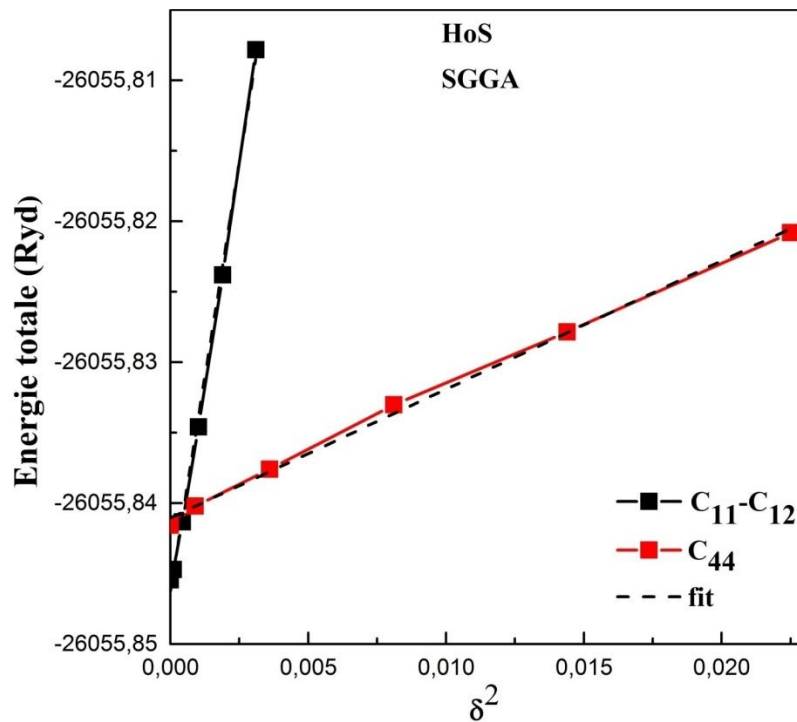


Figure III.28: Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à *HoS* magnétique

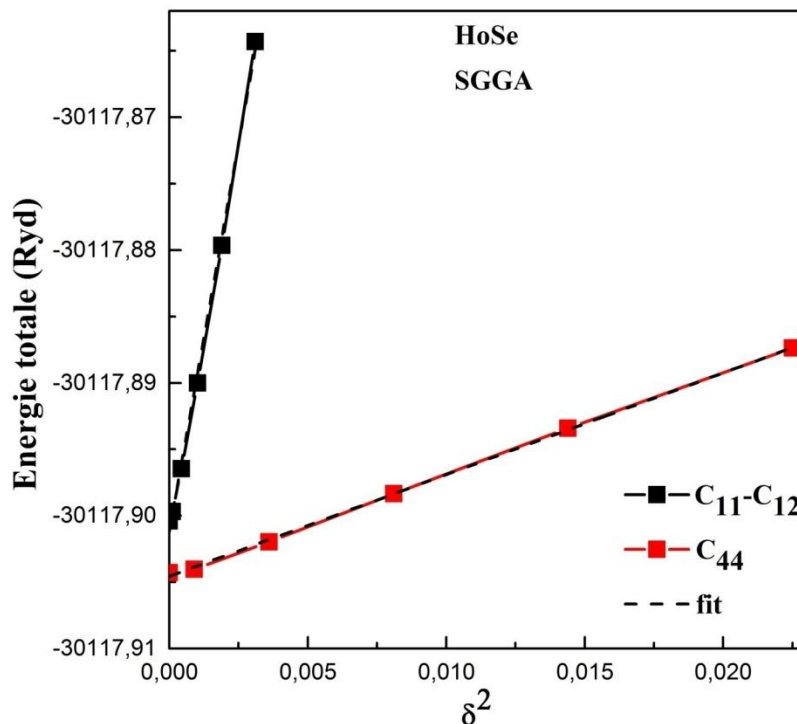


Figure III.29: Variation de l'énergie totale en fonction de la tétragonale orthorhombique contrainte appliquée à *HoSe* magnétique

III.3- Les propriétés thermodynamiques:

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de la température sur des grandeurs liées aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin. Notamment, la chaleur spécifique, la dilatation thermique, le module de compressibilité et la température de Debye des composés *HoN*, *HoO*, *HoS* et *HoSe* dans la phase la plus stable NaCl, ceci grâce à l'utilisation de l'approximation quasi-harmonique (QHA) [93]. Cette méthode a fait preuve de bons résultats associés à des calculs utilisant des méthodes numériques basées sur la DFT et comparés avec des résultats expérimentaux notamment à haute pression [94].

Dans le modèle de *Debye* quasi-harmonique, la fonction de *Gibbs* non-équilibre $V^*(V, P, T)$ prend la forme de:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + Vib\theta(V, T) \quad \text{III. 26}$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule élémentaire des matériaux *HoX*, $\theta(V)$ est la température de Debye, et l'énergie vibrationnelle libre d'*Helmoltz* A_{vib} [95-96], peut s'écrire:

$$A_{vib}(\theta, T) = nK T \times \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad \text{III.27}$$

Où $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de *Debye*, K est la constante de *Boltzmann* et n est le nombre d'atomes par cellule unitaire. Pour un solide isotropique, la température de *Debye* θ_D est donnée par l'expression [97].

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K} \left[6 \pi^2 V^{1/2} \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad \text{III.28}$$

Où M est la masse moléculaire de la cellule élémentaire, σ le coefficient de *Poisson* et le module de compressibilité adiabatique approchée par la compressibilité statique B_S , il est donné par l'expression [98].:

$$B_S \cong B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad \text{III.29}$$

et $f(\sigma)$ est donnée par les références [99-102]:

Par conséquent, la fonction de Gibbs pour non d'équilibre $G^*(V, P, T)$ comme fonction de (V, P, T) peut être réduit par rapport au volume V comme:

$$\left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad \text{III.30}$$

En résolvant l'équation, on peut obtenir l'équation d'état thermique (EOS). Le module de compression isothermique apparent [98] est donnée par

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \quad \text{III.31}$$

la capacité thermique C_V et la dilatation thermique (α) sont exprimés par [101].

$$C_V = 3nK \left[4 D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad \text{III.32}$$

$$\alpha = - \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad \text{III.33}$$

Où γ le paramètre de Grüneisen est défini comme étant:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad \text{III.34}$$

Les propriétés thermiques sont déterminées dans le domaine de température de 0 à 1500 K pour HoX (N, O, S, Se) dans la phase B1, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement l'effet de la pression de .la valide est étudiée dans l'intervalle de 0 à 50 GPa .La quasi-harmonique *Debye* Modèle telle que transposée dans le programme *Gibbs* [95].est appliquée avec succès pour prédire les propriétés thermiques.

III.3.1- Influence de la température sur le Volume normalisé:

La relation entre le volume et la pression à température différente normalisée est représentée sur les figures: fig III.30, fig III.31 fig III.32 et fig III.33 pour les composés HoX . ($X = N, O, S, Se$), on peut voir que, lorsque la température augmente le volume normalisée V/V_0 de la maille primitive augmente de manière linéaire, la raison de ce changement de volume peut être attribué au faite que les atomes dans la couche intermédiaire se rapproche, et leurs interactions deviennent fortes pour les composés HoX le volume normalisé augmente avec l'augmentation de la température. Le taux d'augmentation est plus important pour la gamme de température supérieure à 100 K. D'autre part, avec l'augmentation de pression P, le volume relatif V/V_0 diminue à une température donnée.

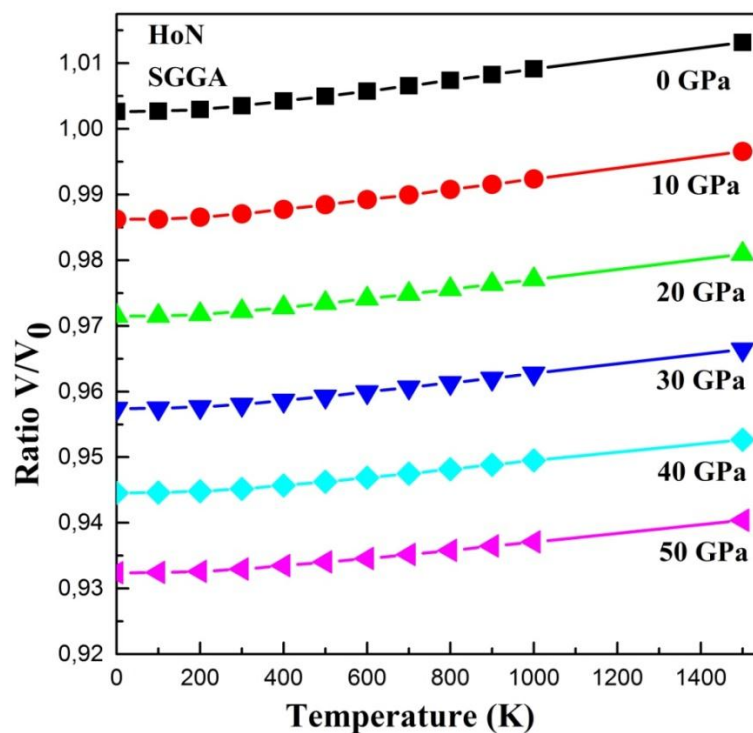


Figure III.30: Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions pour HoN magnétique

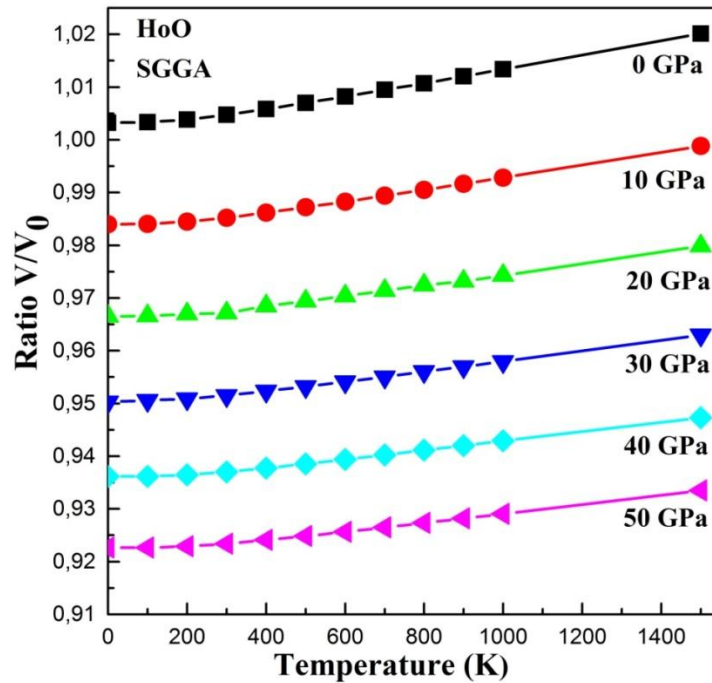


Figure III.31: Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions pour HoO magnétique

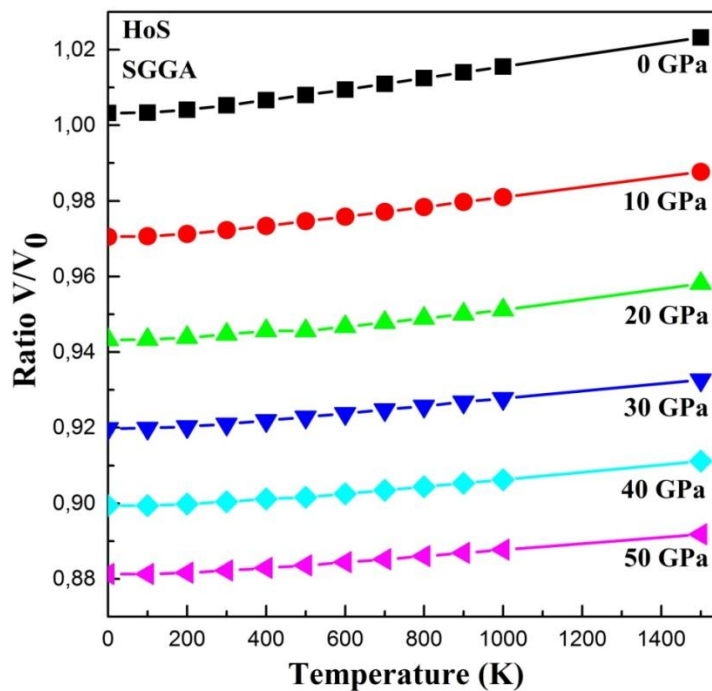


Figure III.32: Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions pour HoS magnétique

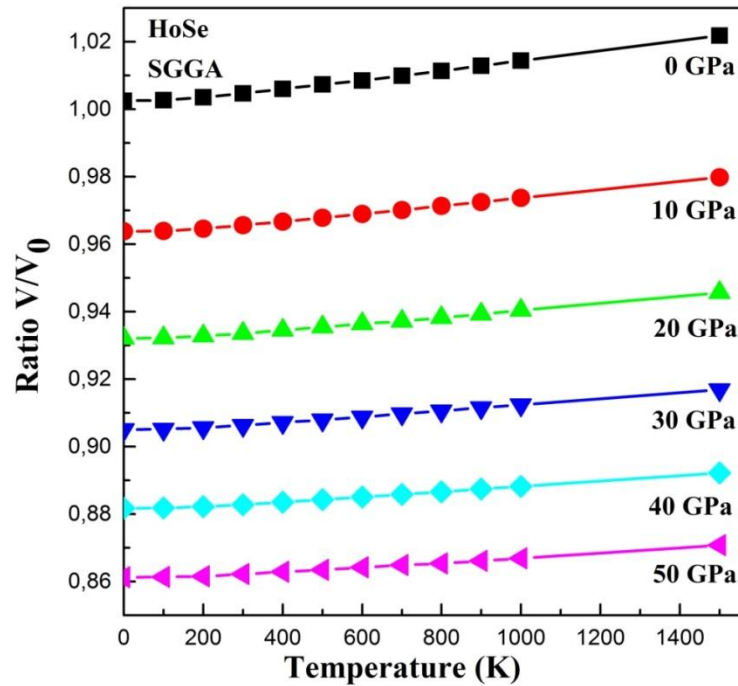


Figure III.33: Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions pour *HoSe* magnétique

III.3.2- Influence de la température sur les capacités calorifiques:

La capacité thermique, appelée aussi chaleur massique ou chaleur spécifique, est déterminée par la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'une substance. C'est donc une grandeur intensive égale à la capacité thermique rapportée à la masse du corps étudié. La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever d'un degré la température d'une substance.

Bien évidemment, l'accumulation d'énergie par les molécules dépend de plusieurs facteurs dont la température. Une façon commode de suivre cette accumulation d'énergie interne est de mesurer les capacités calorifiques ou encore les chaleurs latentes. On définit deux grandeurs macroscopiques que sont les capacités calorifiques à pression et à volume constant soit respectivement C_p et C_v . Les grandeurs molaires sont surmontées d'une barre horizontale,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad \text{III.35}$$

Où E est l'énergie interne et H l'enthalpie.

La capacité calorifique à pression constante, C_p , est égale à la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température à pression constante. De même, La capacité calorifique à volume constant, C_v , est égale à la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température à volume constant.

La différence entre la chaleur spécifique à pression constante et la chaleur spécifique à volume constant est liée au travail qui doit être fourni pour dilater le corps en présence d'une pression externe. On sait aussi que :

$$H = E + PV \quad \text{III.36}$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{dPV}{dT} \quad \text{III.37}$$

Soit

$$C_p = C_v + \frac{dPV}{dT} \quad \text{III.38}$$

En phase condensée, les capacités calorifiques à volume et à pression constants ont des valeurs voisines vu que la variation du produit PV avec la température est négligeable.

$$C_p = C_v \quad \text{III.39}$$

La Loi de Dulong (1785-1838) et Petit (1791-1820) [103], énoncée en 1819 donne une valeur voisine de $3R$ ou R à la capacité calorifique molaire pour les gaz parfaits.

La Loi de Newmann et Kopp affirme que la chaleur spécifique molaire des combinaisons chimiques solides est égale à la somme des chaleurs spécifiques molaires des éléments composants, la capacité calorifique des composés formés de deux atomes devrait être égale au double de celle observée pour les composés monoatomiques, soit 50 J.mol^{-1} .

Dans le cas des solides, la loi de Dulong et Petit à hautes températures est applicable et permet notamment de prouver qu'à basse température, C_v varie en T^3 du fait de la contribution des phonons. La contribution des électrons qui est proportionnelle à la température est ajouté pour les métaux.

La variation de la capacité calorifique C_v en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 50 GPa pour les quatre composés HoX ($X = N, O, S, Se$) sont représentées sur les figures: fig III.34, fig III.35, fig III.36 et fig III.37. Il se trouve que lorsque $T < 500 \text{ K}$, la capacité calorifique C_v varient en T^3 [104], en fonction de la température à plus haute

température ($T > 500$ K) C_V tend vers la limite Petit et Dulong, on note la valeur $49,0$ J K⁻¹ mol⁻¹ pour *HoN*, $49,12$ J K⁻¹ mol⁻¹ pour *HoO*, $49,31$ J K⁻¹ mol⁻¹ pour *HoS* et $49,46$ J K⁻¹ mol⁻¹ pour *HoSe*.

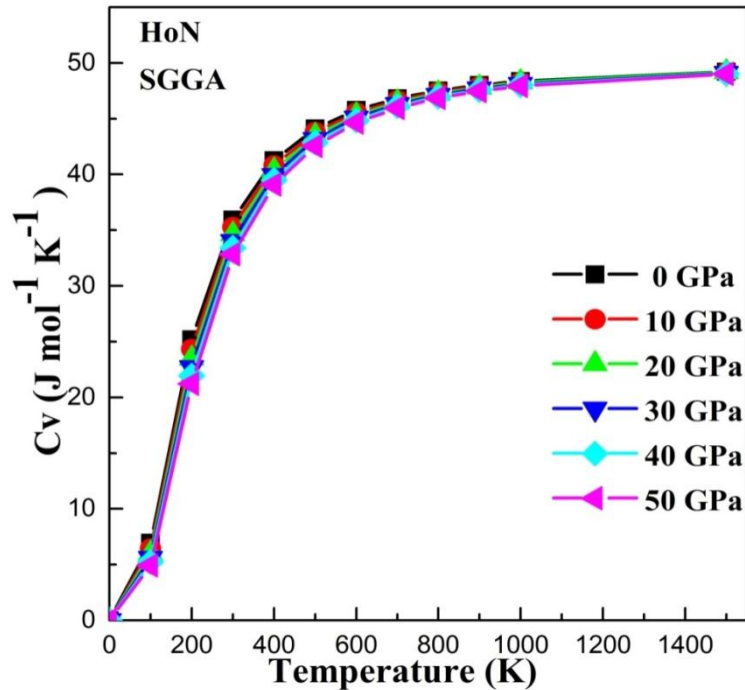


Figure III.34: Variation de la capacité C_V calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour *HoN* magnétique

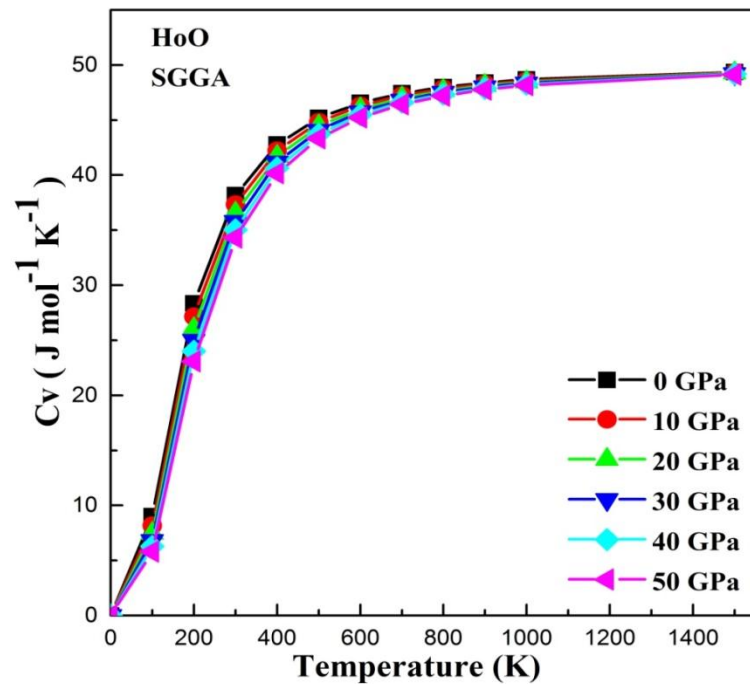


Figure III.35: Variation de la capacité C_V calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour *HoO* magnétique

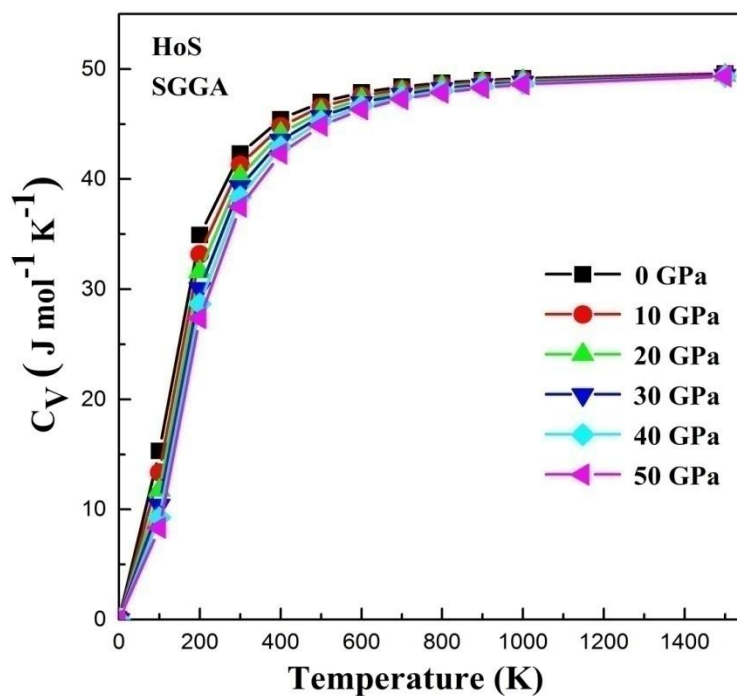


Figure III.36: Variation de la capacité C_V calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour *HoS* magnétique

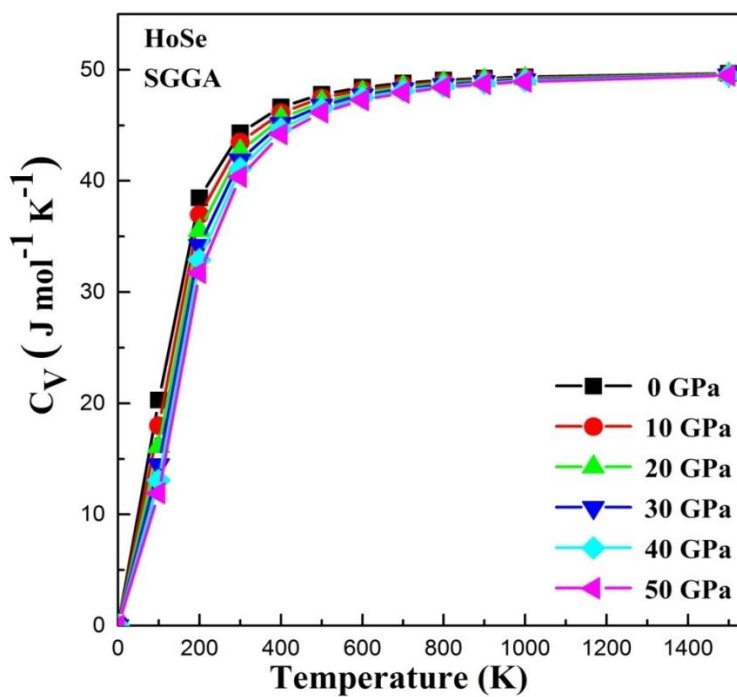


Figure III.37: Variation de la capacité C_V calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour *HoSe* magnétique

III.3.3- Influence de la température sur le module de compressibilité:

La variation en fonction de la température du module de compressibilité B pour les différents composés HoX ($X= N, O, S, Se$) est représenté sur les figures: fig III.38; fig III.39, fig III.40 et fig III.41. Pour les matériaux HoN , HoO , HoS et $HoSe$. On voit bien que pour des températures inférieures à 100 la valeur du module ce compressibilité B reste à peu près constante en raison de la faible variation du volume de la maille élémentaire, à des températures supérieures à 100 K et allant jusqu'à 1500 K, on voit que B diminue avec des valeurs croissantes de température pour chaque matériau. Au température zéro et la pression zéro la valeur du module de compressibilité se trouve égale à 148,49 GPa pour HoN , 122,4 GPa pour HoO , 69,87 GPa pour HoS et 58,58 GPa pour $HoSe$.

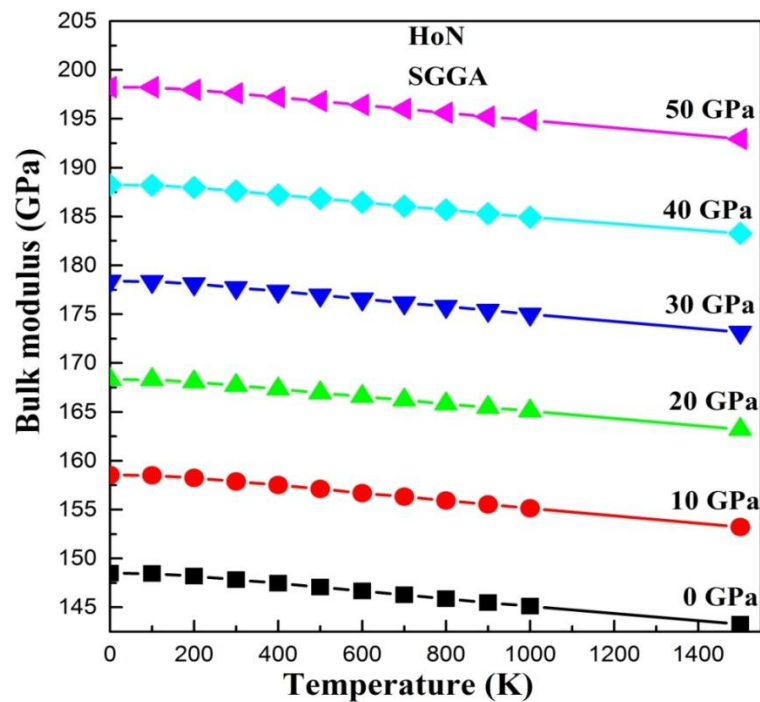


Figure III.38: Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour HoN magnétique

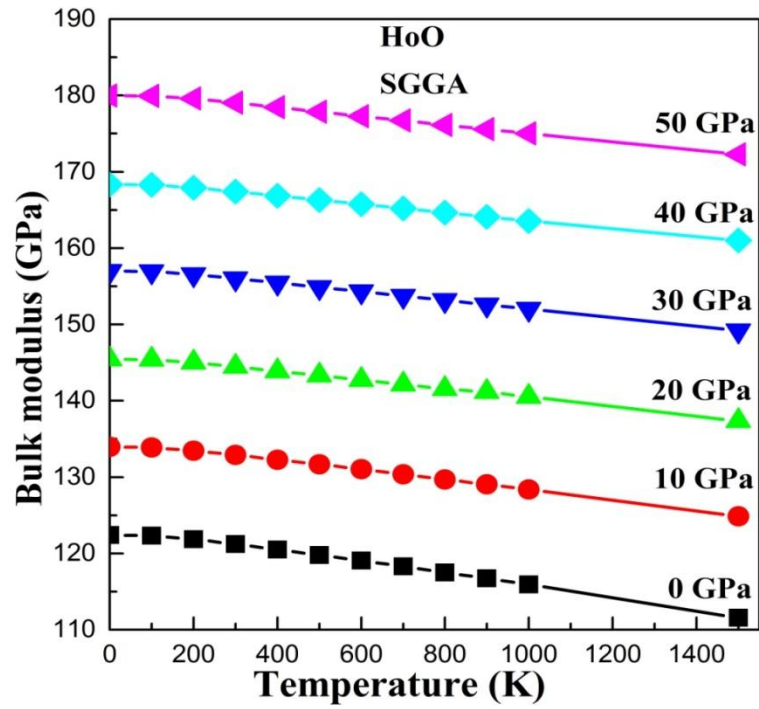


Figure III.39: Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour HoO magnétique

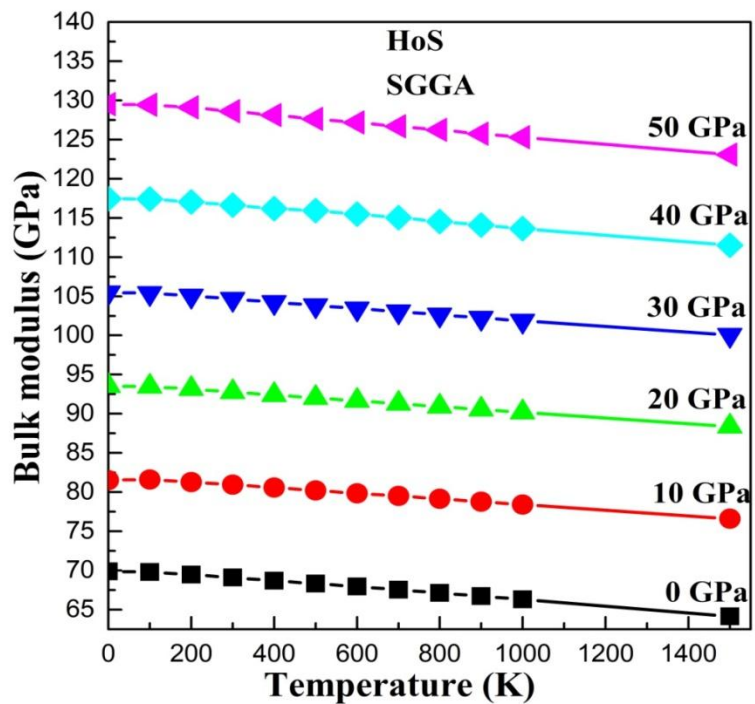


Figure III.40: Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour HoS magnétique

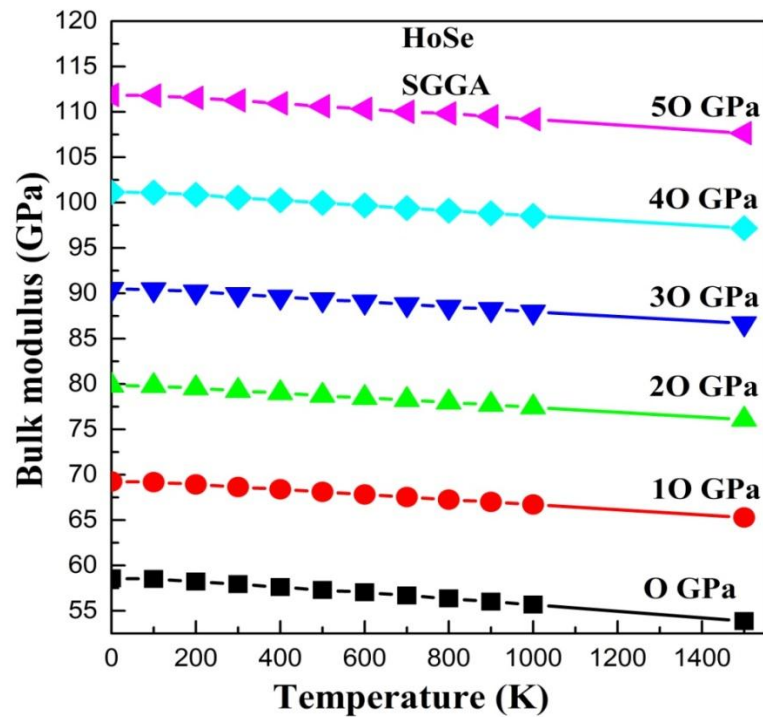


Figure III.41: Variation du module de compressibilité B en fonction de la température à différentes pressions pour $HoSe$ magnétique

III.3.4- Influence de la température sur le module de la dilatation thermique:

Sur les figures: fig III.42, fig III.43, fig III.44 et fig III.45, on présente l'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique (α) avec la température à différentes pressions 0 GPa à 10 GPa, de 20 GPa, 30 GPa à 40 GPa et 50 GPa,. On montre que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température. À une pression donnée le coefficient thermique α augmente fortement de façon exponentielle avec T à basse température avec l'augmentation de la température jusqu'à 300 K. Au-dessus de cette température, α se rapproche peu à peu à une augmentation linéaire de la température. On remarque que de plus à la dépendance de la température la valeur de α pour une température donnée diminue avec l'augmentation de la pression, les valeurs du coefficient α varient moins rapidement avec l'augmentation des températures. à une température supérieure à 800 K cette variation devient presque linéaire avec la température. A la pression zéro et 800 K de la dilatation thermique est $0.83 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$ pour HoN , $1,26 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$ pour HoO , $1,49 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$ pour HoS et $1,41 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$ pour $HoSe$.

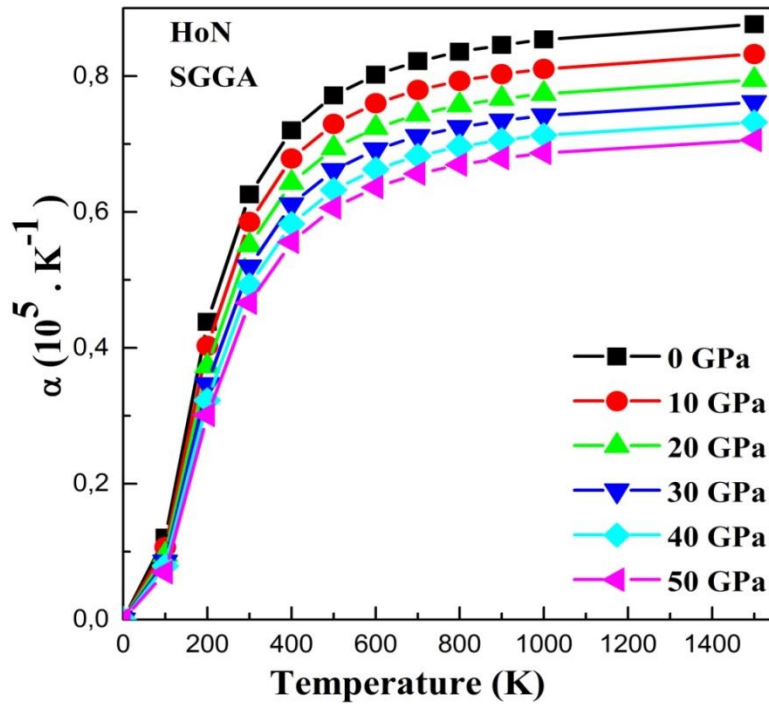


Figure III.42: Variation du module de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour *HoN* magnétique

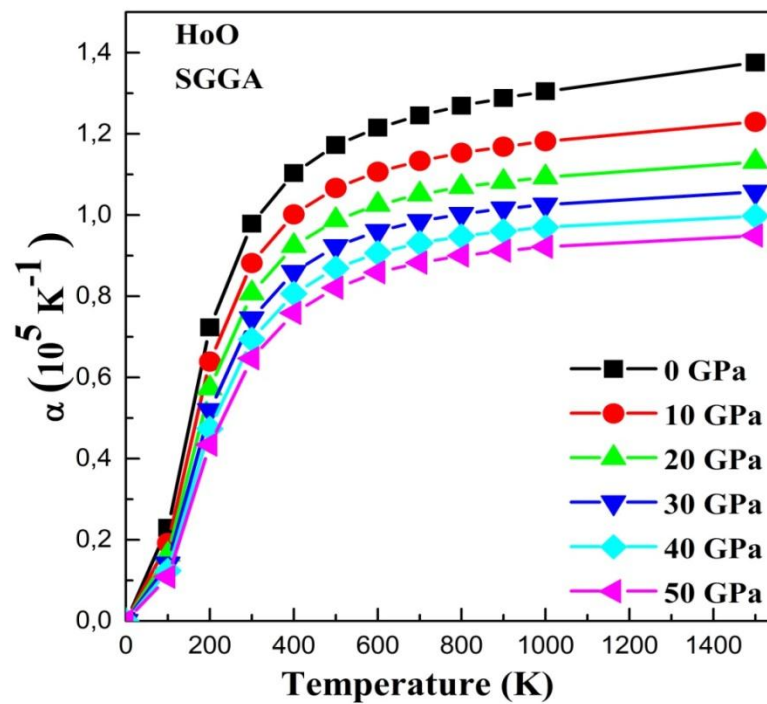


Figure III.43: Variation du module de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour *HoO* magnétique

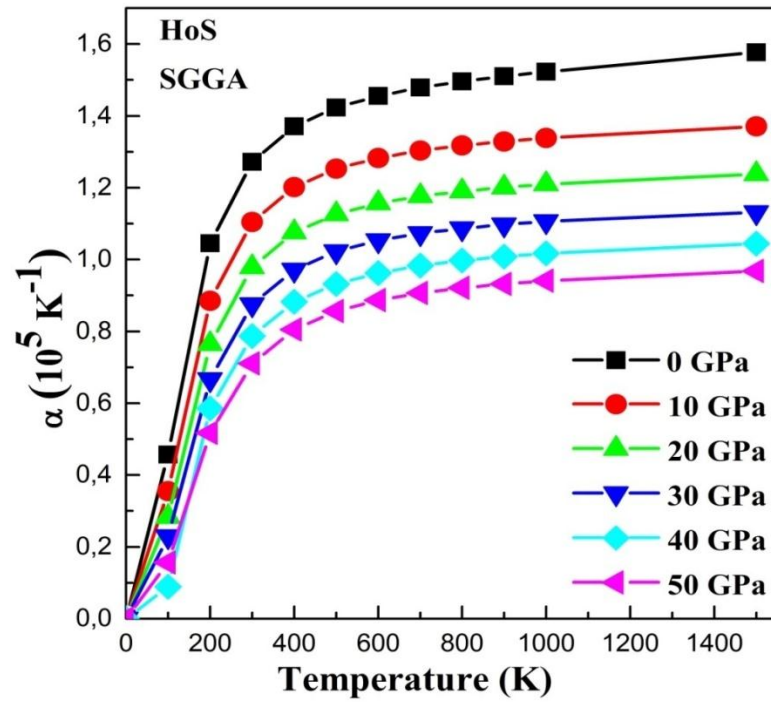


Figure III.44: Variation du module de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour *HoS* magnétique

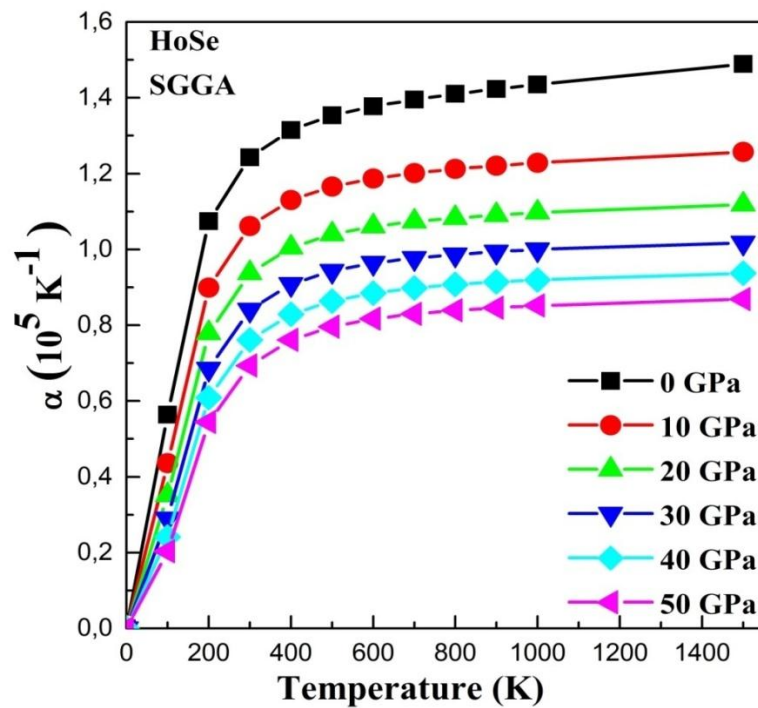


Figure III.45: Variation du module de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour *HoSe* magnétique

III.3.5- Influence de la température sur la température de Debye:

Les figures: fig.III.46, fig.III.47, fig.III.48, fig.III.49 montrent l'évolution de la température de Debye θ_D avec la température à plusieurs pressions fixes. On voit que θ_D est à peu près constante de 0 à 50 K et décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

Les valeurs de températures de Debye restent constantes, et puis avec des températures supérieures à 100 K Debye diminution de la température de façon linéaire avec l'augmentation de température. La valeur calculée de la température de Debye ($J K^{-1} mol^{-1}$) à pression nulle et température zéro se trouve être égale à 797,28 K, 716.83 K, 556,23 K, 469,67 K respectivement pour *HoN*, *HoO*, *HoS* et *HoSe*. Le calcul à $T = 0 K$ et $P = 0 GPa$ montrent que les valeurs de températures de Debye diminue avec l'augmentation de la masse des atomes ($N \rightarrow O \rightarrow S \rightarrow Se$)

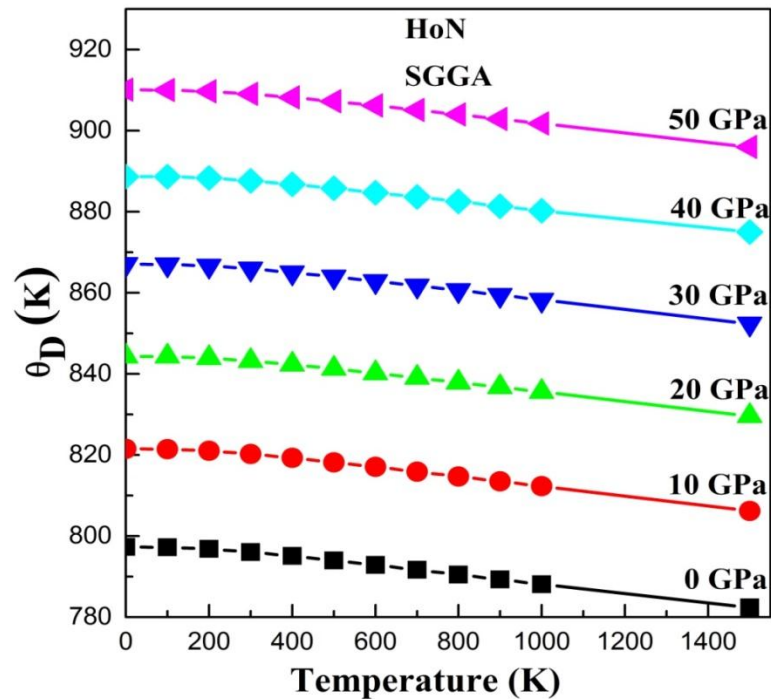


Figure III.46: Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour *HoN* magnétique

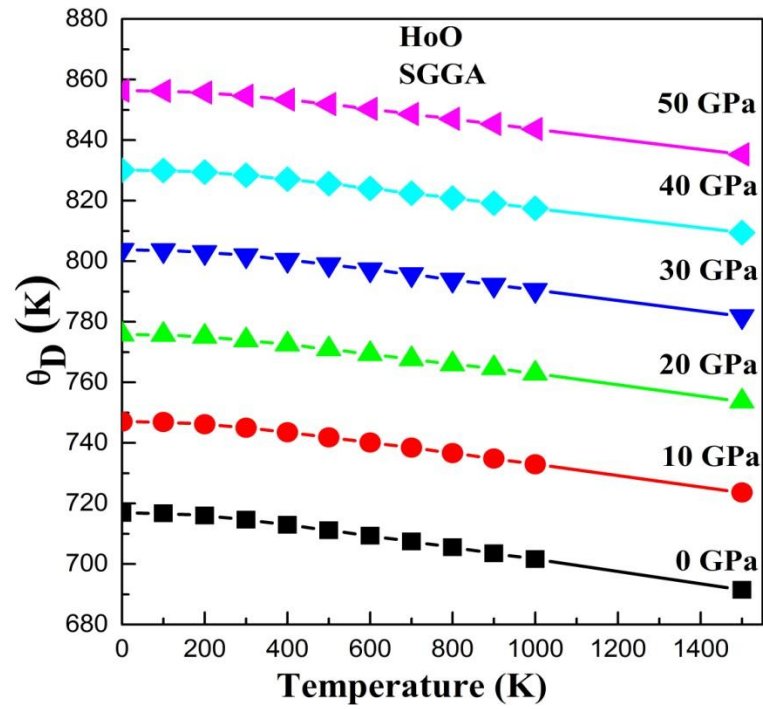


Figure III.47: Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour *HoO* magnétique

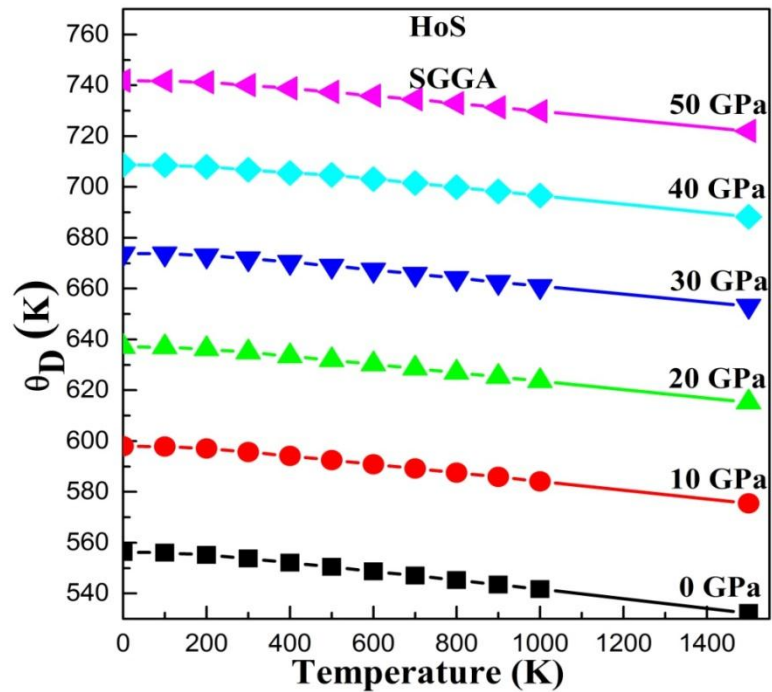


Figure III.48: Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour *HoS* magnétique

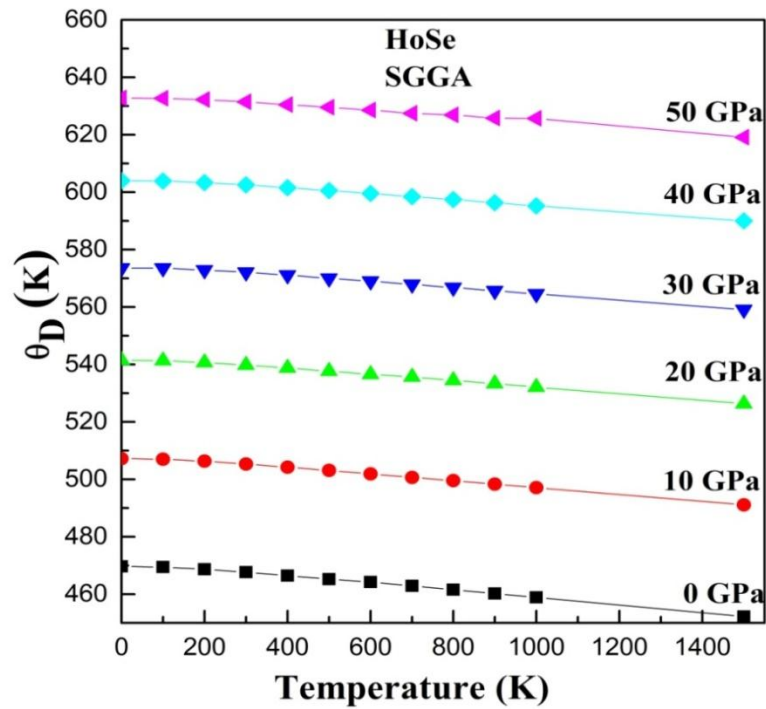


Figure III.49: Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour *HoSe* magnétique

III.4- Les propriétés électroniques:

A l'aide de la théorie de la fonctionnelle densité, on a calculé les propriétés électroniques et magnétiques de nos matériaux *HoN*, *HoO*, *HoS* et *HoSe* dans l'état magnétique dans la structure NaCl, en utilisant deux approximations pour le potentiel d'échange et de corrélation: l'approximation du gradient généralisé avec spin (SGGA) et la (SGGA+*U*). Avec l'approximation (SGGA), comme nous savons que celle-ci sous estime les gaps énergétiques, la deuxième diffère de la première par une correction de type *Hubbard* pour prendre en compte la corrélation forte des électrons de la couche *4f* de l'élément terre rare Holmium. Avec cette dernière, on a obtenu des valeurs en bon accord avec l'expérience.

III.4.1- Structures de bandes:

Dans ces systèmes, les électrons sont fortement localisés. La répulsion de coulomb entre les électrons devrait être prise en considération. Car il n'y a aucune fonctionnelle d'échange et de corrélation qui peut inclure ces orbitales d'une manière indépendante, une approche plus simple est d'ajouter le potentiel *Hubbard* comme l'énergie de répulsion. Ceci est connu comme le calcul de (SGGA+*U*). Il y a de différentes manières dont ceci peut être mis en application. Dans notre travail, nous avons employé la méthode d'*Anisimov* [105].

Les bandes d'énergie dans la structure NaCl en utilisant les approximation (SGGA) et (SGGA+*U*) pour composés magnétique *HoN*, *HoO*, *HoS*, et *HoSe* sont illustrées sur les Figures: fig III.50, fig III.51 , fig III.52 , fig III.53 .

Pour le matériau *HoN*, dans la phase de NaCl à pression normale, on calculé les structures de bande dépendant du spin le long des différentes lignes de symétrie en utilisant la méthode SGGA et SGGA+*U*. La figure fig III.51 a), donne la structure de bande avec l'approche SGGA. On trouve que dans l'état de spin majoritaire .et l'état de spin minoritaire les bandes les plus basse sont *N-2s* à ≈ -12 eV, le prochain état inférieur pour les spin majoritaire est formé par les bandes *Ho-4f*, *Ho-5d* et *N-2p* entre -4 eV et ≈ 0 eV, pour l'état de spin minoritaire à ce niveau il y'a hybridation entre les états *Ho-5d* et *N-2p*. Le niveau de fermi pour l'état de spin majoritaire il y'a une faible présence des états *Ho-5d* par contre pour l'état de spin minoritaire le niveau de fermi est occupé par les bandes *Ho-4f*,. Dans la bande de conduction pour l'état de spin majoritaire et pour l'état de spin minoritaire il y'a hybridation entre *Ho-5d*, *N-2s* et *N-2p*. En conséquence, *HoN* est métal dans la deux phase NaCl et à pression ambiante. La figure fig III.51 b), donne la structure de bande avec l'approche SGGA+*U* , les plus basses bandes pour les deux états de spin majoritaires et minoritaires sont occupés par *N-2s* à ≈ -12 eV, ensuite et toujours dans la bande de valence il y'à les bande *Ho-4f* à ≈ -8 eV pour les spin majoritaire et à ≈ -5 eV pour spin minoritaire. Juste sous le niveau de fermi il y'a hybridation entre les états *Ho-5d* et *N-2p* et cela entre ≈ -4 eV et 0 eV. Le niveau de Fermi est vide .dans la bande de conduction pour les spin majoritaires et minoritaires, il y'a hybridation entre les bandes *Ho-5d*, *N-2s* et *N-2p* et cela entre 0eV et 10 eV, on constate qu'un petit pic *Ho-4f* apparait à ≈ 5 eV dans l'état de spin minoritaire. On conclut, qu'à la pression ambiante que pour l'état de spin majoritaire il y'a la présence des bandes *Ho-5d* dans le niveau de Fermi ce qui prouve le composé *HoN* est métal ferromagnétique dans cet état en revanche pour l'état de spin minoritaire, on constate que le

maximum de la bande de valence (VBM) se trouve au point Γ et le minimum de la bande de conduction (CBM) est au point X de la première zone de Brillouin (BZ) d'où le gap est donc indirecte ($\Gamma \rightarrow X$) dans de valeur égale à 0,5852 eV. On en déduit que pour l'état de spin minoritaire *HoN* est ferromagnétique semi-conducteur. On conclut donc que *HoN* est ferromagnétique demi-métallique à la pression ambiante dans la phase NaCl.

Les structures de bande dépendant du spin de *HoO*, *HoS* et *HoSe* dans la phase de NaCl à pression normale est calculée le long différentes lignes de symétrie en utilisant les deux approches SGGA et SGGA+ *U* sont donné par les figures: fig III.52, fig III.53, fig III.54. On constate que pour chacune des deux approches et pour chaque série de composés, il y'a une similitude dans les structure de bandes. En effet dans l'approche SGGA sur les figures fig III.52 a), fig III.53 a), fig III.54 a) au bas des bandes de valence, il y'a hybridation entre les états *Ho-5d*, *O (S,Se)-2p* entre ≈ -7 eV et ≈ -3 eV et cela dans les deux états de spin: majoritaire et minoritaire. Des bandes *Ho-4f* sont détectés sous le niveau de fermi dans l'état de spin majoritaire à ≈ -3 eV. Sur le niveau de fermi il y'a hybridation entre *Ho-5d*, *O (S,Se)-2s* et *O (S,Se)-2p* et cela dans les deux états de spin. On remarque également des bandes *Ho-4f* qui occupent le niveau de Fermi pour l'état de spin minoritaire. Sur le niveau de Fermi dans bande de conduction, les états *Ho-d* s'hybrident avec les états *O (S,Se)-2s* et *O (S,Se)-2p*. Dans les deux états le niveau de Fermi n'est pas vide. Par conséquent on conclut que nos trois composés *HoO*, *HoS* et *HoSe* dans la phase NaCl et à pression ambiante sont métalliques ferromagnétiques. Dans l'approche (SGGA+ *U*) pour la même phase et dans les mêmes conditions, le comportement des bandes diffère de celui de la (SGGA) pour les bandes *Ho-4f* qui sont écartées du niveau de Fermi, les états *Ho-4f* se trouvant sur le niveau de *Fermi* dans l'état de spin minoritaire seront déplacées vers la bande de conduction à ≈ -7 eV et vers la bande de valence à ≈ 2 eV cependant les bandes *Ho-4f* sont repoussées vers ≈ -10 eV dans la bande de valence.

Tout cela traduit le comportement métallique ferromagnétique des composés *HoO*, *HoS* et *HoSe*.

D'après les résultats expérimentaux qui sont en notre possession concernant le composé *HoN*, on peut affirmer que nos résultats concordent parfaitement avec les résultats de Hasegawa et Yanase [106-107], Petukhov et al [108] et par Perdew et Zunger [109]. En l'absence de résultats expérimentaux nous considérons que les résultats obtenus pour *HoO*, *HoS* et *HoSe* sont prédictifs et qu'ils vont contribuer dans les futures recherches sur ces matériaux. Le rôle du potentiel Hubbard a bien été établi au cours de cette étude.

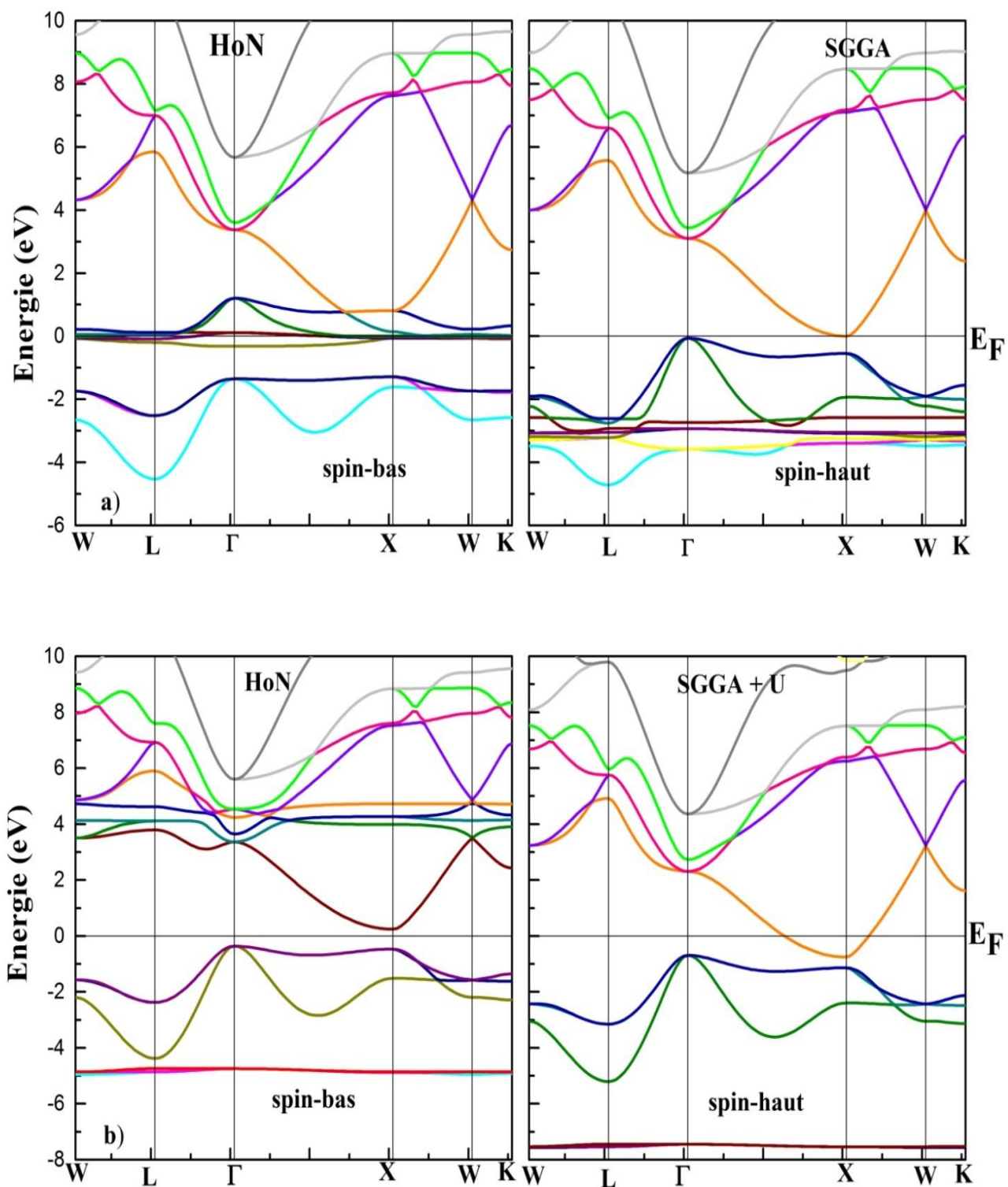


Figure III.50: Structure de bande électronique du composé *HoN* magnétique calculées avec (a) (SGGA) et (b) (SGGA+*U*)

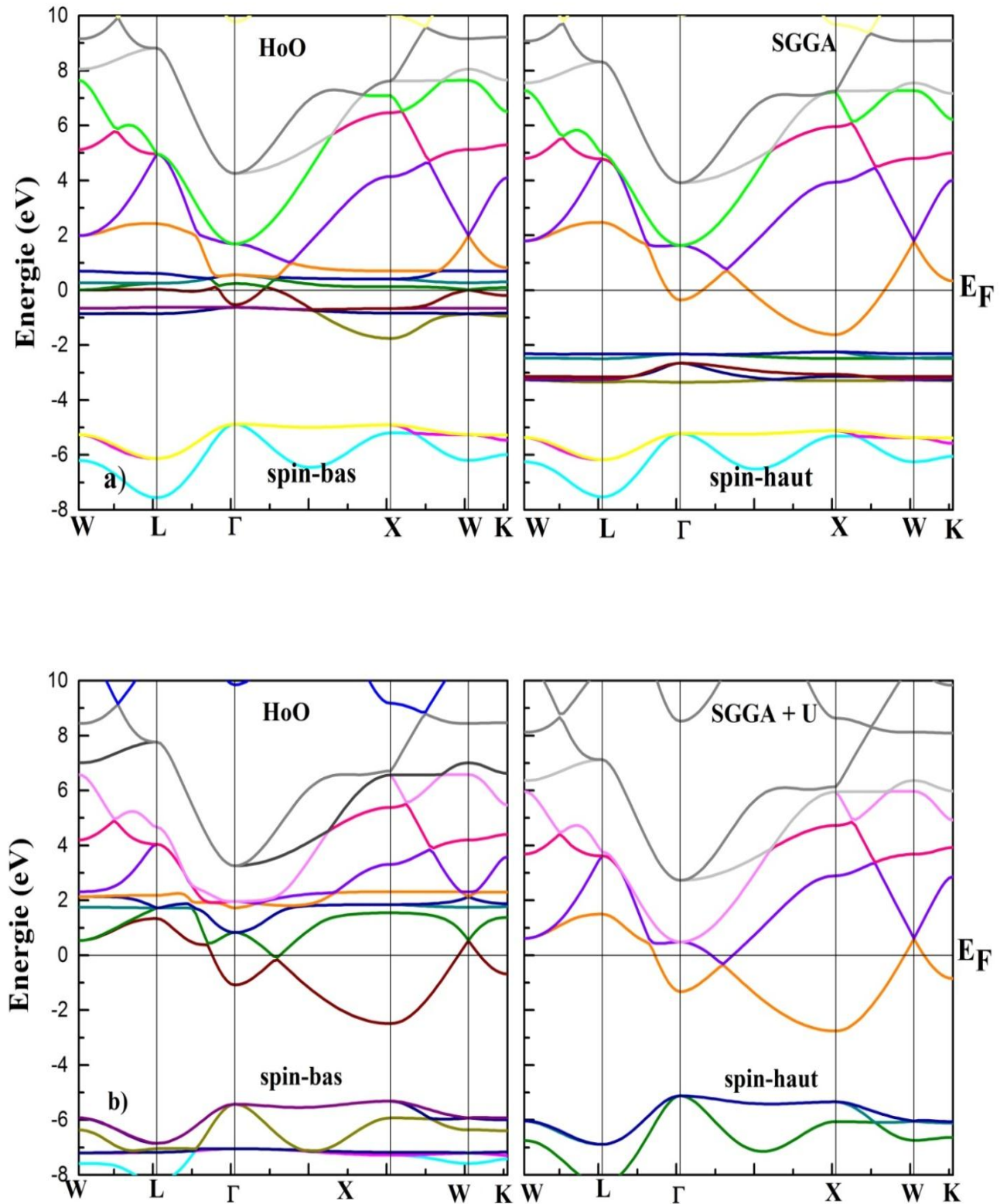


Figure III.51: Structure de bande électronique du composé HoO magnétique calculées avec (a) (SGGA) et (b) (SGGA+ U)

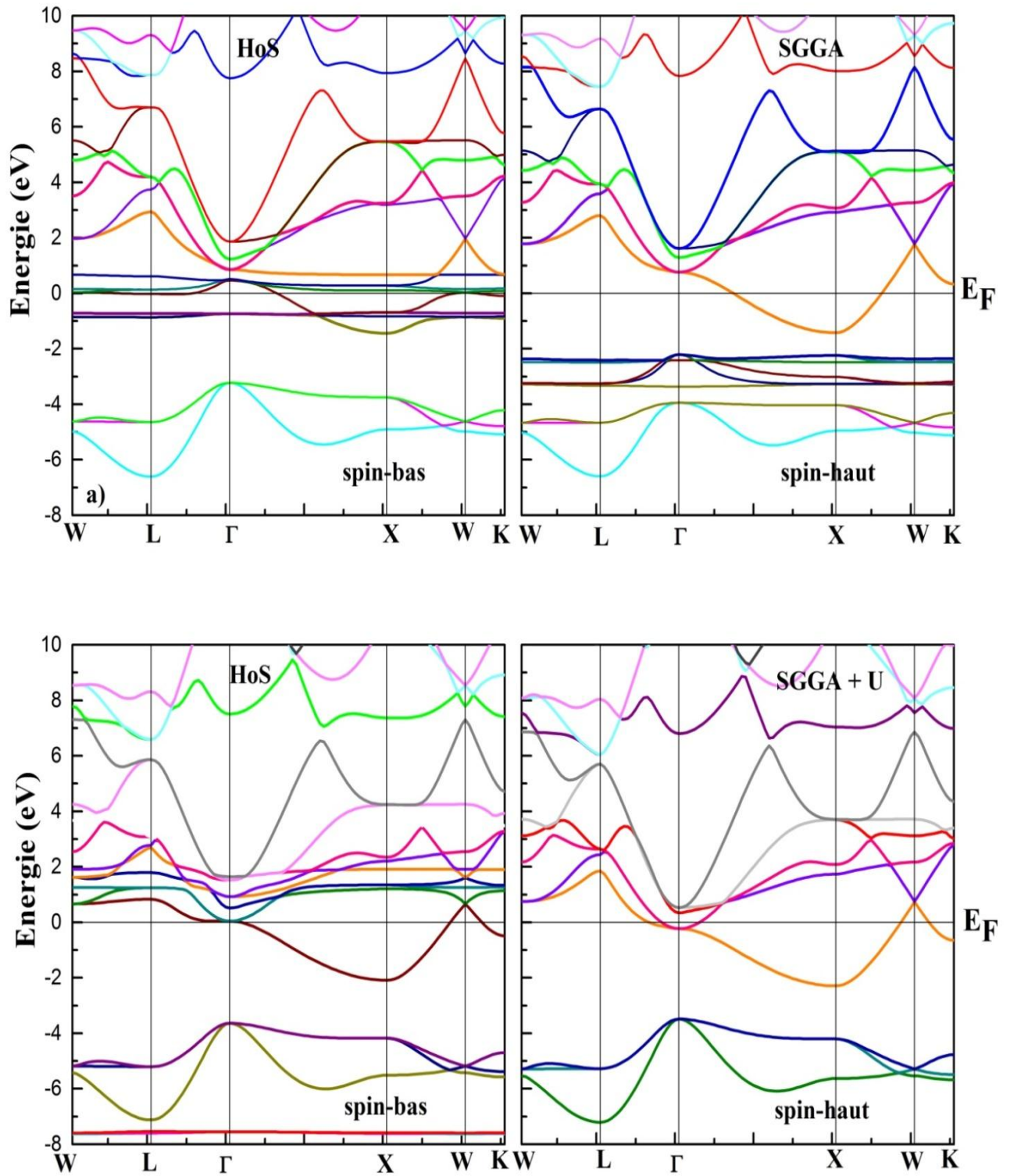


Figure III.52: Structure de bande électronique du composé HoS magnétique calculées avec (a) (SGGA) et (b) (SGGA+U)

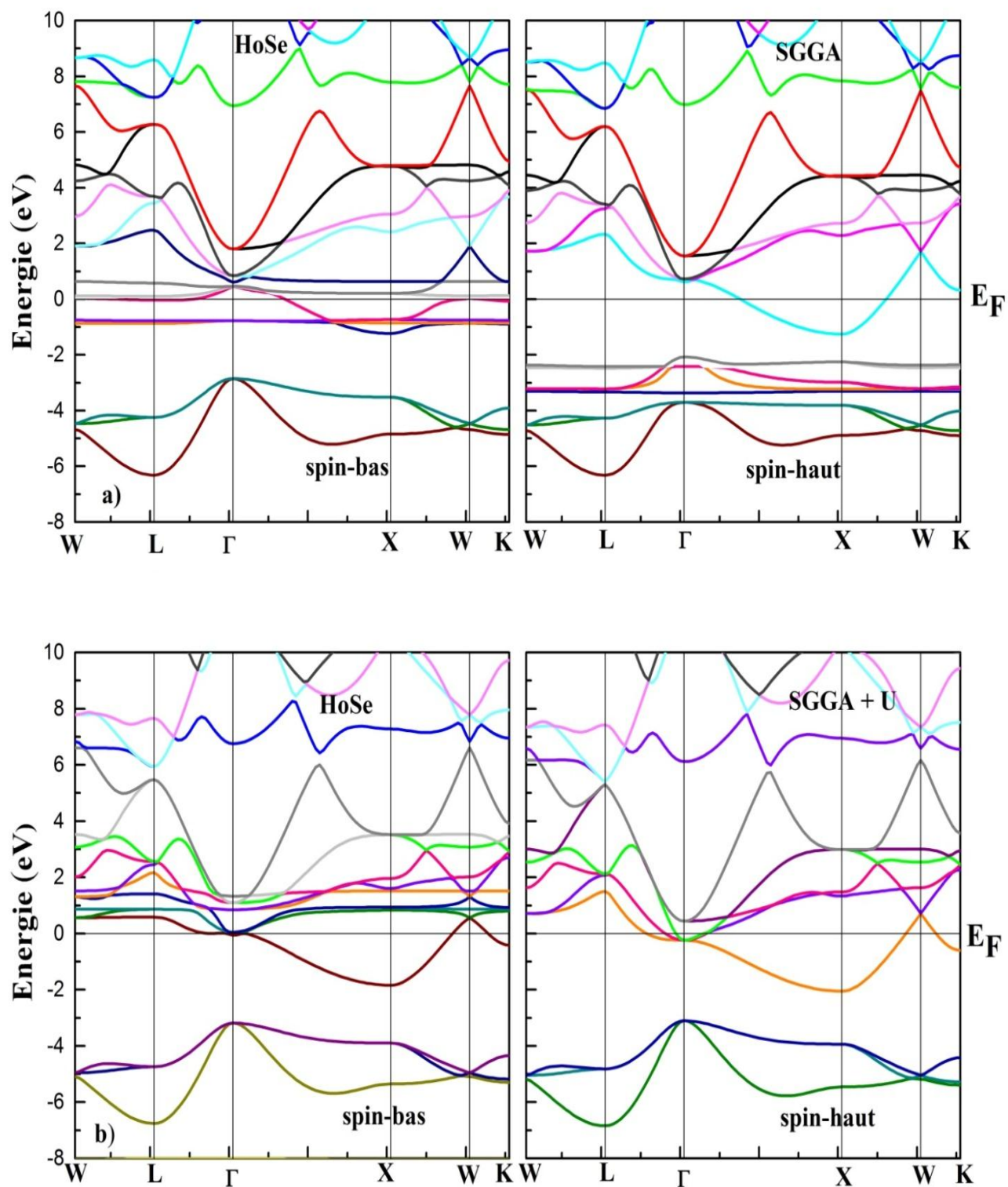


Figure III.53: Structure de bande électronique du composé *HoSe* magnétique calculées avec (a) (SGGA) et (b) (SGGA+ U)

III.4.2- Densités d'états totales et partielles:

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de HoN avec les deux approximations (SGGA) et (SGGA+ U) sont représentées sur les deux figures: fig III.54 et fig III.55. Dans le calcul (SGGA) le niveau de Fermi est occupé par les états $4f$, une région s'étalant de ~ -5 eV à ~ -0.5 eV du essentiellement à une hybridation entre les états $Ho-d/f$ et les états N-s/p, dans la bande de conduction une importante région couvrant l'espace situé de l'énergie ~ 0.5 eV à plus de ~ 10 eV provenant d'une hybridation entre es états $Ho-d$ et N-s/p. Avec l'approximation (SGGA+ U) et sous l'effet du potentiel *Hubbard* les états $4f$ quittent le niveau de Fermi, ces états forment deux pics dans la région des spins majoritaire aux énergies respectives ~ -7.8 eV et ~ -6.7 eV et un seul pic est observé à l'énergie de ~ -4.8 eV dans les région de spin minoritaire, une petite région formé dans la bande de valence suite à la participation des états $Ho-d$ et N-s/p ente les énergies ~ -4 eV et ~ -0.5 eV., une large région apparait dans la bande de conduction balayant une plage d'énergie de ~ 0.5 eV à ~ 10 eV du essentiellement aux états $Ho-d/f$ et les états N-s/p. Les bandes de valence sont formés à partir du groupe des orbitales N-p, et la bande conduction par les bandes de RE-d. et cela est conforme aux résultats de *Hasegawa* et *Yanase* [106-107], *Petukhov* et al [108] et par *Perdew* et *Zunger* [109].

Pour les composé HoO , HoS et $HoSe$ pour le calcul (SGGA) les courbes sont représentées sur les figures: fig:III 56, fig:III 58 et fig:III 60 qui présentent des ressemblances et donnent les états localisés $Ho-f$ au niveau de Fermi, faisant de ces composés des matériaux ferromagnétique métallique. La densité total (TDOS) et partiel (PDOS) avec, $Ho-s/p/d/f$, $O-s/p$, $S-s/p$ et $Se-s/p$ en utilisant la l'approximation (SGGA+ U) des composés magnétique HoO , HoS , et $HoSe$ pour les deux états de spins majoritaires et minoritaires sont représentés sur les figures: fig: III.57, fig: III.59, fig: III.61, on observe deux pics pour les états de spins majoritaires à environ ~ 10 eV et ~ -9 eV et un pic dans l'état de spins minoritaire à environ ~ -4 eV dû aux états d'électrons $Ho-4f$, sur la région s'étalant de ~ 5 eV à ~ -4 eV on a une hybridation entre les états $O (S \text{ et } Se) - 2p$ et les états $Ho-5d$ et $Ho-4f$ pour l'Holmium. Une autre région qui s'étend entre ~ -2 eV et ~ 6 eV dû à la contribution des états $O (S \text{ et } Se) - 2p$ et celle de $Ho-5d$ et légèrement $Ho-4f$ pour les deux états électroniques majoritaires et minoritaires ce qui donne à ces matériaux un comportement métallique. Le niveau de Fermi de chaque matériau est essentiellement occupé par les états $2p$ de O , S et Se et les états $Ho-5d$

faisant de ces composés des métaux. Ces résultats sont prédictifs et ils nous permettent de bien comprendre le rôle du potentiel Hubbard.

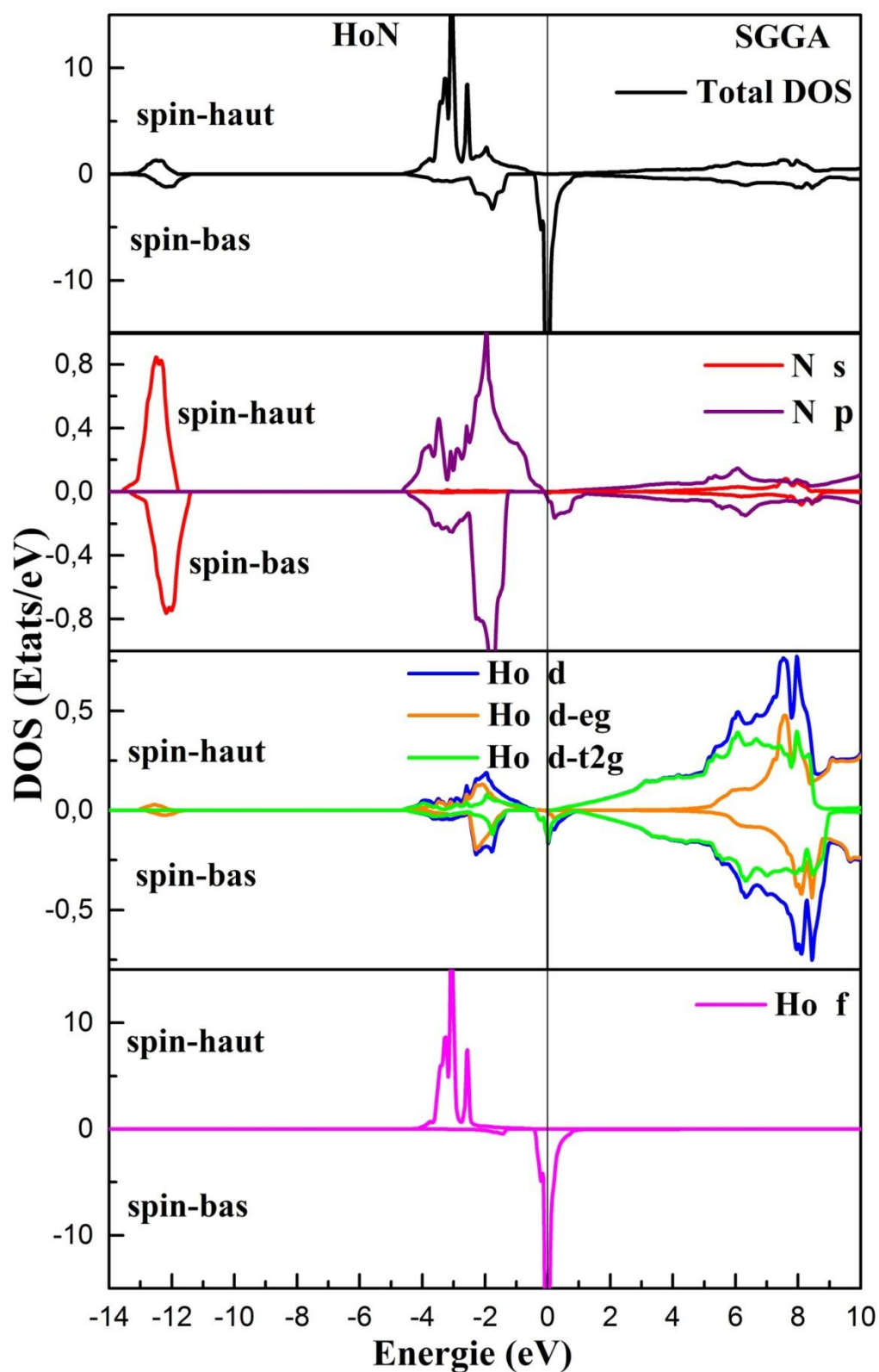


Figure III.54: Densités d'états totales et partielles du composé *HoN* magnétique avec l'approche (SGGA)

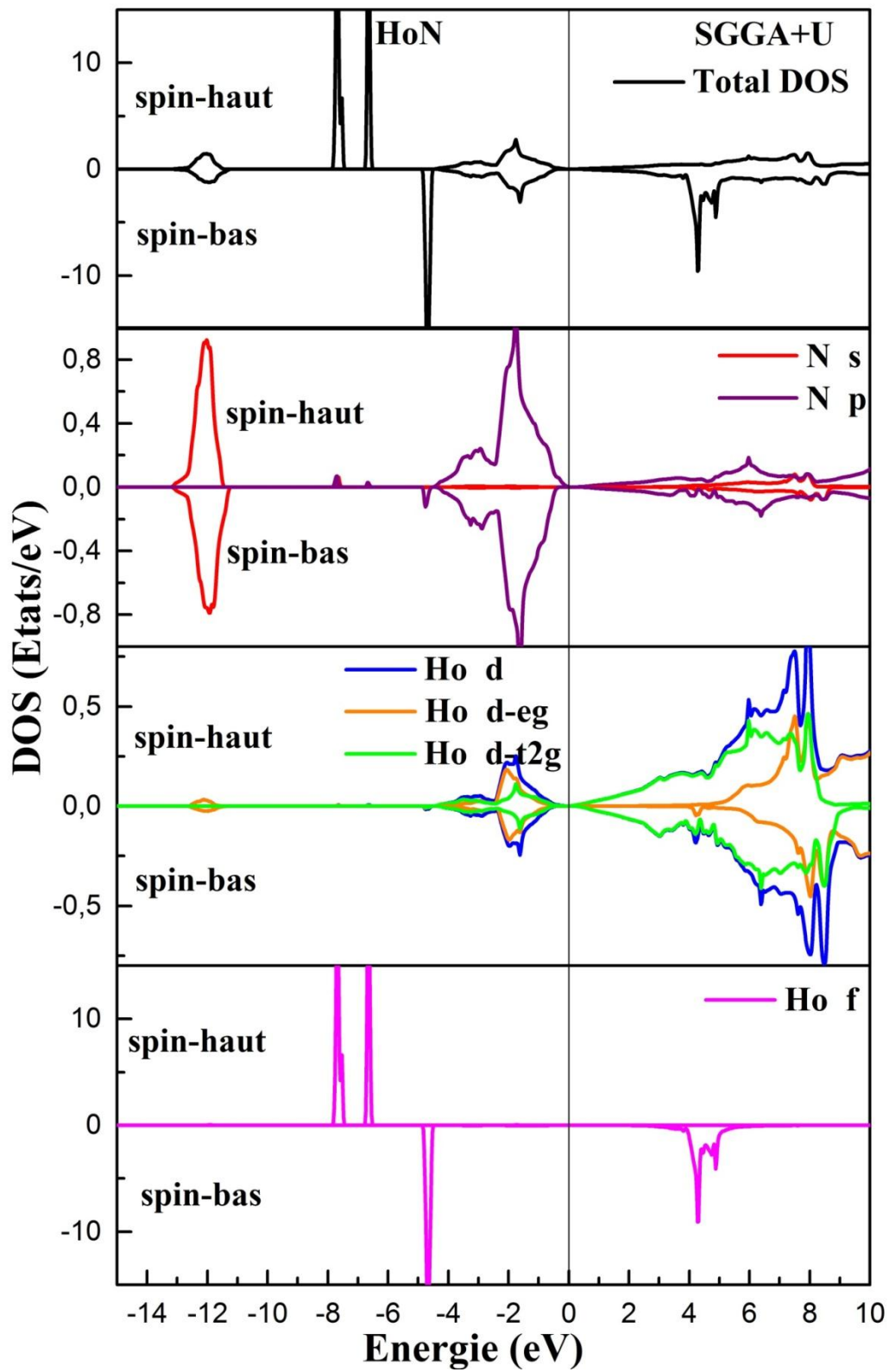


Figure III.55: Densités d'états totales et partielles du composé HoN magnétique avec l'approche (SGGA +U)

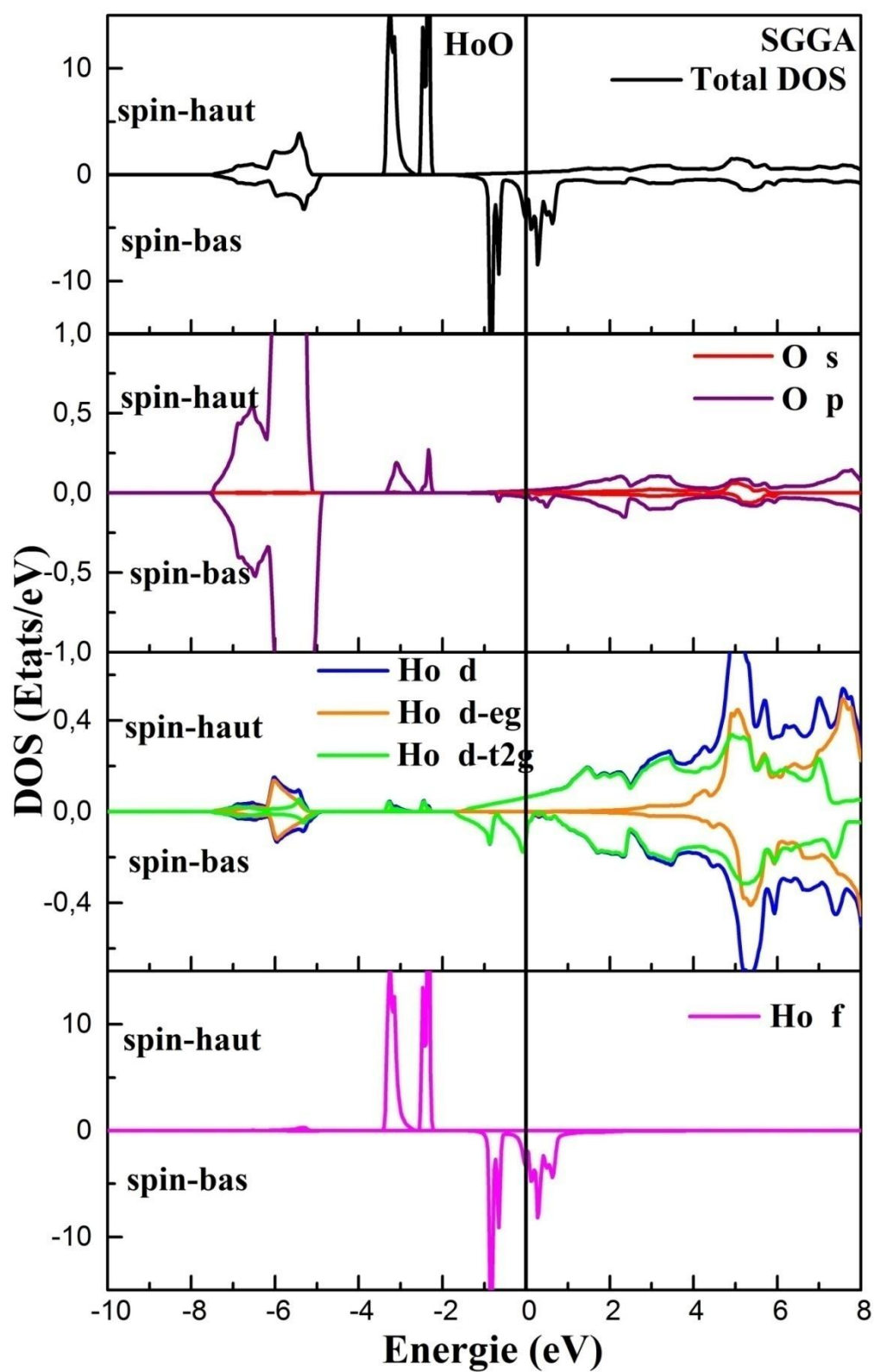


Figure III.56: Densités d'états totales et partielles du composé HoO magnétique avec l'approche (SGGA)

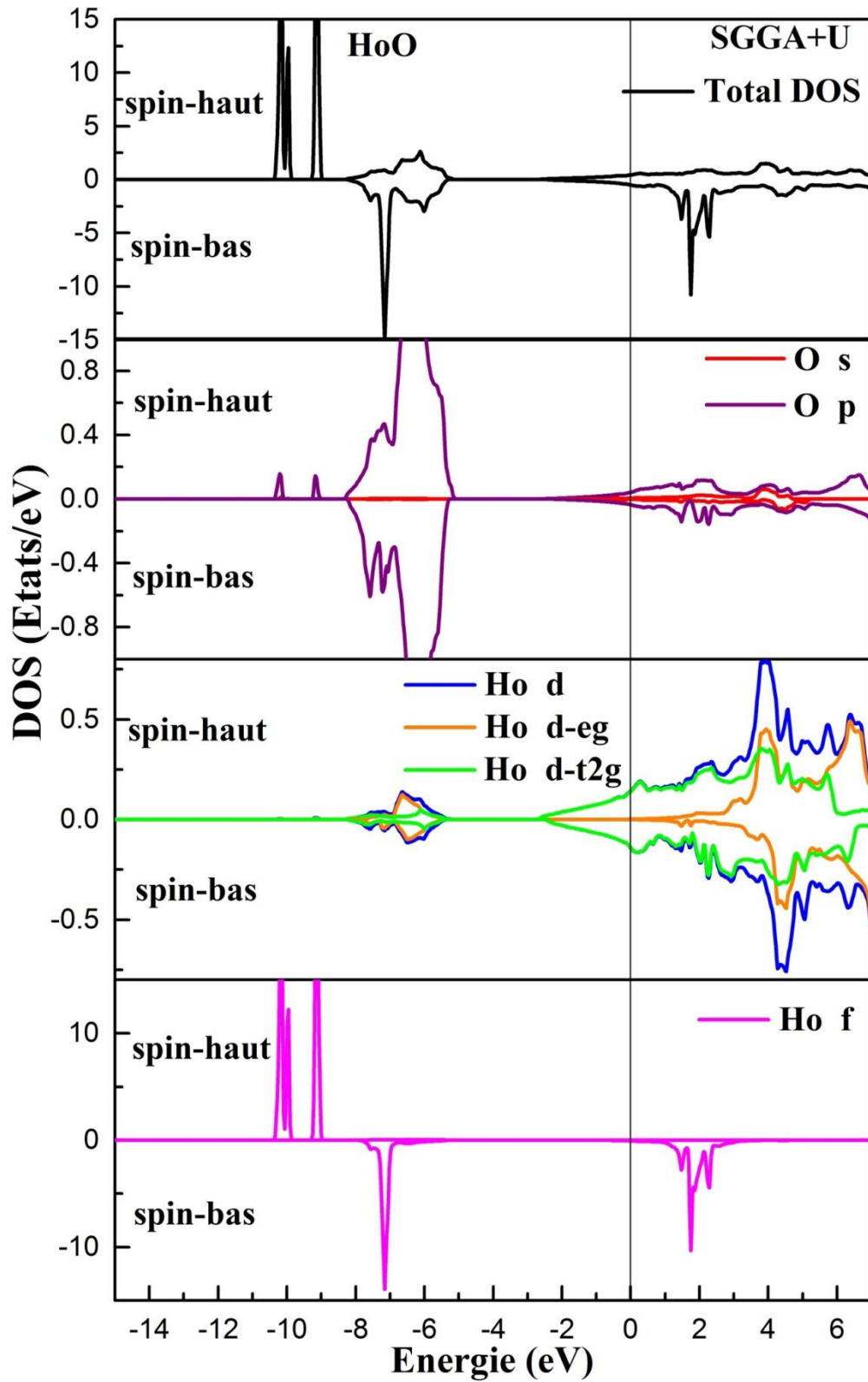


Figure III.57: Densités d'états totales et partielles du composé HoO magnétique avec l'approche (SGGA +U)

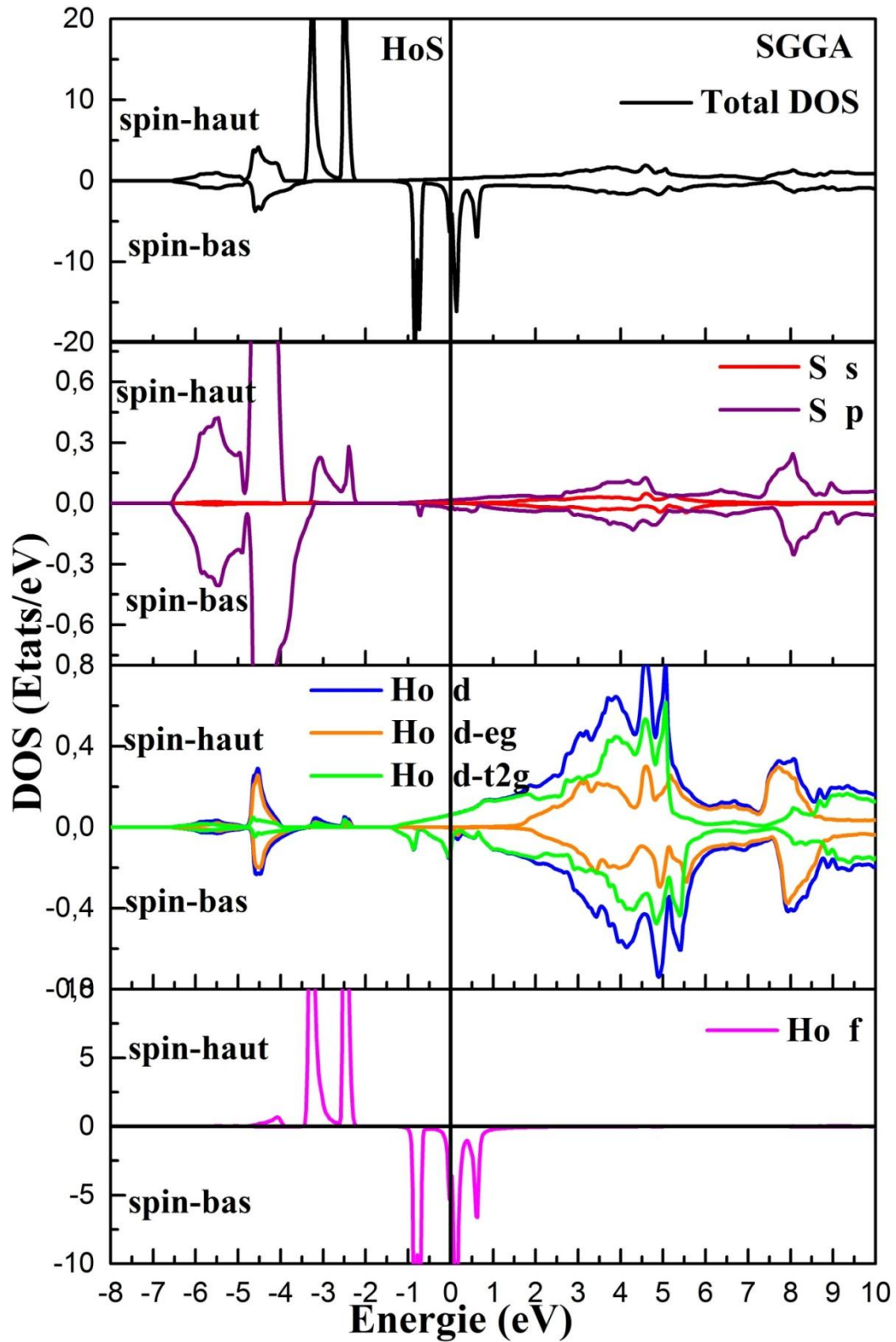


Figure III.58: Densités d'états totales et partielles du composé HoS magnétique avec l'approche (SGGA)

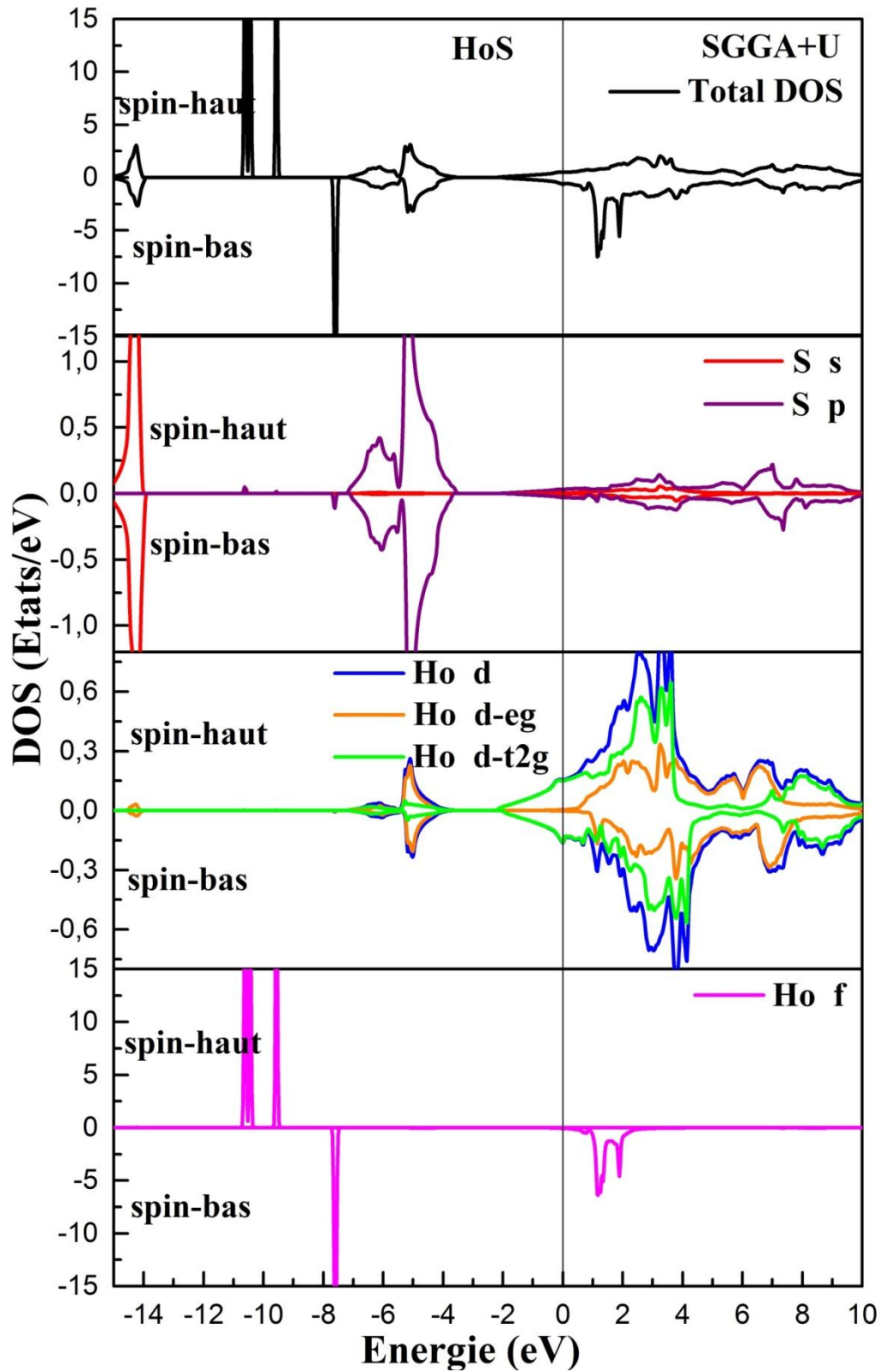


Figure III.59: Densités d'états totales et partielles du composé HoS magnétique avec l'approche (SGGA +U)

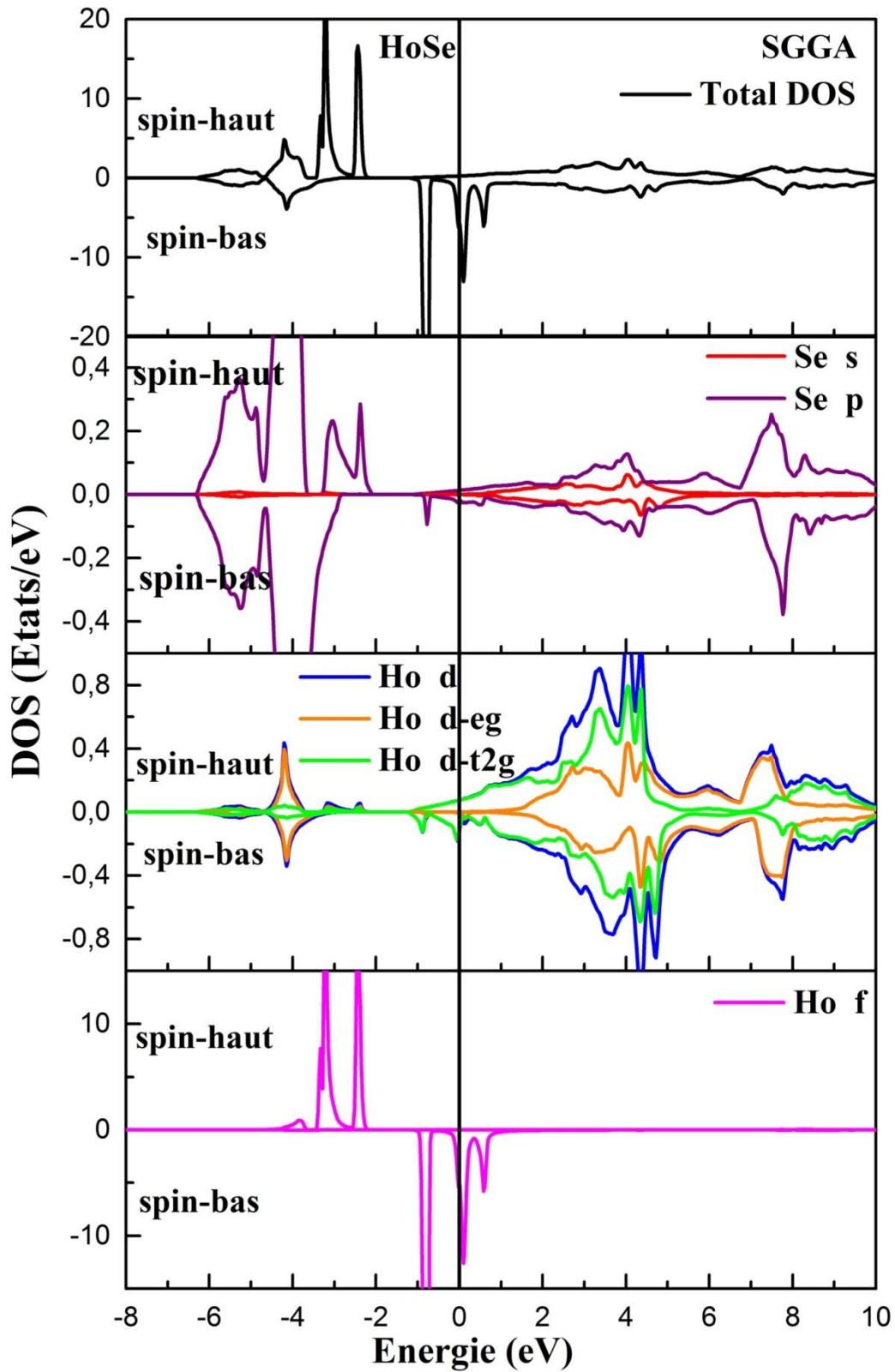


Figure III.60: Densités d'états totales et partielles du composé *HoSe* magnétique avec l'approche (SGGA)

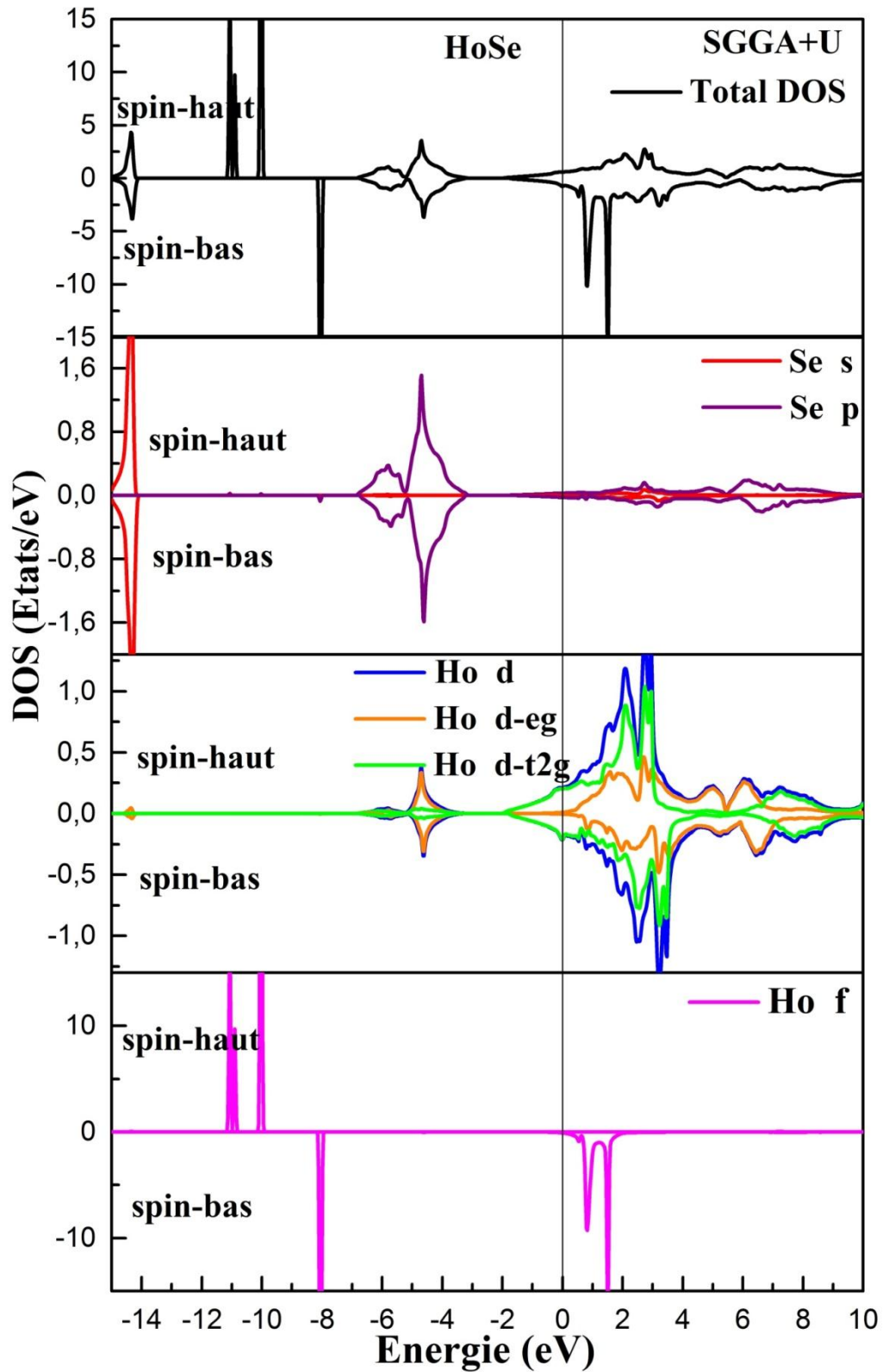


Figure III.61: Densités d'états totales et partielles du composé $HoSe$ magnétique avec l'approche (SGGA+U)

Références:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [2] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983).
- [3] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983).
- [4] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. J. Singh, Solid State Comm. 114, 15 (2000).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [6] W. Kohn, Phys. Rev. A 34, 737, 1986.
- [7] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43, 7570 (1991).
- [8] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, 1976.
- [9] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [10] Transformation in Crystallography -H. ARNOLD-Internationale Tables for Crystallography -Volume A.55
- [11] P. P. Ewald and C. Hermann, Strukturbericht 1913-1928 (Akademische Verlagsgesellschaft M.B.H., Leipzig, 1931)
- [12] Pearson WB. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, vol. 2. Oxford: Pergamon Press; 1967. p. 1.
- [13]. M. M. Elcombe, Proc. Roy. Soc. A300, 210 (1967).
- [14] F. Peng, H. Z. Fu, X. D. Yang, Physica B 403 (2008) 2851.
- [15] Faming Jun Yang, Haiyan Gao, Huiyang Wang, Xian feng Gou, Zhiping Hao, Li, Elastic properties and hardness calculations of lantha-nidenitrides in rock salt structure, Materials Chemistry and Physics 119 (2010) 499–504.
- [16] M. K. Wilkinson, H. R. Child, W. C. Koehler, J. W. Cable, E. O. Wollan, J. Phys. Soc. Jpn. (1962)
- [17] H. P. Klesnar, P. Rogl, High Temp. - High Pressures (1990)
- [18] H. Holleck, *Kfk Ber.* 3087b, 1981 (Kernforschungszentrum Karlsruhe).
- [19] R. C. Brown, N. J. Clark, J. Inorg. Nucl. Chem. (1974)
- [20] G. Busch, P. Junod, O. Vogt, F. Hulliger, Phys. Lett. (1963)
- [21] Faming Jun Yang, Haiyan Gao, Huiyang, Xianfeng Gou. Zhiping Hao, Li, Elastic properties and hardness calculations of Lanthanide nitrides in rocksalt structure, Materials Chemistry and Physics 119 (2010) 499-504.

- [22] Viput Srivastava Sanjay Bhajanker, P Sankar, Sanyal, structural, mechanical and thermal properties of some Holmium Pnictides under pressure, a theoretical approach, *Physica B* 407 (2012) 2376.
- [23] P. Fischer, W. Hälg, F. Hulliger, *Physica B+C* (Amsterdam) (1985)
- [24] F. Hulliger, M. Landolt, R. Schmelzger, *Rare Earth Mod. Sci. Technol.* (1982)
- [25] G. Bruzzone, G. B. Bonino, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis, Mat. Nat, Rend.* (1961)
- [26] M. Guittard, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* (1965)
- [27] Perdew, J.P. , Accurate density functional for the energy : real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole, *Phys. Rev. Lett.*, 55, p. 1665–1668, 1985.
- [28] Perdew, J.P. , Generalized gradient approximations for exchange and correlation-A look backward and forward, *Physica B*, 172, p. 1–6, 1991.
- [29] Perdew, J.P. , Chevary, J.A. , Vosko, S.H. , Jackson, K.A. , Pederson, M.R. , Singh, D.J. , et Fiolhais, C. , Atoms, molecules, solids, and surfaces : applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Phys. Rev. B*, 46, p. 6671–6687, 1992.
- [30] Von Barth, U. et Hedin, L. , A local exchange-correlation potential for the spin polarized case, *J. Phys. C. : Solid State Phys.*, 5, p. 1629–1642, 1972.
- [31] Anisimov, V.I. , Zaanen, J. , et Andersen, O.K. , Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I, *Phys. Rev. B*, 44(3), p. 943–954, 1991.
- [32] Liechtenstein, A.I. , Anisimov, V.I. , et Zaanen, J. , Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators, *Phys. Rev. B*, 52, p. 5467, 1995.
- [33] Dudarev, S.L. , Liechtenstein, A.I. , Castell, M.R. , Briggs, G.A.D. , et Sutton, A.P. , Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images, *Phys. Rev. B*, 56, p. 4900–4908, 1997
- [34] Dudarev, S.L., Botton, G.A. , Savrasov, S.Y., Humphreys, C.J., et Sutton, A.P., Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+*U* study, *Phys.Rev. B*, 57, p. 1505–1509, 1998.
- [35] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 266, 238 (1963).
- [36].Roland Bastardis, *Dérivations et extractions du modèles hamiltonien pour l'étude de composés à propriétés électroniques remarquables*, thèse de doctorat, Université Toulouse III- Paul Sabatier (2007).
- [37] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R.Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).
- [38] V.I. Anismov, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43, 7570 (1991).

- [39] Mohamed El Jouad , « *Modélisation et Spectroscopie des Vitrocéramiques Fluorées dopés par des Ions de Terres Rares pour Applications en Amplification dans l’Infrarouge* » thèse de doctorat », Université d’Angers (2010).
- [40] B. Wybourne, Spectroscopie properties of rare earths, Wiley Interscience, Nex York, 1965
- [41] M. Marabelli, P. Wachter, Physical Review B 36 (1987) 1238.
- [42] A. Fujimori, Physical Review B 27 (1983) 3992 28 (1983) 2281.
- [43] R.C. Karnatak, J.-M. Esteva, H. Dexpert, M. Gasgnier, P.E. Caro, L. Albert, Physical Review B 36 (1987) 1745.
- [44] H. Ogasawara, A. Kotani, K. Okada, B.T. Thole, Physical Review B 43 (1991) 854.
- [45] S.J. Duclos, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, A. Jayaraman, G.P. Espinosa, Physical Review B 38 (1988) 7755.
- [46] L. Gerward, J.S. Olsen, Powder Diffraction 8 (1993) 127.
- [47] A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigama, Physical Review B 50 (1994) 13297
- [48] L. Gerward, J. Staun Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, Journal of Alloys and Compounds 400 (2005) 56.
- [49] S. Mehrotra, A.K. Bandyopadhyay, Journal of Alloys and Compounds 436 (2007) 56.
- [50] N.V. Skorodumova, R. Ahuja, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, B. Johansson, B.I. Lundqvist, Physical Review B 64 (2001) 115108.
- [51] D.D. Koelling, A.M. Boring, J.H. Wood, Solid State Communications 47 (1983) 227.
- [52] S. Fabris, S. de Gironcoli, S. Baroni, G. Vicario, G. Balducci, Physical Review B 71 (2005) 041102.
- [53] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, Physical Review B 75 (2007) 035115.
- [54] Y. Jiang, J.B. Adams, M. van Schilfgaarde, Journal of Chemical Physics 123 (2005) 064701.
- [55] Z. Yang, T.K. Woo, M. Baudin, K. Hermansson, Journal of Chemical Physics 120 (2004) 7741.
- [56] J.L.F. Da Silva, M.V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, G. Kresse, Physical Review B 75 (2007) 045121.
- [57] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Physical Review B 44 (1991) 943.
- [58] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, Journal of Physics: Con- densed Matter 9 (1997) 767.
- [59].S.Shi,Y.Tang,C.Ouyang,L.Cui,X.Xin,P.Li,W.Zhou,H.Zhang,M.Lei,L.Chen,JournalofPhysicsandChemistryofSolids71(2010)788.

- [60] T.Gurel, R.Eryigit, *Physical Review B* 74(2006)014302.
- [61] M. Nolan, S. Grigoleit, D.C. Sayle, S.C. Parker, G.W. Watson, *Surface Science* 576 (2005) 217.
- [62] D.A. Andersson, S.I. Simak, B. Johansson, I.A. Abrikosov, N.V. Skorodumova, *Physical Review* 75 (2007) 035109.
- [63] T. Petit, C. Lemaignan, F. Jollet, B. Bigot, A. Pasturel, *Phil. Mag. B* 77, 779 (1998)
- [64] J.P. Crocombette, F. Jollet, L.T. Nga, T. Petit, *Phys. Rev. B* 64, 104107 (2001)
- [65] M. Freyss, T. Petit, J.P. Crocombette, *J. Nucl. Mater.* 347,44 (2005)
- [66] M. Freyss, N. Vergnet, T. Petit, *J. Nucl. Mater.* 352, 144(2006)
- [67] S.L. Dudarev, G. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, *Phys. Rev. B* 57, 1505 (1998)
- [68] K.N. Kudin, G.E. Scuseria, R.L. Martin, *Phys. Rev. Lett.* 89, 266402 (2002)
- [69] Y. Yun, H. Kim, H. Kim, K. Park, *Nucl. Engin. Tech.* 37, 293 (2005)
- [70] M. Iwasawa, Y. Chen, Y. Kaneta, T. Ohnuma, H.-Y. Geng, M. Kinoshita, *Mater. Trans.* 47, 2651 (2006)
- [71] F. Gupta, G. Brillant, A. Pasturel, *Phil. Mag.* 87, 2561 (2007)
- [72] H.Y. Geng, Y. Chen, Y. Kaneta, M. Iwasawa, T. Ohnuma, M. Kinoshita, *Phys. Rev. B* 77, 104120 (2008)
- [73] P. Nerikar, T. Watanabe, J.S. Tulenko, S.R. Phillpot, S.B. Sinnott, *J. Nucl. Mater.* 384, 61 (2009)
- [74] P. Larson and Walter R. L. Lambrecht , *Phy. Rev B* 75, 045114 (2007).
- [75] C. M. Aerts, P. Strange, M. Horne, W. M. Temmerman, Z. Szotek, and A. Svane, *Phys. Rev. B* 69, 045115 (2004).
- [76] M.J. Mehl, *Physical Review B : Condensed Matter* 47 (1993) 2493- 2500
- [77] E.Schreiber, O.I.Anderson, N. Soga. *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [78] S.Saib, N.Bouarissa, *Solid State Electron.* 50 (2006) 763
- [79] O. Gulseren, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 064103.
- [80] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [81] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* 65 (1952) 349.
- [82] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [83] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [84] C.H. Jenkins, S.K. Khanna, *Mech. Matter.* (2005) 62-72. ISBN 0-12-383852-5

- [85] S.F. Pugh, *Philos. Mag*45 (1954) 833.
- [86] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendn, Oxford, 1956.
- [87] J. Wang. S. Yip. *Phys. Rev. Lett.* 71 (19993) 4182.
- [88] J.Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Matter. Res.* 31 (2001) 199.
- [89] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [90] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, *Physica B* 293 (2001) 199.
- [91] O.I. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.
- [92] E. Schreiber. O.I. Anderson, Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1996.
- [93] The QHA code has been written developed by E.I. Isaev, <<https://qe-forge.org>>.
- [94] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, K. Umemoto, and R. M. Wentzcovitch, *Earth Planet Sci. Lett.* 224, 241(2004).
- [95] M.A. Blanco, E.Francisco. V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [96] M.A. Blanco, Martin Pendās, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 368 (1996) 245
- [97] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, *Europhys. Lett.* 32 (1995) 729.
- [98] M.A. Blanco, E.Francisco. V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [99] A.A. Maradudin, E.W. Montroll. G.H. Weiss, I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, New York, 1971.
- [100] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco and A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [101] E. Francisco M.A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107
- [102] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [103] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Annales de Chimie et de Physique* 10 (1819) 395-412.
- [104] Hill, *Proc. Phys. Soc. London* A65 (1952) 349.
- [105] Anisimov, V.I. , Zaanen, J. , et Andersen, O.K. , Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I, *Phys. Rev. B*, 44(3), p. 943–954, 1991.
- [106].Hasegawa A, Yanase A. *J Phys Soc Jpn* 1977;42:492.
- [107].Hasegawa A. *J Phys C: Solid State Phys* 1980;13:6147.
- [108].Petukhov AG, Lambrecht WRL, Segall B. *Phys Rev B* 1996;53:4324.
- [109].Perdew JP, Zunger A. *Phys Rev B* 1981;23:5048.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques, électroniques des composés *HoN*, *HoO*, *HoS* et *HoSe*, dans huit structures différentes: Chlorure de Sodium (NaCl), Chlorure de Césium (CsCl), la Zinc Blind (ZnS) (B3), PbO, tungsten carbide (WC), wurzite, NiAs et CuAu.

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

Tout d'abord, nous avons déterminé la stabilité structurale de ces quatre composés. Le calcul a prédit que la phase NaCl est la plus favorable, en effet ces résultats montrent un bon accord avec les constatations expérimentales. Les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibres, des modules de compressibilité et leurs premières dérivées sont trouvées en excellent accord avec celles calculées par l'expérience et par d'autres techniques théoriques disponible. Nous avons également pu évaluer les configurations magnétiques les plus stables de ces quatre composés: l'état ferromagnétique pour la structure NaCl.

Nous avons déterminé les pressions de transitions de la structure (B1) vers les structures (B2), (B3), (B10), (Bh), (B4), (B8₁) et (L1₀), par un calcul traditionnelle statique de l'énergie libre de Gibbs. Au cours de notre étude on note qu'en utilisant la (GGA): trois phase pour le composé *HoN* existe: B1 → L1₀, B1 → B10 et B1 → B2, pour le composé *HoO* deux phases sont présentes B1 → L1₀ et B1 → B10; trois phases également présentes pour les deux composés *HoS* et *HoSe* les transitions qui figurent sont : B1 → B2, B1 → B10 et B1 → L1₀. En revanche et en appliquant l'approximation (SGGA), on constate que le composé *HoN* passe par trois phases: B1 → B2, B1 → B10 et B1 → L1₀, pour les deux composés *HoO* et *HoS* on a les transitions suivantes: B1 → B10 et B1 → L1₀ et B1 → B2, une particularité est souligné pour le composé *HoSe*, en effet on une transition B1 → L1₀ → B2 une autre B1 → B10 → B2 et enfin une dernière B1 → B2. Cela est en bon accord avec l'expérimentation qui affirme que sous pression les mononitrides et les monochalcogénures à base de terre rare peuvent cristalliser dans plusieurs structures, pour les valeurs des pressions

Conclusion Générale

de transition (P_i) obtenues, nous considérons que nos résultats sont des prédictions pour le domaine de recherche de ces matériaux.

La terre rare se distingue par la présence des électrons des couches $4f$, qui donnent des composés à électrons fortement corrélés alors une correction de type *Hubbard* s'impose pour les électrons des couches $4f$, pour décrire l'état fondamental de ces composés, on applique l'approximation (SGGA+ U) qui se différencie à celle de la (SGGA) par la prise en compte des électrons $Ho-4f$ fortement corrélés.

Les moments magnétiques totaux pour les quatre composés sont presque égaux aux moments de la terre rare Ho pour les deux approximations (SGGA) et (SGGA+ U).

Nous avons effectué une étude des propriétés élastiques (constantes élastiques C_{ij} , le module de cisaillement G , module d'Young E , le coefficient de *Poisson* (σ) et le paramètre d'anisotropie A). Nos constantes élastiques obtenues obéissent aux conditions de stabilité, les valeurs calculées de A , sont inférieures à 1 indiquant que les composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$ ferromagnétiques présentent un comportement anisotrope. Pour analyser la rigidité de nos matériaux, nous avons calculé le module de Young. Nous concluons à partir de ce calcul que HoN est le matériau le plus rigide parmi nos quatre composés. Par ailleurs, la valeur du coefficient de *Poisson* est inférieure à 0,25, ce qui suggère une plus forte contribution ionique intra-atomique de liaison pour ces composés. La valeur critique du rapport B / G séparant le comportement ductile et fragile, ceux de nos matériaux sont inférieurs à 1,75, nos composés HoN , HoO , HoS et $HoSe$ sont classés comme matériaux fragiles.

L'étude des propriétés thermodynamiques de ces matériaux a été faite, en s'intéressant à l'influence de la température sur des grandeurs thermodynamiques, tel que le Volume normalisé, la capacité calorifique C_v , le module de compressibilité B , le module de la dilatation thermique α et la température de Debye θ_D .

A partir de nos calculs nous constatons que le volume normalisé V/V_0 augmente avec l'augmentation de la température. La capacité thermique obtenue pour les quatre composés au-delà de la température ambiante, obéit bien à la loi de *Dulong-Petit*, elle augmente pour les températures inférieures à 200K, puis elle se stabilise, se rapprochant de la valeur de *Dulong-Petit* de (50J/mol K); pour les hautes températures. On montre également que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température.

On remarque aussi que la température de *Debye* θ_D décroît linéairement lorsque la température augmente, les valeurs obtenues pour la température de *Debye* à température nulle et pression nulle l'ordre du calcul thermodynamique sont en bon accord avec celles retrouvées

Conclusion Générale

en utilisant les constantes élastiques et cela pour les différents composés dans les mêmes conditions.

Dans le cadre de la détermination des propriétés électroniques, nous avons calculé les structures de bande, les densités d'états partielles et totales et les densités de charge des quatre composés. L'application de la (SGGA) montre que nos quatre composés sont ferromagnétique métallique.

L'application de l'approximation (SGGA+ U) a conduit à une avancée considérable, en effet le caractère ferromagnétique métallique est observé dans la phase NaCl pour les composés *HoO*, *HoS* et *HoSe*, mais se transforme en semi-conducteur (spin dn) pour le composé *HoN*.

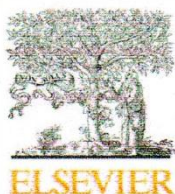
Pour le matériau *HoN*, nos (SGGA+ U) calculs montrent que le maximum de bande de valence (VBM) est situé au point de haute symétrie Γ et le minimum de la bande de conduction (CBM) au point X de la première zone de Brillouin (BZ) pour les spins minoritaires on a un gap indirect $\Gamma \rightarrow X$ avec une énergie égale à 0,5852 eV, pour les états de spins majoritaires le matériau a une nature ferromagnétique métallique. Ces deux états font de notre matériau un composé *HoN* ferromagnétique demi-métal. Donc, notre matériau *HoN* passe d'un ferromagnétique métal (SGGA) à un ferromagnétique demi-métal en utilisant (SGGA+ U) et cela est prouvé par d'autres études telles que les résultats de *Hasegawa* et *Yanase*, *Petukhov* et, par *Perdew* et *Zunger*. Pour les monochalcogénures *HoO*, *HoS* et *HoSe* pour le calcul (SGGA) et (SGGA + U) donnent les états localisés *Ho-f* au niveau de Fermi, faisant de ces composés des matériaux ferromagnétiques métalliques et pour le calcul (SGGA + U), le niveau de Fermi de chaque matériau est essentiellement occupés par les états $2p - O (S, Se)$ qui hybrident avec les états *Ho-5d* pour les deux états électroniques majoritaires et minoritaires ce qui donne à ces matériaux un comportement ferromagnétique métallique. Pour les derniers composés nous espérons que nos calculs contribueront aux recherches envisagées sur leurs propriétés.

En conclusion, l'approche FP-LAPW nous a permis de trouver des résultats satisfaisants, quand on les compare avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponible par conséquent cette méthode reste un outil puissant pour le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

Grâce au modèle quasi-harmonique de *Debye*, les dépendances du volume, module de compressibilité, les capacités calorifiques et de la température de *Debye* sur la température et la pression ont été obtenues avec succès.

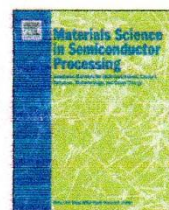
Finalement, nous espérons que ce travail soit une modeste contribution à la littérature concernant ce sujet.

Publication



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp

Ab initio calculations of structural, elastic, and thermodynamic properties of HoX (X=N, O, S and Se)



Mohammed Ameri^{a,*}, Fadila Belkharroubi^a, Ibrahim Ameri^b, Y. Al-Douri^c,
Bachir Bouhafs^d, Fatima Zohra Boufadi^a, Amina Touia^a, Keltouma Boudia^a,
Fouzia Mired^a

^a Laboratory of Physico-chemistry of Advanced Materials, University of Djillali Liabes, BP 89, Sidi-Bel-Abbes 22000, Algeria

^b Djillali Liabes University, Faculty of Exact Sciences, Department of Physics, PO Box 089, Sidi-Bel-Abbes 22000, Algeria

^c Institute of Nano Electronic Engineering, University of Malaysia Perlis, Kangar, Perlis 01000, Malaysia

^d Modeling and Simulation Materials Sciences Laboratory, Sidi-Bel-Abbes University, Sidi-Bel-Abbes 22000, Algeria

ARTICLE INFO

Available online 17 May 2014

Keywords:

Ab initio calculations
Structural properties
Elastic properties
Thermodynamic properties
HoX (X=N, O, S, Se)

ABSTRACT

We investigated the structural, elastic, and thermodynamic properties of HoX (X= N, O, S and Se), a series of pnictides and chalcogenides based on the rare-earth metal, Ho. These properties were studied by first-principles calculations of the total energy using the full-potential linearized augmented plane wave method. Calculations were performed within the generalized gradient approximation for the exchange correlation potential. Structural parameters, namely, lattice parameter, bulk modulus and its pressure derivative, and cohesive energy with and without spin polarization of the structures NaCl, CsCl, ZB, tetragonal crystal, WC, NiAs, PbO, and wurtzite were determined. Elastic constants were derived from the stress–strain relation at 0 K. We also determined the thermodynamics properties for HoX through the quasiharmonic Debye model. The temperature and pressure variation of the volume, bulk modulus, thermal expansion coefficient, heat capacities, and Debye temperature at various pressures (0–50 GPa) and temperatures (0–1500 K) were predicted.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Over the past decade, compounds of rare-earth (RE) metals have captured the curiosity of many investigators [1–7]. These materials feature varied interactions between f electrons and conduction electrons under high pressure. In particular, their 4f band is partially filled, and extended valence states coexist in the same energy range, leading to complex electronic properties [8]. The structural, optical, and electrical properties of RE monpnictides and monochalcogenides at high pressure have been widely studied. Many experimental studies have been done to understand

the effect of pressure on their behavior [9–25,36]. The RE pnictides REX (X=N, P, As, Sb, Bi) have been the subject of experimental and theoretical studies because of their practical applications in nonlinear optics, electro-optic components, glass-making, grinding alloys, composites lasers, phosphorous lasers, and electronic devices [26–37]. RE pnictides constitute a part of the green technology industry; they are used to improve energy yields of magnets, batteries, glass, and computers [38–43]. RE chalcogenides, REY (Y=O, S, Se, Te), have been intensively studied because of their interesting physical characteristics, including complex magnetic structures, pressure-induced insulator–metal transitions, unique valence fluctuations, and unusual Fermi surface properties [44,45]. The f shell of RE monpnictides and monochalcogenides are stable at ambient conditions; but with the application of pressure,

* Corresponding author. Tel.: +213 7 72 53 44 47.
E-mail address: ltnsameri@yahoo.fr (M. Ameri).

the nature of *f* electrons may change from localized to itinerant, leading to significant changes in structural, physical, and chemical properties of these compounds. A decrease in lattice spacing leads to destabilization of the *f* shell, which causes a significant change in their structural, physical, and chemical properties [8–46].

RE mononictides of N, P, As, Sb, and Bi, as well as RE monochalcogenides of S, Se, and Te, including monoxides, crystallize in a face-centered cubic structure of the NaCl type (B1) [44,47–49]. This behavior has been the reason for interest in holmium nitride (HoN), holmium oxide (HoO), holmium sulfide (HoS), and holmium selenide (HoSe). Full-potential augmented plane wave (FP-LAPW) calculations may be done to differentiate electronic states into core, semicore, and valence states [50]. [N] ≡ [He] 2s² 2p³, [O] ≡ [He] 2s² 2p⁴, [S] ≡ [Ne] 3s² 3p⁴, [Se] ≡ [Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p⁴, and [Ho] ≡ [Xe] 6s² 4f¹¹.

The inner shells for HoX were treated as core states. The valence electronic configurations chosen in our calculation were 2s²2p³, 2s²2p⁴, 3s²3p⁴, 4s²3d¹⁰4p⁴, and 6s²4f¹¹ for N, O, S, Se, and Ho, respectively. The configurations of Ho show that the 6s orbital is singly filled and 4f orbitals are progressively filled with electrons. The properties of these solids depend on the nature and interaction between the 4f shell and 5d electrons, which vary with interatomic distance and with externally applied pressure. Certain levels of pressure induce valence and structural phase transition. Many theoretical as well as experimental studies have been carried out to understand the role of 4f electrons under pressure [51–54]. To our knowledge, the structural, electronic, elastic, lattice, dynamic, and thermodynamic properties of HoX (X=N, O, S, Se) have not been studied systematically. Therefore, we calculated physical properties of these compounds, in each one of the structures B1, B2, B3, B4, B8₁, B10, Bh and L1₀. These properties are optimized lattice parameter (*a*₀), bulk modulus (*B*), pressure derivative of bulk modulus (*B'*), as well as cohesive energy (*E*_{coh}) with and without spin polarization (SP).

The main objective was to intensively examine the structural, elastic, and thermodynamic properties of HoX (X=N, O, S, Se). Thus, the pressure and temperature dependence of volume, *B*, thermal expansion coefficient (*α*), heat capacities, entropy, and Debye temperature (*θ*_D) were also investigated. Our research focused on the mechanical, lattice dynamic and thermodynamic properties. We also examined the second-order elastic constants (*C*_{ij}), Zener anisotropy factor (*A*), Poisson's ratio (*ν*), Young's modulus (*E*), and isotropic shear modulus (*G*) of the B1 structure under ambient conditions. Our calculations were performed by using the FP-LAPW method. This paper is organized as follows in section 2, we give a brief description of the of the computational approach used in this work. Results of the present calculations as well as discussions are given in section 3. Finally, we present a brief conclusion.

2. Computational method

Density functional theory was employed within the framework of another study [55]. Calculation is based on the FP-LAPW method as implemented in the WIEN2K code [56,57]. The total energy calculation was performed by using the generalized gradient approximation (GGA) parameterized

by Perdew, Burke, and Ernzerhof [58]. Basis functions, charge density, and potential were expanded as combinations of spherical harmonic functions inside non-overlapping Fourier series in the interstitial region. *l* expansion of nonspherical potential and charge density in the muffin-tin spheres was performed up to *l*_{max} = 10 is the maximum value for partial waves inside the atomic sphere. We compute equilibrium lattice constants and bulk moduli by fitting the total energy versus volume, we have expanded the basis function up to *R*_{MTKmax} = 8 (*R*_{MT} is the average radius of the spheres muffin-tin and *K*_{max} is the maximum value of the wave vector **K** = **k** + **G**). Accurate Brillouin zone integrations are performed using the standard special k-points technique of Monkhorst and Pack (MP) [59]. We used the quasiharmonic Debye model to obtain the thermodynamic properties of HoX (X= N, O, S, Se) [60–63].

The number of k-points, in the irreducible wedge of the Brillouin zone (BZ), which ensures the convergence is 55 k points for the (B1), (B2) and (B3), we used for (B4) 48 kpts., for (B10) 168 k-points, for (L1₀) 126 k points and for Bh and B8₁ structures we used 96 k points. For the (B1), (B2) and (B3) we have used 9 × 9 × 9 MP meshes; for (B10) we have used 10 × 10 × 14 MP, and for L1₀ we have used 11 × 11 × 11 MP, for (Bh) structure (11 × 11 × 10) MP is used and finally for (B8₁) structure we have used 14 × 14 × 7 MP. The corresponding integrating points over the irreducible BZ were 168 k points for the B10 structure, 126 k points for the L1₀ structure, and 96 k points for the Bh and B8₁ structures.

This paper is organized as follows in section 2, we give a brief description of the of the computational approach used in this work. Results of the present calculations as well as discussions are given in section 3. Finally, we present a brief conclusion.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Equilibrium values of *a*₀, *B*, and *B'* for HoX (X=N, O, S, Se) were computed by minimization of the total energies for different values of the lattice constant using Murnaghan's equation of state (EOS) [64]. Calculations using GGA were performed for the B1, B2, B3, B4, Bh, B8, B10, and L1₀ structures with and without SP. Coordinates of Wyckoff positions and space group for each structure are as respectively listed as follows. NaCl (B1): (Ho: 0, 0, 0) (X: 1/2, 1/2, 1/2), space group *Fm* $\bar{3}$ *m* (225); CsCl (B2): (Ho: 0,0,0) (X: 1/2, 1/2, 1/2), space group *Pm* $\bar{3}$ *m* (221); zinc-blende (B3): (Ho: 0, 0, 0) (X: 1/4, 1/4, 1/4), space group *F* $\bar{4}$ *3m* (216); tetragonal crystal (B10): (Ho: 0, 0, 0) (X: 1/2, 1/2, 1/2), space group *P4/mmm* (123); tungsten carbide (WC) (Bh): (Ho: 0, 0, 0) (X: 2/3, 1/3, 1/2), space group *P* $\bar{6}$ *m*2 (187); wurtzite (B4): (Ho: 2/3, 1/3, z_{Ho}) (X: 1/3, 2/3, z_X), space group *P6*₃*mc* (186); NiAs (B8₁): (Ho: 0, 0, 1/2) (X: 1/3, 2/3, 1/4), space group *P6*₃*mmc* (194); CuAu (*N* → *O* → *S* → *Se*) (L1₀): (Ho: 0, 0, 0) (X: 1/2, 1/2, 1/2), space group *P4/mmm* (123). Plots for variations of the total energy with volume for the the eight structures are shown in Fig. 1. Calculations were done by using the GGA for the two cases with and without SP (spin polarized). It can be clearly seen that the B1 structure is the most energetically stable at zero pressure.

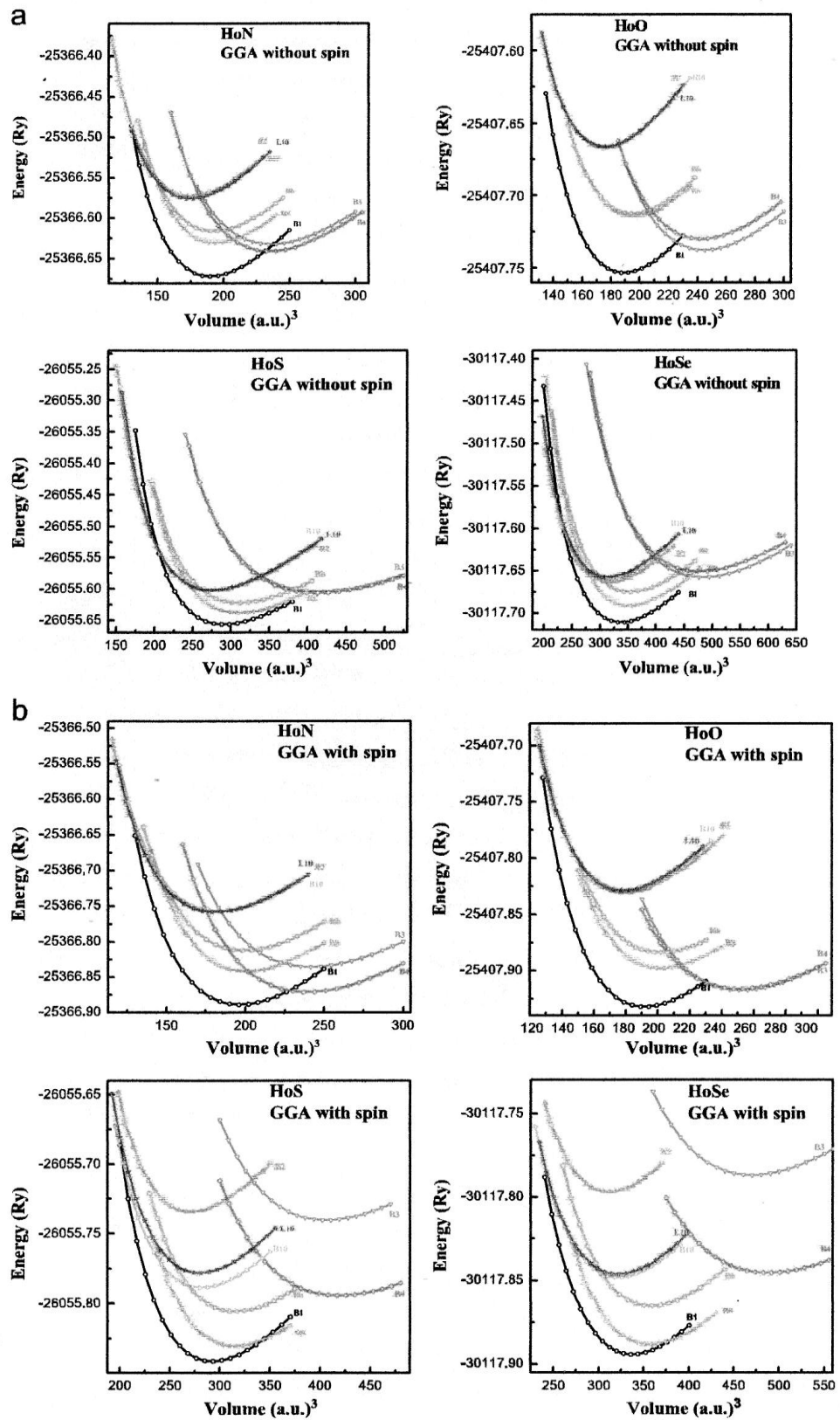


Fig. 1. (a) Variation of the total energy with volume among different structures without spin. (b) Variation of the total energy with volume for different structures of HoN, HoO, HoS, and HoSe with spin.

Results of our calculations for a_0 , B , B' , and E_{coh} for each structure of HoX (X=N, O, S, Se) with and without SP are summarized in Table 1. The present values of lattice

constants with and without SP for B1 structure of all compounds have been compared with experimental values for HoN for HoS and HoSe [63–76] They are in good

Table 1

Calculated equilibrium lattice constant (a_0), bulk modulus (B), pressure derivate of bulk modulus (B') spin polarized (SP), and cohesive energy of HoN, HoO, HoS, and HoSe with B1, B2, B3, B4, B8₁, B10, Bh, and L1₀ structures with and without spin polarization.

Material	Structure	Reference	a (Å ³)	c (Å ³)	c/a	B (GPa)	B'	E_{coh} (eV/pair)	
HoN	B1	Present (GGA)	4.9279	–	–	139.38	4.37	13.96	
		Present (GGA+SP)	4.8826	–	–	148.75	4.61	13.2	
		Experimental	4.87 ^a , 4.8732 ^b						
			4.871 ^c , 4.8733 ^d						
	theoretical	4.877 ^e							
		4.851 ^f				138 ^g , 137.6 ^h			
	B2	Present (GGA)	2.9592	–	–	127.99	4.97	12.61	
		Present (GGA+SP)	2.9815	–	–	126.98	4.2	11.82	
	B3	Present (GGA)	5.1897	–	–	99.18	4.64	13.56	
		Present (GGA+SP)	5.2308	–	–	105.89	4.71	13	
	B4	Present (GGA)	3.7419	5.7237	1.5296	103.57	4.33	13.54	
		Present (GGA+SP)	3.7828	5.7181	1.5116	112.45	4.68	12.99	
	B8 ₁	Present (GGA)	3.3759	5.8301	1.727	131.31	4.43	13.04	
		Present (GGA+SP)	3.3972	5.9658	1.7561	138.98	4.52	12.73	
	B10	Present (GGA)	3.25895	2.3025	0.7065	131.93	4.38	13.63	
		Present (GGA+SP)	3.30427	2.3487	0.7108	126.86	4.16	11.79	
	Bh	Present (GGA)	3.3064	3.0084	0.9098	124.42	4.08	13.22	
		Present (GGA+SP)	3.3452	3.0447	0.9101	129.19	4.55	12.55	
	L1 ₀	Present (GGA)	2.9089	2.9052	0.9987	129.82	4.26	12.66	
Present (GGA+SP)		2.9406	2.936	0.9984	127.04	4.55	11.80		
HoO	B1	Present (GGA)	5.15	–	–	119.42	4.17	13.77	
		Present (GGA+SP)	5.1448	–	–	122.86	4.42	12.4	
	B2	Present (GGA)	2.9636	–	–	125.66	4.02	12.6	
		Present (GGA+SP)	2.9937	–	–	120.46	4.56	10.61	
	B3	Present (GGA)	5.2535	–	–	89.36	4.48	13.43	
		Present (GGA+SP)	5.3053	–	–	89.97	4.53	11.67	
	B4	Present (GGA)	3.7458	5.9229	1.5812	85.89	4.23	13.46	
		Present (GGA+SP)	3.7955	5.9513	1.568	81.91	4.61	12.16	
	B8 ₁	Present (GGA)	3.4625	5.9335	1.7136	108.27	4.03	13.25	
		Present (GGA+SP)	3.4021	5.99	1.7607	105.86	4.28	14.33	
	B10	Present (GGA)	3.2669	2.3098	0.707	117.71	4.34	12.59	
		Present (GGA+SP)	3.3779	2.3491	0.6954	121	4.04	10.6	
	Bh	Present (GGA)	3.3135	3.0358	0.9162	107.53	4.03	13.21	
		Present (GGA+SP)	3.3467	3.0809	0.9206	103.32	4.31	11.74	
	L1 ₀	Present (GGA)	2.9124	2.9145	1.0007	119.68	4.08	12.59	
		Present (GGA+SP)	2.953	2.9365	0.9944	126.12	4.42	9.63	
	HoS	B1	Present (GGA)	5.5659	–	–	64.44	4.04	11.22
			Present (GGA+SP)	5.4761	–	–	70.1	4.18	11.39
			Experimental	5.461 ^g , 5.438 ^h					
5.465 ⁱ , 5.457 ^j									
B2		Present (GGA)	3.44	–	–	59.98	3.98	10.48	
		Present (GGA+SP)	3.4247	–	–	69.33	4.53	9.93	
B3		Present (GGA)	6.2664	–	–	39.59	3.68	10.58	
		Present (GGA+SP)	6.2196	–	–	43.74	4.28	10.02	
B4		Present (GGA)	4.4679	7.0776	1.5841	39.13	3.99	10.54	
		Present (GGA+SP)	4.5144	7.0348	1.5583	37.74	4.37	10.75	
B8 ₁		Present (GGA)	3.9408	6.8578	1.7402	58.72	3.98	10.96	
		Present (GGA+SP)	3.9676	6.8494	1.7263	60.83	4.18	11.24	
B10		Present (GGA)	3.7827	2.6754	0.7073	63.81	4.04	10.48	
		Present (GGA+SP)	3.8168	2.6962	0.7064	65.36	3.97	10.68	
Bh		Present (GGA)	3.8591	3.5718	0.9255	55.96	3.89	10.75	
		Present (GGA+SP)	3.8714	3.5987	1.0298	57.96	4.13	10.91	
L1 ₀		Present (GGA)	3.3727	3.3723	0.9998	63.31	4.33	10.48	
		Present (GGA+SP)	3.3955	3.395	0.9998	68.66	4.18	10.56	
HoSe		B1	Present (GGA)	5.7488	–	–	52.51	3.81	10.41
	Present (GGA+SP)		5.7474	–	–	58.69	3.97	10.62	
	Experimental		5.666 ^k , 5.687 ^l						
			5.680 ^m						
	B2	Present (GGA)	3.6094	–	–	50.01	3.89	9.75	
		Present (GGA+SP)	3.5871	–	–	61.44	3.92	9.3	
	B3	Present (GGA)	6.5876	–	–	32.85	3.59	9.69	
		Present (GGA+SP)	6.5291	–	–	36.01	4.06	9.16	
	B4	Present (GGA)	4.7058	7.3759	1.5674	32.39	3.81	9.59	
		Present (GGA+SP)	4.7564	7.3815	1.5519	30.9	4.31	9.96	
	B8 ₁	Present (GGA)	4.1137	7.1265	1.7324	47.74	3.89	10.14	
		Present (GGA+SP)	4.1465	7.0997	1.7122	50.05	4.14	10.54	

Table 1 (continued)

B10	Present (GGA)	3.9583	2.8032	0.7082	53.13	3.99	9.71
	Present (GGA+SP)	3.9906	2.8189	0.7064	54.68	3.87	9.99
Bh	Present (GGA)	4.0223	3.7285	0.9269	44.62	3.77	9.93
	Present (GGA+SP)	4.0204	3.786	0.9417	48.58	3.79	10.23
L1 ₀	Present (GGA)	3.5288	3.5319	1.0009	52.27	4.34	9.68
	Present (GGA+SP)	3.5559	3.5539	0.9994	55.14	4.09	9.97

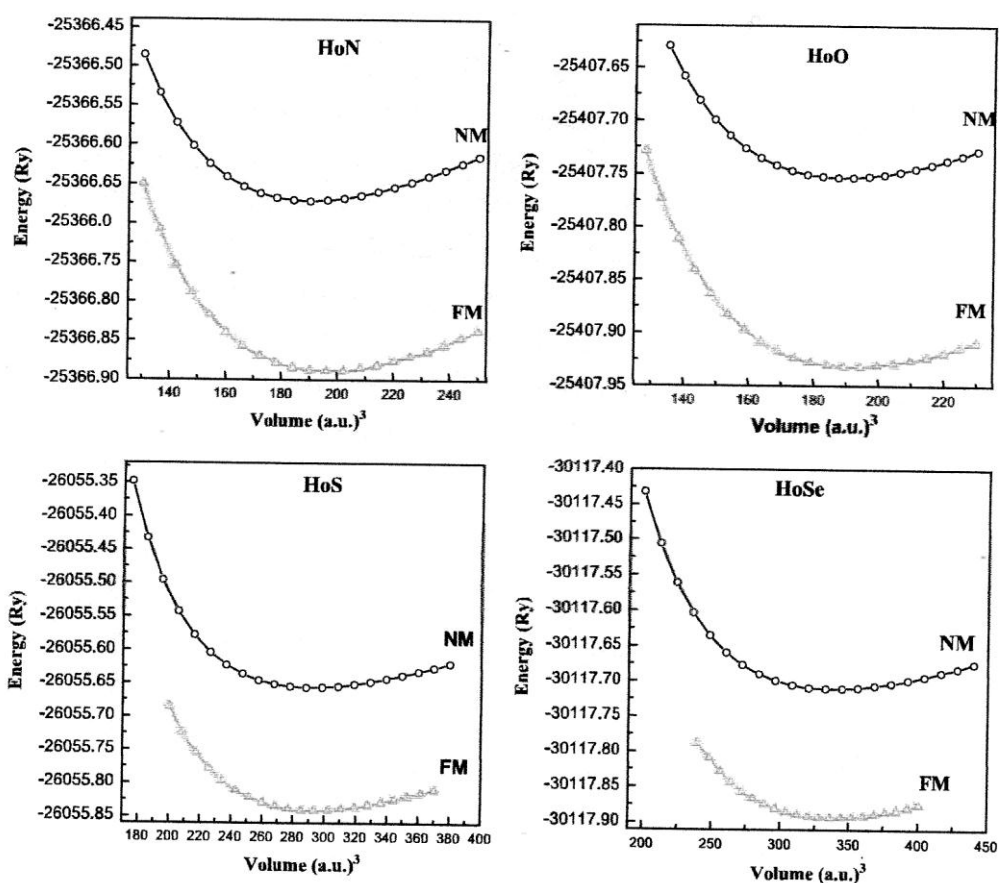
^a Exp. [63].^b Exp. [64].^c Exp. [65].^d Exp. [66].^e Exp. [67].^f Interionic potential theory, Exp. [68].^g Interionic potential theory, Exp. [69].^h Exp. [70].ⁱ Exp. [71].^j Exp. [72].^k Exp. [73].^l Exp. [74].^m Exp. [75].

Fig. 2. Total energy versus volume of HoN, HoO, HoS, and HoSe with B1 structure in the ferromagnetic (FM) and nonmagnetic (NM) states.

agreement. For HoO their experimental data is not available.

Our optimized lattice parameters without SP, for B1 structures of HoN, HoO, HoS and HoSe compounds are found to be 4.9279, 5.1500, 5.5659 and 5.7488 Å respectively. It can be seen from Table 1 that, the lattice constants for B1 phase are in correlation with the variation of the

size of atoms in these compounds. The values of a_0 for the B1 structure with and without SP are in good agreement with the experimental values. Values of B for the B1 structures of HoN, HoO, HoS, and HoSe without SP were found to be 139.38, 119.42, 64.44, 52.51 GPa, respectively and with SP values the v are 148.75, 122.86, 70.10, and 58.69 GPa. The same trend in B' for B1 structures of HoN, HoO,

HoS and HoSe compounds without SP was observed (Table 1). Its values are 4.37, 4.17, 4.04, and 3.81, respectively. Values for the B1 structures with SP are 4.61, 4.42, 4.18, and 3.97, respectively. The trends in a_0 , B , and B' may be explained by the larger lattice constants of the heavier atoms. B and B' are smaller for the same atoms or at larger atomic numbers. As seen in Table 1. The same variation of a_0 , B and B' is mentioned for HoN, HoO, HoS and HoSe for the structures B2, B3, B4, Bh, B81, B10, and L10 have similar trend as those for the B1 structure: a_0 increases in the order $N \rightarrow O \rightarrow S \rightarrow Se$, and B with B_0 decreases: $HoN < HoO < HoS < HoSe$. In the absence of experimental data, no comparison could be made.

To determine the stability of the B1 structures of HoN, HoO, HoS, and HoSe, we examined their ferromagnetic (FM) state since it is more stable than the nonmagnetic (NM) state. We plotted the total energy versus volume (Fig. 2). The figure clearly shows that the FM state of B1 structures is more stable than the NM state. E_{coh} is a measure of strength of the forces that bring atoms together in the solid state. Thus, the E_{coh} values for the B1, B2, B3, B4, B81, Bh, B10, and L10 structures of HoN, HoO, HoS, and HoSe with and without SP were calculated. E_{coh} of the different phases is defined as the difference in the total energy of the pure constituent atoms at infinite separation and the total energy of the phase:

$$E_{coh}^{AB} = [E_{atom}^A + E_{atom}^B] - E_{total}^{AB} \quad (1)$$

where E_{coh}^{AB} is the total energy for HoX at equilibrium lattice constant, E_{total}^{AB} is the total energy of HoX ($X=N, O, S, Se$) with equilibrium lattice constant, and E_{atom}^A and E_{atom}^B refer to the atomic energies of the pure constituents. The computed E_{coh} values (Table 1) were found to be 13.96, 13.77, 11.22, and 10.41 electronvolts per atom for the NM state of the B1 structures of HoN, HoO, HoS, and HoSe, respectively. For the FM state of the B1 structure, the values were found to be 13.20, 12.40, 11.39, and 10.62 electronvolts per atom, respectively, decrease in the order $HoN < HoO < HoS < HoSe$. This trend is opposite to that for a_0 and B . In absence of theoretical or experimental comparison of calculated E_{coh} with previous data are not available.

3.2. Elastic properties

Determination of the elastic properties provides very important information about the mechanical and dynamic characteristics such as interatomic potentials, EOS, and phonon spectra. Elastic properties contribute to thermodynamic properties such as specific heat, thermal expansion, θ_D , melting point, and Grüneisen parameter (γ) [77–79]. In our case, the four compounds have a cubic symmetry; hence, only three independent elastic constants, C_{11} , C_{12} , and C_{44} , needed to be calculated. C_{ij} values were obtained through the Mehl method by calculating

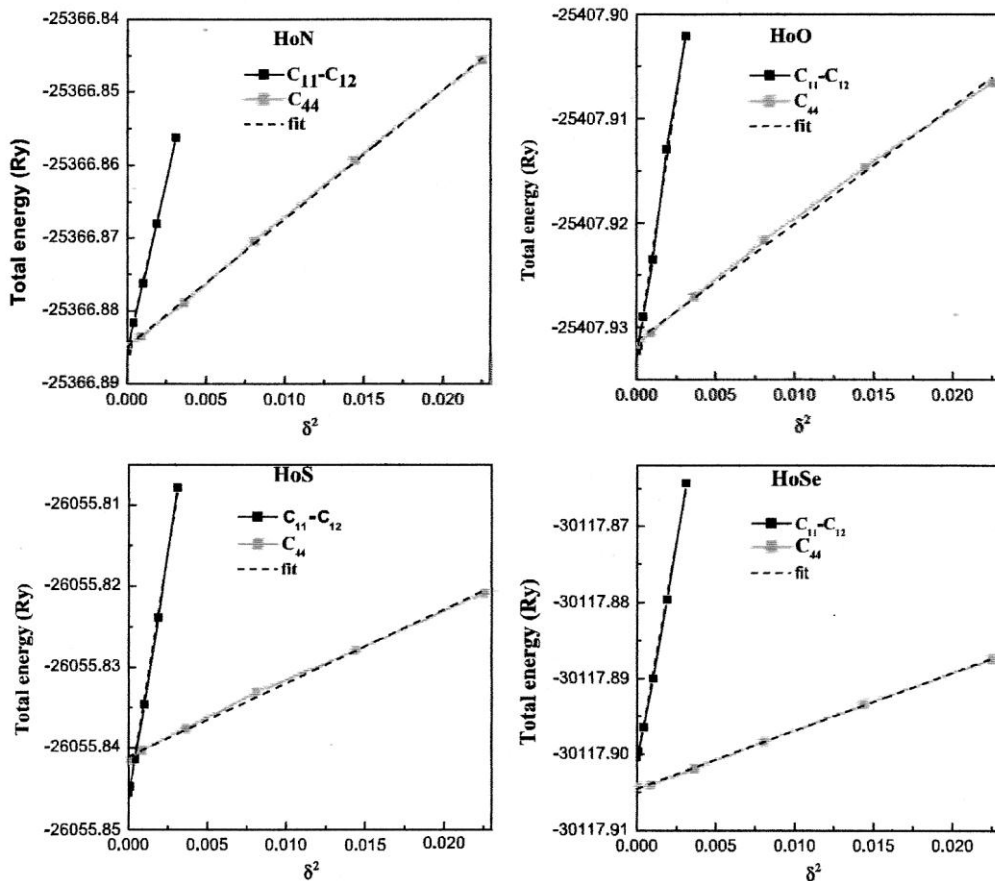


Fig. 3. Total energy variation as function of the square tetragonal and orthorhombic strains.

the total energy as a function of volume-conserving strains [80,81]. Determination of C_{ij} values and the nature of strain must be defined. For the orthorhombic strain conserving volume, $C_{11} - C_{12}$ is calculated:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

The total energy is influenced by the strain application and is expressed as

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 6(C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O[\delta^3] \quad (3)$$

B is calculated from the formula

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (4)$$

To identify C_{44} , we used a monoclinic strain conserving volume defined as

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (5)$$

The total energy is thus

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V_0\delta^2 + O[\delta^4] \quad (6)$$

Fig. 3 shows the variation of the relative energy with the square of the tetragonal and orthorhombic strains used to determine $C_{11} - C_{12}$ and C_{44} . It is clear that the calculated energy varies linearly with applied stress. The calculated slopes were found to be equal to 3.29 and 0.49, 3.14 and 0.46, 3.51 and 0.22, and 3.29 and 0.19 Ry for tetragonal and orthorhombic structures of HoN, HoO, HoS, and HoSe, respectively. The computed values of elastic constants C_{ij} are listed in Table 2. The elastic constants give important indication concerning the nature of the forces operating in solids and provide knowledge on the stability and stiffness of materials, such as elasticity, mechanical stability. The calculations of the elastic constants are very significant to understand and give information about the stability of our material. We determine the elastic constants which are related to the bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus E , poisson's ratio ν which are frequently measured for polycrystalline materials when investigating their hardness.

C_{ij} of HoX (X=N, O, S, Se) with NaCl (B1) structure with SP at ambient and at hydrostatic pressure were calculated.

Calculation of elastic moduli requires knowledge of the energy derivative as a function of lattice strain. For the cubic system, there are only three independent C_{ij} values, namely, C_{11} , C_{12} , and C_{44} .

To examine the stability of compounds with the B1 structure, we calculated C_{ij} for the structure with equilibrium lattice. The C_{ij} values for the four compounds are listed in Table 2. We compared our results against the Born–Huang criteria for stability [82] by using the relations $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, and $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$. We found that the B1 structure satisfies the Born–Huang criteria; thus, the four compounds were mechanically stable at ambient pressure.

B , G , E , and ν are the most interesting elastic properties of polycrystalline materials used in investigating their hardness. B , G , E and ν were also calculated in terms of the computed data by using the relations given in Table 2. B , which represents resistance to fracture [83], is inversely proportional to the bond length. For structures with small atomic size and short bond length, B is large. Among all structures of the compounds, B1 had the smallest value of B . B of the B1 structure of HoN, HoO, HoS, and HoSe (by GGA with SP) are 149.8, 121.2, 72.4, and 58.1 GPa (Table 2).

There is vast amount of information on the engineering of anisotropic crystals [84]. A is a measure of the degree of anisotropy in solids. It takes the value of 1 for a completely isotropic material. A values smaller or greater than unity correspond to a degree of elastic anisotropy. A calculated from C_{ij} is defined by the relation $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ [85]. Calculated A values for HoN, HoO, HoS, and HoSe under ambient temperature and pressure are 0.6, 0.59, 0.25, and 0.23, respectively, which are smaller than 1 (Table 2). G , E , and ν are often measured for polycrystalline materials and are calculated in terms of the computed C_{ij} through Eqs. (1)–(3) [80,86,87]. G is a measure of resistance to reversible deformations during exposure to shear stress [83]. It is the ratio of shear stress to shear strain:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (7)$$

Computed G values for HoN, HoO, HoS, and HoSe are 93.5, 75.76, 51.2, and 40.7 GPa, respectively. The values of G decrease from HoN < HoO < HoS < HoSe., and, therefore, with increasing atomic number (Table 2).

E is very important for industrial applications, as it is a measure of stiffness of solids [88]. It is defined as the ratio of tensile stress to tensile strain. We calculated E through

Table 2

Calculated elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44} (GPa)), bulk modulus B (GPa), Young's modulus E (GPa), shear modulus G (GPa), Poisson's ratio ν , and anisotropy factor A for HoX (X=N,O, S, Se).

Material	Reference	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{11} - C_{12}$	B	G	E	A	ν	B/G
HoN	GGA+SP	313.9	67.76	73.78	246.14	149.8	93.5	232.2	0.60	0.24	1.60
	Theoretical	399 ^a , 270 ^b	7 ^a , 71 ^b	191 ^a , 70 ^b						0.018 ^a , 0.38 ^b	
HoO	GGA+SP	255.36	54.12	59.18	201.24	121.2	75.76	188.1	0.59	0.24	1.59
HoS	GGA+SP	196.5	10.37	23.16	186.13	72.4	51.12	124.14	0.25	0.21	1.42
HoSe	GGA+SP	159.2	7.57	17.34	151.53	58.1	40.7	98.98	0.23	0.21	1.42

^a Exp. [68].

^b Interionic potential theory [69].

This model allows determination of all thermodynamic quantities from the calculated energy-volume points. For the calculations, the non-equilibrium Gibbs function G^* was used:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V), T] \quad (10)$$

$G^*(V,P,T)$ is the non-equilibrium Gibbs function, $E(V)$ is the total energy for per unit cell, $P(V)$ is the constant hydrostatic pressure condition θ_D is the Debye temperature and A_{vib} : is the vibrational Helmholtz free energy According to quasiharmonic Debye model of phonon density of states, A_{vib} as [92,93] is described as follows:

$$A_{vib}(\theta_D, T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (11)$$

where n is the number of atoms per formula unit, K_B is the Boltzmann's constant, and $D(\theta_D/T)$ represents the Debye

integral. For an isotropic solid, θ_D is expressed as [92–94]

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_b} \left[6\pi^2 V^{1/3} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (12)$$

θ_D is the Debye temperature, M is the molecular mass per unit cell, B_S is the adiabatic bulk modulus, σ is the Poisson ratio, K_b is the Boltzmann constant and N is number of atoms per formula unit. [95]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (13)$$

Details of the values of $f(\sigma)$ and B_S are given in various references [96–98]. ν is taken as 0.25 [99]. Therefore, the non-equilibrium G^* is a function of V , P , and T . It is minimized with respect to V :

$$\left[\frac{\partial G(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (14)$$

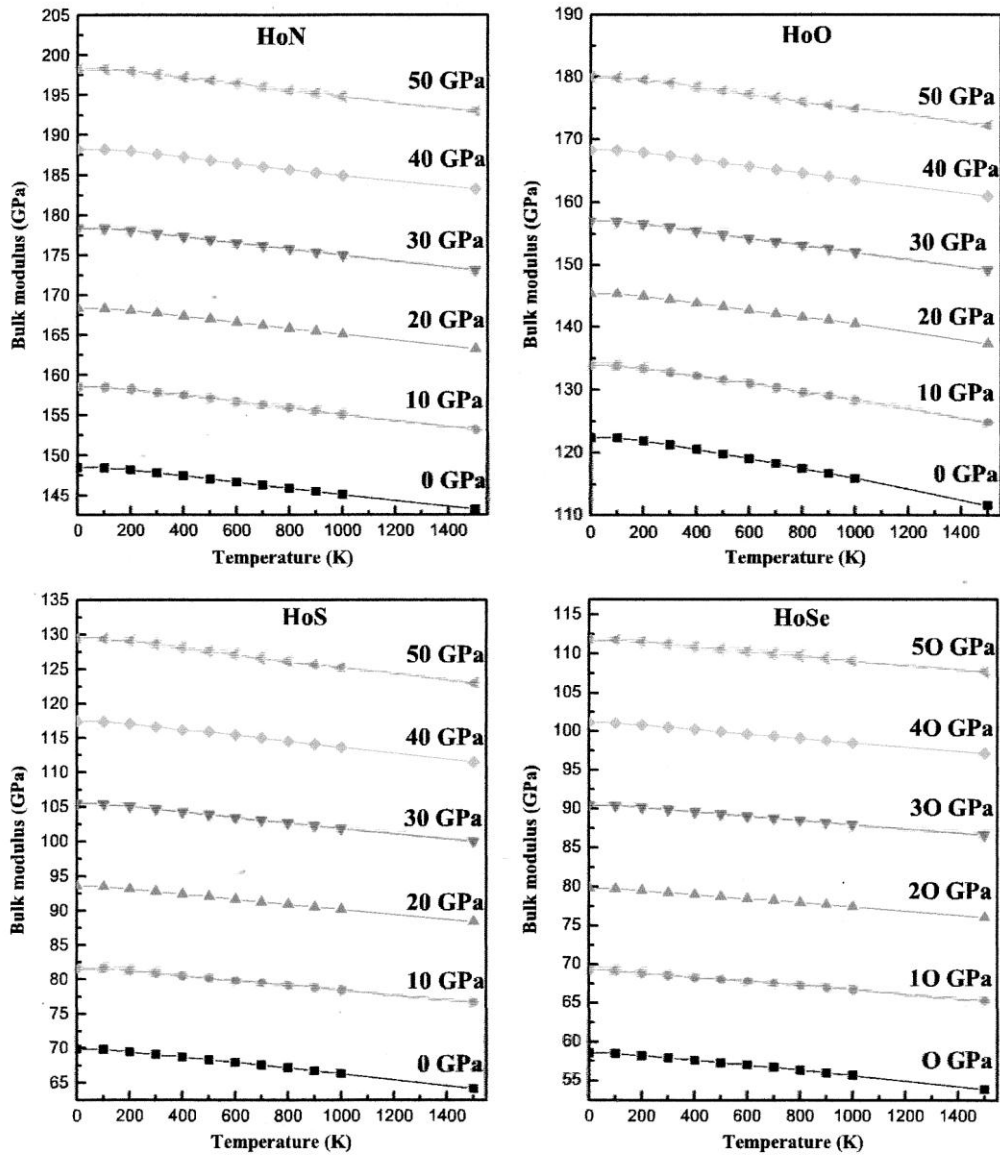


Fig. 5. Variations of bulk modulus with temperature ($P=0, 10, 20, 30, 40,$ and 50 GPa) for the B1 structure of HoN, HoO, HoS, and HoSe.

This model allows determination of all thermodynamic quantities from the calculated energy-volume points. For the calculations, the non-equilibrium Gibbs function G^* was used:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D(V), T) \quad (10)$$

$G^*(V,P,T)$ is the non-equilibrium Gibbs function, $E(V)$ is the total energy for per unit cell, P (V) is the constant hydrostatic pressure condition θ_D is the Debye temperature and A_{vib} : is the vibrational Helmholtz free energy. According to quasiharmonic Debye model of phonon density of states, A_{vib} as [92,93] is described as follows:

$$A_{vib}(\theta_D, T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (11)$$

where n is the number of atoms per formula unit, K_B is the Boltzmann's constant, and $D(\theta_D/T)$ represents the Debye

integral. For an isotropic solid, θ_D is expressed as [92–94]

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_b} \left[6\pi^2 V^{1/3} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (12)$$

θ_D is the Debye temperature, M is the molecular mass per unit cell, B_S is the adiabatic bulk modulus, σ is the Poisson ratio, K_b is the Boltzmann constant and N is number of atoms per formula unit. [95]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (13)$$

Details of the values of $f(\sigma)$ and B_S are given in various references [96–98]. ν is taken as 0.25 [99]. Therefore, the non-equilibrium G^* is a function of V , P , and T . It is minimized with respect to V :

$$\left[\frac{\partial G(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (14)$$

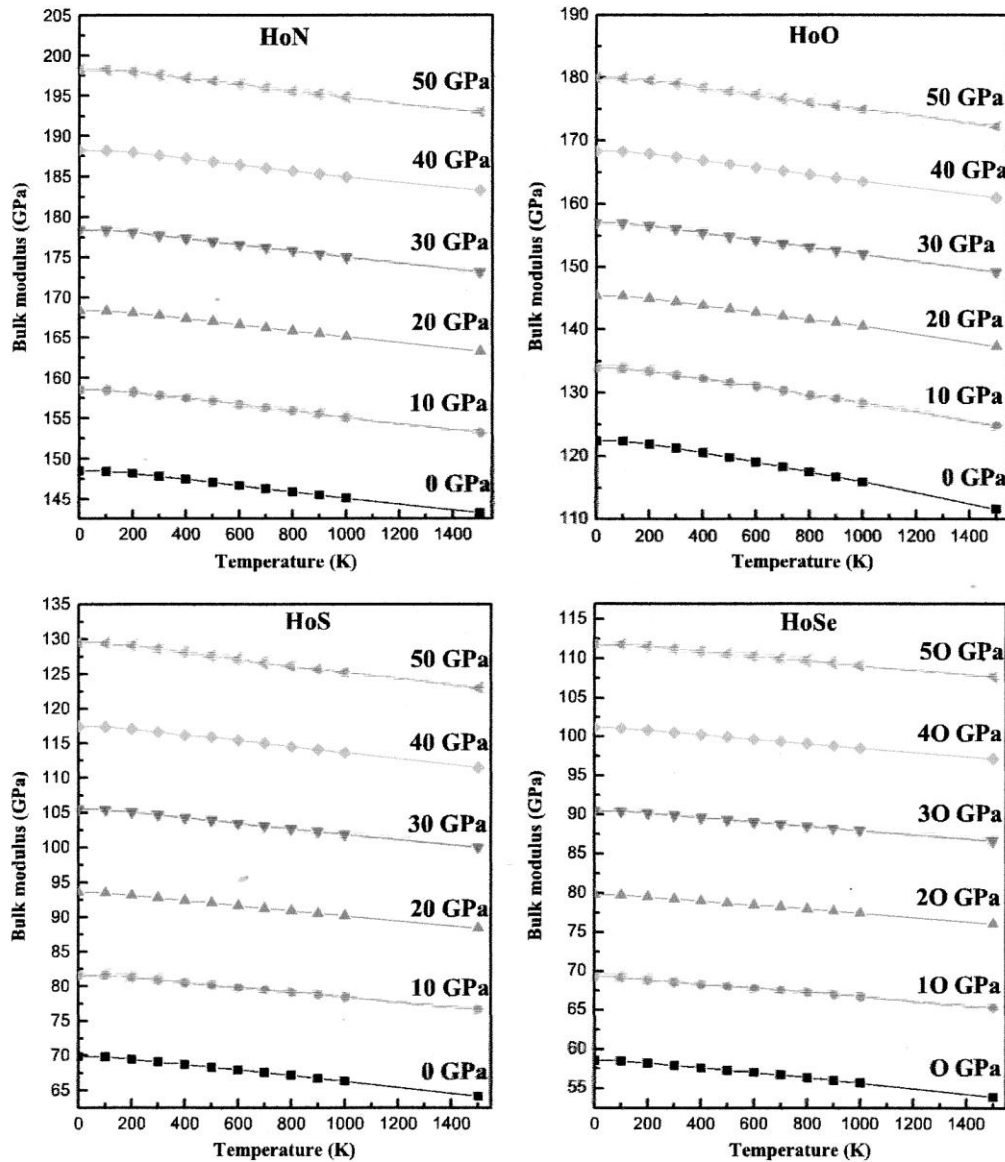


Fig. 5. Variations of bulk modulus with temperature ($P=0, 10, 20, 30, 40,$ and 50 GPa) for the B1 structure of HoN, HoO, HoS, and HoSe.

By solving Eq. (13), we obtain the EOS $V(P, T)$. Heat capacity at constant volume (C_V) is related to α , as shown in the following formula [99]:

$$C_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{(3\theta_D/T)}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (15)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \quad (16)$$

Here, γ is the Grüneisen parameter, which is defined as follows:

$$\gamma = - \frac{d \ln(\theta_D(V))}{d \ln V} \quad (17)$$

Fig. 4 shows the variation of the relative volume V/V_0 with temperature at a given pressure for HoX ($X=N, O, S, Se$). V/V_0 increases with increasing temperature, with the

variation being much greater at $T > 200$ K. The variation of B of HoN, HoO, HoS and HoSe with temperature (0–1500K) at a given pressure are shown in Fig. 5. At temperatures lower than 100 K, B remains almost constant because of the small change in volume of the primitive cell. At temperatures higher than 100 K up to 1500 K, B decreases. Values of B for HoN, HoO, HoS, and HoSe at zero temperature and zero pressure were found to be equal to 148.49, 122.4, 69.87, and 58.58 GPa, respectively. Values of C_V were determined by using the quasiharmonic Debye model [91]. The temperature dependence of C_V of HoN, HoO, HoS, and HoSe at 0, 10, 20, 30, 40, and 50 GPa is depicted in Fig. 6. This figure reveals that C_V rapidly increases with increasing temperature when $T < 500$ K and increases slowly at high temperature ($T > 600$ K). At temperatures higher than 1000 K, C_V approaches the Dulong–Petit limit [92]. At high temperature, C_V values of HoN, HoO, HoS, and HoSe were 49.0, 49.12,

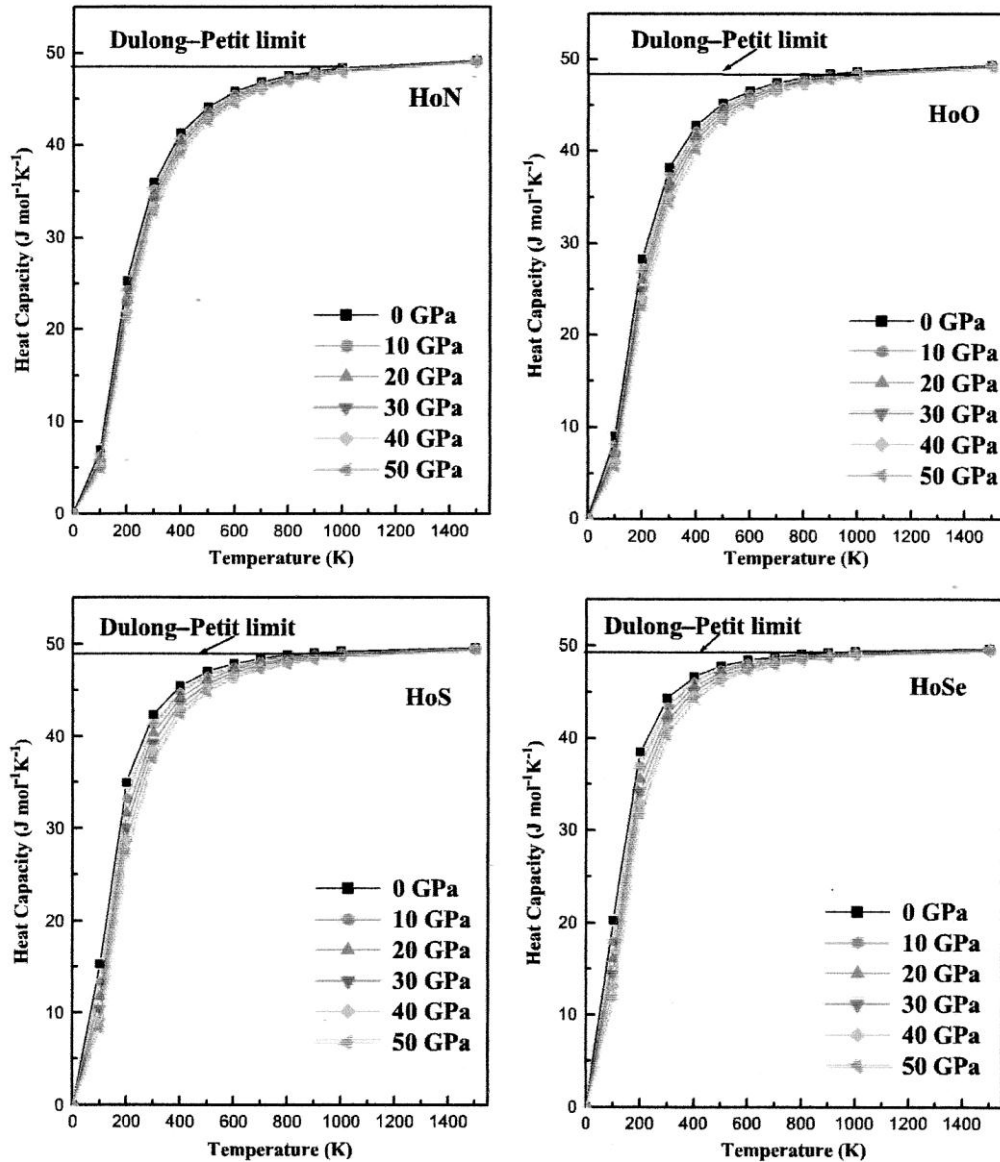


Fig. 6. Temperature dependence of heat capacity for the B1 structure at $P = 0, 10, 20, 30, 40$ and 50 GPa

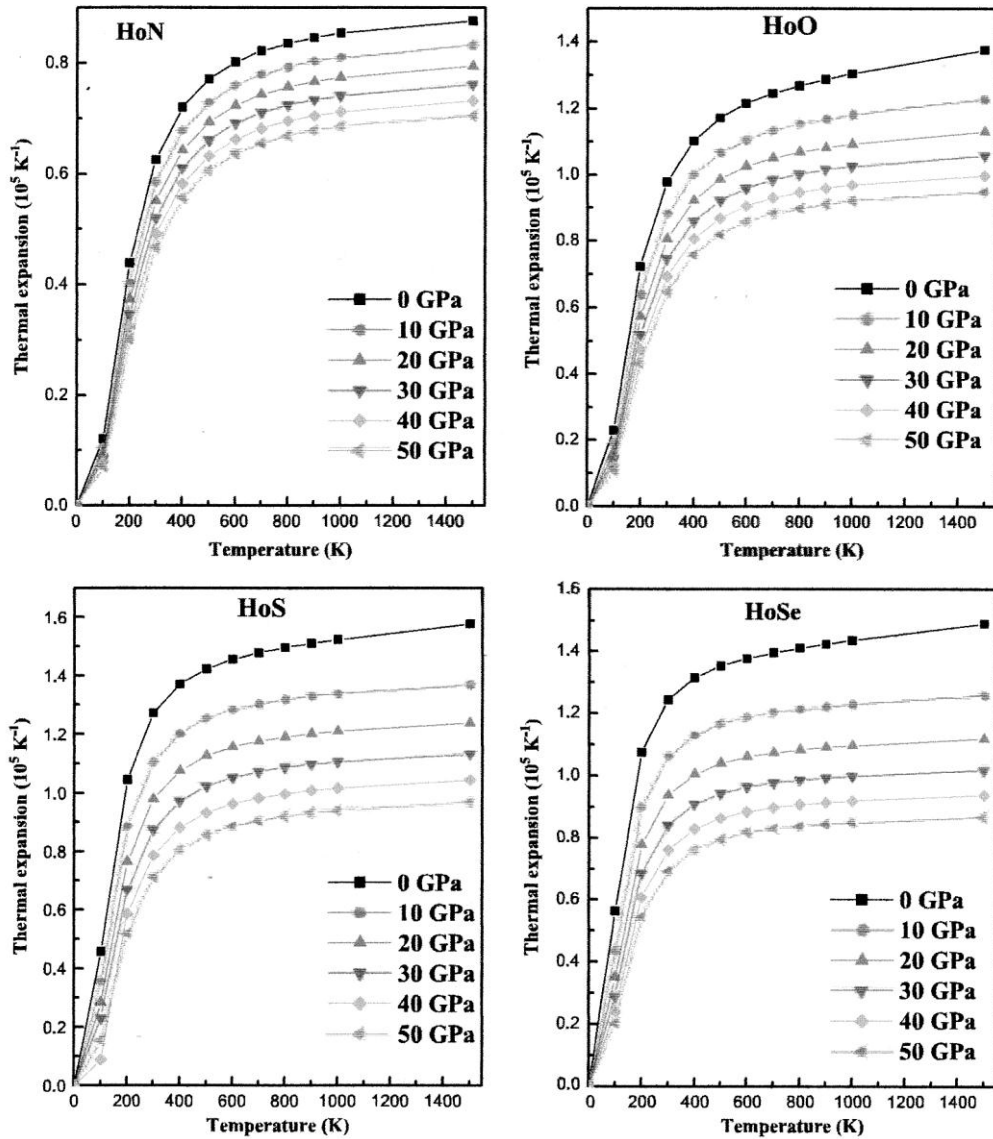


Fig. 7. Temperature-dependent behavior of thermal expansion for the B1 structure at $P=0, 10, 20, 30, 40,$ and 50 GPa.

49.31, and $49.46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively. Variations of α with temperature at 0, 10, 20, 30, 40, and 50 GPa are shown in Fig. 7. It is clear that α also increases exponentially at lower temperatures ($T < 400 \text{ K}$) and gradually increases linearly at higher temperatures ($T > 500 \text{ K}$). The temperature dependence of α is very small at high temperature, the variation increasing linearly with temperature. At $P=0 \text{ GPa}$ and $T=500 \text{ K}$, the values of α for HoN, HoO, HoS, and HoSe are 0.83×10^5 , 1.26×10^5 , 1.49×10^5 , and $1.41 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$, respectively. θ_D for HoN, HoO, HoS, and HoSe is a significant physical parameter related to pressure (0, 10, 20, 30, 40, and 50 GPa), as shown in Fig. 8. At temperatures less than 100 K, the values of θ_D remain constant; above 100 K, θ_D decreases linearly with increasing temperature. Calculated values of θ_D ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) for HoN, HoO, HoS, and HoSe at zero pressure and zero temperature were found to be equal to 797.28, 716.83, 556.23 and 469.67 K, respectively. Therefore, θ_D decreasing in the order HoN < HoO < HoS < HoSe.

4. Conclusion

In this paper the structural, elastic properties of HoX ($X=N, O, S$ and Se) are studied using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within GGA approximation. The values of a_0 are in good agreement with the experimental data. The pressure/thermal effect on some basic features, including bulk modulus B , thermal expansion α , heat capacity C_V and Debye temperature θ_D was predicted using the quasi-harmonic Debye model in the range 0–50 GPa and 0–1500 K.

With the non-availability of experimental data on elastic and thermodynamical properties in B1 phase, we hope to bring a contribution to the field of materials research, such as lattice parameters, cohesive energy in B2, B3, B4, Bh, B10, B81 and L10 structures. Also, elastic and thermodynamics properties in B1 structure estimated for the first time in this work, will be tested in future experimentally and verified theoretically.



Fig. 8. Variations of Debye temperature θ_D versus temperature t at $P = 0, 10, 20, 30, 40$ and 50 GPa for B1 structure of HoN, HoO, HoS and HoSe.

Acknowledgments

Y. A. would like to acknowledge TWAS Italy for full support of his visit to JUST Jordan under the TWAS-UNESCO Associateship.

References

- [1] F. Hülliger, in: K.A. Gschneidner Jr., Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 4, North-Holland, Amsterdam, 1979, p. 153.
- [2] C.G. Duan, R.F. Sabirinov, W.N. Mei, P.A. Dowben, S.S. Jaswal, E.Y. Tsybmal, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 315220.
- [3] L. Petit, R. Tyer, Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Svane, New J. Phys. 12 (2010) 113041.
- [4] S. Singh, K. Anceesh, R.K. Singh, J. Phys.: Conf. Ser. 215 (2010) 012112.
- [5] G. Vaitheeswaran, L. Petit, A. Svane, V. Kanchana, M. Rajagopalan, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 4429.
- [6] M. De, P.K. Sinharoy, S.K. De, Phys. Lett. A 249 (1998) 465.
- [7] P. Soni, G. Pagare, V. Srivastava, S.P. Sanyal, Phase Transitions 82 (2009) 519–530.
- [8] P.K. Jha, S.P. Sanyal, Phys. Status Solidi B 205 (1998) 465.
- [9] U. Benedict, W.B. Holzappel, in: K.A. Gschneidner, L. Eyring, G.H. O. Lander, G.R. Choppin (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 17, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1993, Chap. 113.
- [10] A. Jayaraman, W. Lowe, L.D. Longinotti, E. Bucher, Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 366.
- [11] I. rofan-Paris-Oraninee, selon lesVedel, A.M. Redon, J. Rossat Mignod, O. Vogt, J.M. Leger, J. Phys. C20 (1987) 3439.
- [12] N. Mori, Y. Okayama, H. Takahashi, Y. Haga, T. Suzuki, Physica 186/188B (1993) 444.
- [13] A. Werner, H.D. Hochheimer, R.L. Meng, E. Bucher, Phys. Lett. A97 (1983) 207.
- [14] J.M. Leger, I. Vedel, A.M. Redon, J. Rossat-Mignodi, J. Magn. Magn. Mater. 63/64 (1987) 49.
- [15] J.M. Leger, D. Ravot, J. Rossat-Mignod, J. Phys. C 17 (1984) 4935.
- [16] J.M. Leger, K. Oki, J. Rossat-Mignod, O. Vogt, J. Phys. 46 (1985) 889.
- [17] I. Vedel, A.M. Redon, J.M. Leger, J. Phys. C 19 (1986) 3549.
- [18] M. Croft, A. Jayaraman, Solid State Commun. 35 (1980) 203.
- [19] I. Vedel, A.M. Redon, J.M. Leger, J. Rossat-Mignod, O. Vogt, J. Phys. C 19 (1986) 6297.
- [20] J.M. Leger, M. Redon, J. Less-Common Metals 156 (1989) 137.
- [21] J.M. Leger, R. Epain, J. Loriers, D. Ravot, J. Rossat-Mignod, Phys. Rev. B 28 (1983) 7125.

- [22] A. Jayaraman, A.K. Singh, A. Chatterjee, S. Usha Devi, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 2513.
- [23] A. Werner, H.D. Hochheimer, A. Jayaraman, *Solid State Commun.* 38 (1981) 325.
- [24] K. Syassen, *Physica* 139/140B (1986) 277.
- [25] H.G. Zimmer, K. Terakura, K. Syassen, K. Fischer, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 2350.
- [26] J. Rossat-Mignod, D. Delacote, J.M. Effantich, C. Vettier, O. Vogt, *Physica B+C* 120 (1983) 163–166.
- [27] J.M. Leger, *Physica B* 190 (2002) 84–91.
- [28] A. Svane, P. Strange, W.M. Temmerman, Z. Szotek, H. Winter, L. Petit, *Phys. Status Solidi. B* 223 (2001) 105–116.
- [29] I. Vedel, K. Oki, A.M. Redon, J.M. Leger, *Physica B and C* 139 and 140 (1986) 361–363.
- [30] J.P. Dismukes, W.M. Yim, J.J. Tietjen, R.E. Novak, *J. Cryst. Growth* 9 (1971) 295.
- [31] G. Travaglini, F. Marabelli, R. Monnier, E. Kaldis, P. Wachter, *Physical Review B* 34 (1986) 3876–3882.
- [32] L. Degiorgi, W. Bacsa, P. Wachter, *Physical Review B* 42 (1990) 530–539.
- [33] L. Degiorgi, S. Teraoka, G. Compagnini, P. Wachter, *Physical Review B* 47 (1993) 5715–5720.
- [34] L.F. Schneemeyer, R.B. van Dover, E.M. Gyorgy, *Journal of Applied Physics* 61 (1987) 3543–3545.
- [35] E. Shalaa, H. Schmitt, *Opt. Commun.* 260 (2006) 588–594.
- [36] J.M. Leger, *Physica B* 190 (1993) 84–89.
- [37] A. Warner, H.D. Hochheimer, R.L. Meng, E. Bucher, *Phys. Lett.* 97A (1983) 207–209.
- [38] O.P. Singh, V.P. Gupta, *Phys. Stat. Sol. (b)* 129 (1985) K153–K156.
- [39] D.V. Singh, V.P. Gupta, *Phys. Stat. Sol. (b)* 171 (1992) K71.
- [40] T. Adachi, I. Shirovani, J. Hayashi, O. Shimomura, *Phys. Lett. A* 250 (1998) 389.
- [41] C.G. Duan, R.F. Sabirianov, J. Liu, W.N. Mei, P.A. Dowben, J.R. Hardy, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 237201.
- [42] O. Vogt, K. Mattenberger, *J. Alloys Compd.* 223 (1995) 226.
- [43] K.G. Gschneider, *Rare Earth Alloys*, D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, 1961.
- [44] A. Jayaraman, P.D. Dernier, L.D. Longinotti, *High Temp. - High Pressures* 7 (1975) 1.
- [45] U. Benedict, *J. Alloys Compd.* 223 (1995) 216.
- [46] N.V.C. Shekar, P.C.H. Sahu, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 3207.
- [47] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, S. Heathman, M. Idiri, T. Le Bihan, A. Svane, A. Delin, B. Johansson, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 184108.
- [48] J.M. Leger, N. Yacouli, V. Lorigers, *J. Solid State Chem.* 36 (1981) 261.
- [49] A. Landelli, in: E.V. Kleber (Ed.), *Earth Research*, McMillan, New York, 1961, p. 125.
- [50] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 2064.
- [51] H.M. Liu, C.Y. Ma, C. Zhu, J.-M. Liu, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 24590.
- [52] E. Kaldis, G.V. Schulthess, P. Wachter, *Solid State Commun.* 17 (1975) 1401.
- [53] C.G. Duan, R.F. Sabirianov, W.N. Mei, S.S. Jaswal, E.Y. Tsybmal, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 315220.
- [54] V.N. Antonov, A.P. Shpak, A.N. Yaresko, *Condens. Matter Phys.* 7 (2004) 211.
- [55] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [56] K. Schwarz, P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* 28 (2003) 259.
- [57] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K-An Augmented Plane Wave and Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties*, Technische Univesitat Wien, Austria, 2001.
- [58] J.P. Perdew, K. Burke, M. Erzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [59] H.J. Monkhorst, J.D. Park, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [60] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Lunana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [61] F. Peng, H.Z. Fu, X.L. Cheng, *Physica B* 400 (2007) 83.
- [62] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, *Solid State Commun.* 145 (2008) 91.
- [63] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, *Physica B* 403 (2008) 2851.
- [64] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [65] M.K. Wilkinson, H.R. Child, W.C. Koehler, J.W. Cable, E.O. Wollan, *J. Phys. Soc. Jpn.* (1962).
- [66] H.P. Klesnar, P. Rogl, *High Temp. - High Pressures* (1990).
- [67] H. Holleck, *KfK Ber. (Kernforschungszent Karlsruhe)* (1981) 3087b.
- [68] R.C. Brown, N.J. Clark, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1974).
- [69] G. Busch, P. Junod, O. Vogt, F. Hulliger, *Phys. Lett.* (1963).
- [70] J. Yang, F. Gao, H. Wang, H. Gou, X. Hao, Z. Li, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 499–504.
- [71] V. Srivastava, S. Bhajanker, S.P. Sanyal, *Physica B* 407 (2012) 2376.
- [72] P. Fischer, W. Hälg, F. Hulliger, *Physica B+C (Amsterdam)* (1985).
- [73] F. Hulliger, M. Landolt, R. Schmelzler, *Rare Earth Mod. Sci. Technol.* (1982).
- [74] G. Bruzzone, G.B. Bonino, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend.* (1961).
- [75] M. Guittard, C.R. Hebd, *Seances Acad. Sci.* (1965).
- [76] M. Guittard, J. Flahaut, M. Lepeltier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1968).
- [77] R.G. Leissure, K. Foster, J.E. Hightower, D.S. Agosta, *J. Alloys Compd.* 356 (2003) 283–289.
- [78] P. Rvindrana, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansen, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891–4905.
- [79] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, A. Svane, A. Delin, *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 9615–9624.
- [80] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [81] M.J. Mehl, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys* 47 (1993) 2493–2500.
- [82] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1956.
- [83] H. Fu, D. Li, F. Peng, T. Gao, X. Cheng, *Comp. Mater. Sci.* 44 (2008) 774.
- [84] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 157.
- [85] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [86] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Intermetallic Compounds: Principle and Practice, Principles*, vol. 1, John Wiley and Sons, 1995.
- [87] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [88] C.H. Jenkins, S.K. Khanna, *Mech. Mater.* (2005) 62–72.
- [89] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 833.
- [90] J.P. Watt, L. Peselnick, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 1525.
- [91] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008) 415218.
- [92] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72.
- [93] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec., Struct.: THEOCHEM* 368 (1996) 245.
- [94] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanto, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [95] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35 (1989) 7840.
- [96] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [97] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [98] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [99] Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* 65 (1952) 349.

Résumé:

Le travail nous avons utilisé ne méthode ab-initio pour calculer les propriétés structurale, magnétique, constantes élastiques, propriétés thermodynamique et propriétés électroniques des composés a base d'Holmium HoX ($X= N, O, S$ et Se) et cela en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées potentiel (FP-LAPW) implanté dans le code de *WIEN2k*. la fonctionnelle d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Nous avons déterminé les caractéristiques spécifiques de chacun de ces matériaux sur le plan structural pour huit différentes structures: B1, B2, B3, B4, B10, B8₁, Bh et L1₀. Les propriétés magnétiques, élastiques et thermodynamiques, et électroniques, dans la phase la plus stable NaCl et dans les conditions ambiantes de température et de pression.

Les propriétés électroniques de nos composé tout en prenant compte de l'effet du potentiel Hubbard , approximation (GGA + U) pour faire face aux électrons fortement corrélés $4f-Ho$.

Abstract

Our thesis boils down to the study of the electronic structure of the compounds of Holmium based on rare earth, HoX ($X = N, O, S$ and Se). We determined the specific characteristics of each of these materials on the structural plan eight different structures such as B1, B2, B3, B4, B10, L1₀, Bh, B8₁. We have investigated the magnetic, elastic, thermodynamic and electronic most stable NaCl phase at ambient condition of temperature and pressure. We have studied these properties by means of accurate first principle total energy calculations using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW), The calculations were performed within the generalized gradient approximation (GGA) for the exchange –correlation potential.

We computed the electronic properties of our four compounds using the GGA+ U approximation to view the correlation effect 4f electron of rare earth.

ملخص

موضوع الأطروحة يتعلق بدراسة عن طريق المحاكاة للخصائص الهيكلية ، المغناطيسية ، المرورية و الترموديناميكية و

الإلكترونية لسلسلة من كلوجينات الهولميوم $HoN, HoSe, HoS, HoO$ و نتريد الهولميوم HoN تنفيذ هذه المحاكاة عن طريق حساب ab-initio و ذلك باستعمال طريقة أسلوب الموجات المستوية المتزايدة الخطية (FP-LAPW)، كما نفذت في رمز *WIEN2k* استعمالنا تقريبا التدرج المعمم (GGA) قصد حساب كمون التبادل و الارتباط . قمنا بحساب الخصائص الهيكلية من هذه المواد في ثمانية هياكل مختلفة هيكلية مثل NaCl ، CsCl ، ZB ، NiAs ، CuAu ، WC ، NiAs, PbO Wurtzite من نتائج دراستنا، حصولنا على أن البنية NaCl هي الأكثر إستقرارا في الشروط النظامية للضغط و درجة الحرارة ، أن استعمال التقريب $GGA + U$ الذي يوقف كمون الارتباط الناتج عن إلكترونات $4f-Ho$ كانت النتائج المتحصل عليها لمختلف الدراسات التي حققناها توافق النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة.