

N° d'ordre:



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



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

## THESE DE DOCTORAT

Présentée par:

**HASNI Leila**

Pour l'obtention le grade de

**Docteur es science**

**Spécialité:** Sciences Physiques

**Option:** Sciences des matériaux

### THÈME

Contribution à l'étude des propriétés structurales, optique magnétiques et électroniques des matériaux à base de terre rares: méthode de premier principe.

**Soutenu** le 31/01/2018 devant le jury :

<b>Prof</b>	BOUHAFS Bachir	U. Djillali Liabès - SBA -	Président
<b>Prof</b>	AMERI Mohamed	U. Djillali Liabès - SBA -	Encadreur
<b>Prof</b>	MOULAY Nouredine	U. Djillali Liabès - SBA -	Examinateur
<b>Dr</b>	BENSAID Djillali	C.U.B.B. Ain Temouchent	Examinateur
<b>Dr</b>	BOUDIA Keltouma	C. U. de Tissemsilt	Examinateur
<b>Prof</b>	YARUB Al Douri	Université de Kuala Lumpur - Malaisie -	Examinateur

2016 - 2017

# TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale .....	1
Référence bibliographique .....	4

## ***Chapitre I : Généralité sur les binaires à base de Terbium***

1. Définition des éléments de terres rares .....	6
2. Principe de construction .....	8
3. Configuration électronique des terres rares étudiées.....	8
4. Application technologiques des terres rares et de ces alliages.....	9
5. Les problèmes écologiques.....	10
6. Propriétés fondamentales des terres rares.....	10
6.1. Propriétés structurales.....	11
6.2. Propriétés magnétiques.....	12
6.3. Propriétés électroniques.....	12
6.3.1. Propriétés de bande d'énergie .....	12
6.3.2. Densité d'états.....	12
6.4. Propriétés optiques. ....	13
7. Caractéristiques physico-chimiques de Terbium .....	13
Référence bibliographique .....	15

## ***Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle Densité « DFT »***

1. Définition méthode Ab-initio .....	16
2. Théorie de l'état fondamental.....	16
2.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	18
2.2. Approximation de Hartree-Fock .....	19
3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	20
3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	20
3.2. Les équations de Kohn et Sham .....	22

4. Traitement de terme d'échange et corrélation.....	24
4.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	24
4.2. L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA.....	25
4.3. La méthode du gradient généralisé (GGA).....	27
5. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	27
Référence bibliographique .....	29

### ***Chapitre III : La méthode Linéaire Des Orbitales Muffin-Tin « FP-LMTO »***

1. Méthodes de calcul : FP-LMTO .....	31
1.1. Introduction.....	31
1.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) .....	32
1.2. a. Instruction de base .....	33
1.2. b. Fonction de base .....	34
2. Transformée de Fourier de la pseudo LMTOs.....	36
3. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions ».....	38
3.1. Propriétés de base.....	39
3.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	40
3.3.1. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel.....	42
3.3.2. Augmentation dans la méthode.....	43
4. Matrices du chevauchement et Hamiltonien.....	44
5. La contribution d'échange et de corrélation.....	45
6. Les fonctions d'ondes.....	45
7. Calcul de la densité de charge.....	46
7.1. Densité du cœur.....	47
8. Harmoniques sphériques.....	47
9. Le cycles auto-cohérent.....	48
10. Avantage de la méthode LMTO.....	50
Référence bibliographique .....	53

## *Chapitre IV : Résultats et discussions*

1. Détail de calcul.....	54
2. Propriétés structurales .....	55
2.1 Présentations des phases étudiées .....	55
2.1. a. Structure Rock-Salt (NaCl- B1) .....	55
2.1. b. Structure (CsCl- B2) .....	56
2.2. La stabilité structurale .....	57
2.2.1. La stabilité magnétique .....	57
2.2.2. Recherche de la stabilité structurale .....	70
3. Propriétés électroniques .....	77
3.1. Structure de bandes d'énergie.....	77
3.2. Densité d'états (DOS) .....	83
4. Propriétés optique.....	87
Référence bibliographique .....	93
Conclusion générale .....	96



# REMERCIEMENTS

*Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné la puissance, la volonté et la santé durant toutes ces années pour terminer ce travail.*

*Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à Monsieur AMERI Mohamed Professeur à l'université de Djilali Liabes de Sidi BelAbesse, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissant. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.*

*Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance au Mr. BEN SAID Djilali Doctorat à l'université Belhadj Bouchaïb-Ain Temouchent, en tant que co-encadreur, je le remercie pour son suivi permanent, ses conseils judicieux, ses grandes qualités humaines et le soutien qu'il m'a constamment apporté en me faisant profiter de ses compétences et de son enthousiasme.*

*Comme, l'exprime aussi ma gratitude à Mr BOUHAFS Bachir Professeur à l'université de Djilali Liabes de Sidi BelAbesse pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury.*

*Mes vifs remerciements vont également à Mr. MOULAY Noureddine Professeur à l'université de Djilali Liabes de Sidi BelAbesse, Mme BOUDIA Keltouma Doctorat à l'université de Tissemsilt et Mr. YARUB Al Douri Professeur à l'université de Kuala Lumpur-Malaisie d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury. Je suis très touchée de l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury et soyez assurés de tout mon respect.*

*Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin, particulièrement un grand merci à : mes parents, mes frères (Saidi, Farouk, Boucif et Brahim), ma sœur Hassiba, ma belle sœur Hassiba et mes nièces (Saha, Imane et Wassila).*

*Mes sentiments de reconnaissance et de remerciements vont également à l'encontre de toute personne qui a participé de près ou de loin directement ou indirectement à la réalisation de ce travail et particulièrement mes collègues de la Cimenterie de Béni-Saf.*

# *Dédicaces*

➤ *Je dédie ce modeste travail à :*

 *Mes très chers parents*

 *Mes frères*

 *Ma sœur et belle sœur*

 *Mes nièces*

 *Toute ma famille*

 *Tous mes amis*



# LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : les terres rares dans le tableau de Mendeleïev en présentation classique compacte.....	7
<b>Figure I.2</b> : Le terbium à l'état brut.....	14
<b>Figure II.1</b> : Interdépendance des équations de Kohn et sham.....	23
<b>Figure II.2</b> : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	28
<b>Figure III.1</b> : Potentiel Muffin-Tin «MT».....	32
<b>Figure III.2</b> : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ , $l=1$ et $l=2$ .....	41
<b>Figure III.3</b> : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO.....	49
<b>Figure III.4</b> : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab.....	51
<b>Figure IV.1</b> : Visualisation de la structure NaCl (B1) pour les composants TbX.....	54
<b>Figure IV.2</b> : Visualisation de la structure CsCl (B2) pour les composants TbX.....	56
<b>Figure IV.3</b> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbN pour la phase B1 : .....	59
a) dans la phase paramagnétique avec LDA	
b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA	
c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM	
<b>Figure IV.4</b> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbO pour la phase B1 : .....	60
a) dans la phase paramagnétique avec LDA	
b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA	
c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM	

**Figure IV.5 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbS pour la phase B1 : .....61

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM

**Figure IV.6 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbSe pour la phase B1 : .....62

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM

**Figure IV.7 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbN pour la phase B2 : .....65

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM

**Figure IV.8 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbO pour la phase B2 : .....66

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM

**Figure IV.9 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbS pour la phase B2 : .....67

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM

**Figure IV.10 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbSe pour la phase B2 : .....68

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM

**Figure IV.11 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbN ferromagnétique par la méthode LSDA .....71

- a) dans la phase NaCl-B1
- b) dans la phase CsCl-B2
- c) Comparaison entre les deux phases cubiques B1 et B2

**Figure IV.12 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbO ferromagnétique par la méthode LSDA .....72

- a) dans la phase NaCl-B1
- b) dans la phase CsCl-B2
- c) Comparaison entre les deux phases cubiques B1 et B2

**Figure IV. 13 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbS ferromagnétique par la méthode LSDA :.....73

- a) dans la phase NaCl-B1
- b) dans la phase CsCl-B2
- c) Comparaison entre les deux phases cubiques B1 et B2

**Figure IV.14 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de TbSe ferromagnétique par la méthode LSDA :.....74

- a) dans la phase NaCl-B1
- b) dans la phase CsCl-B2
- c) Comparaison entre les deux phases cubiques B1 et B2

**Figure IV.15 :** Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées (CFC).....78

**Figure IV.16 :** La structure de bandes spin Up (coté gauche) et spin Down (coté droit) de TbN ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de haute symétrie avec l'approximation LSDA .....79

**Figure IV.17 :** La structure de bandes spin Up (coté gauche) et spin Down (coté droit) de TbO ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de haute symétrie avec l'approximation LSDA.....80

**Figure IV.18 :** La structure de bandes spin Up (coté gauche) et spin Down (coté droit) de TbS ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de haute symétrie avec l'approximation LSDA .....81

**Figure IV.19 :** La structure de bandes spinUp (coté gauche) et spin Down (coté droit) de TbSe ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de haute symétrie avec l'approximation LSDA .....82

**Figure IV.20 :** La densité d'état totale et partielle dans le Spin Up et Spin down de TbN ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de haute symétrie avec l'approximation LSDA,  $E_F$  pris comme référence des énergies.....83

**Figure IV.21** : La densité d'état totale et partielle dans le Spin Up et Spin down de TbO ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de haute symétrie avec l'approximation LSDA,  $E_F$  pris comme référence des énergies.....84

**Figure IV.22** : La densité d'état totale et partielle dans le Spin Up et Spin down de TbS ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de haute symétrie avec l'approximation LSDA,  $E_F$  pris comme référence des énergies.....84

**Figure IV.23** : La densité d'état totale et partielle dans le Spin Up et Spin down de TbSe ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de haute symétrie avec l'approximation LSDA,  $E_F$  pris comme référence des énergies.....85

**Figure IV.24** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de TbN pour la phase B1.....89

**Figure IV.25** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de TbO pour la phase B1.....90

**Figure IV.26** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de TbS pour la phase B1.....91

**Figure IV.27** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de TbSe pour la phase B1.....92

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I. 1 :</b> Propriétés des éléments des terres rares.....	9
<b>Tableau I. 2 :</b> Les propriétés physiques de terbium .....	14
<b>Tableau IV.1 :</b> Conditions de stabilité des deux structures étudiées.....	57
<b>Tableau IV.2 :</b> Paramètre de maille $a_0$ en (Å), module de compression $B$ en (Gpa) et la dérivé première du module de compression $B'$ pour les matériaux TbX(X=N, O, S et Se) dans la phase NaCl-B1 à l'état paramagnétique et ferromagnétique par la méthode LDA et LSDA respectivement.....	63
<b>Tableau IV.3 :</b> Paramètre de maille $a_0$ (en Å), module de compression $B$ (en Gpa) et la dérivé première du module de compression $B'$ pour les matériaux TbX(X=N, O, S et Se) dans la phase CsCl-B2 à l'état paramagnétique et ferromagnétique par la méthode LDA et LSDA respectivement.....	69
<b>Tableau IV.4 :</b> Paramètre de maille $a_0$ en (Å), module de compression $B$ en (Gpa) et la dérivé première du module de compression $B'$ pour les matériaux TbX (X=N, O, S et Se) dans les deux phases cubiques NaCl-B1 et CsCl-B2 dans l'état ferromagnétique par la méthode LSDA.....	76
<b>Tableau IV. 5 :</b> Les moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels mesurés en magnéton Bohr ( $\mu_B$ ) à l'état ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 par LSDA pour les quatre binaires TbN, TbO, TbS et TbSe.....	87

# Liste des abbreviations

<b>DFT</b>	Density Functional Theory Théorie de la fonctionnelle de la densité
<b>LDA</b>	Local Density Approximation Approximation de la densité locale
<b>LSDA</b>	Local Spin Density Approximation Approximation de la densité locale de spin
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation Approximation du gradient généralisé
<b>FP-LMTO</b>	Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals Potentiels complets - Orbitales Muffin Tin Linéarisées
<b>LMTO</b>	Linear Muffin-tin Orbitals Orbitales Muffin-tin linéarisées
<b>DOS</b>	Density of States Densité d'états
<b>RMT</b>	Rays Muffin-tin Rayons Muffin-tin

A decorative graphic of a scroll with a blue outline and grey shading on the top and bottom edges, framing the text.

# ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines. La compréhension des propriétés physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phase et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques [1]. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier [2], les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience qui être parfois; coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire [3]. Ces méthodes utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution L'équation de Schrödinger.

L'objectif de ce travail était d'étudier les propriétés physiques des composés binaires à base des terres rare, ces matériaux ont un champ d'application technologique très vaste notamment dans les applications «Spin-tronique », car ils ont un comportement varié entre, le comportement métallique ou semi-métallique au comportement semi-conducteur. Les terres rares sont des vitamines essentielles au développement des nouvelles technologies et, en particulier, des technologies vertes, elles servent à améliorer le rendement énergétique des aimants, des piles, du verre et des ordinateurs [4].

Pendant les dernières années, de fréquentes tentatives ont été comprendre les propriétés électroniques et optiques des terres rares monochalcoginides et monpnictides sont depuis long temps défi aux enquêteurs; les chalcogins et pnictogins sont difficiles à fabriquer en monophasé cristallins et l'image expérimentale de leur électronique est loin d'être claire [5].

A cet égard, de nombreuses recherches théoriques et expérimentales ont été consacrés aux binaires des terres rares et aux pnictogins des atomes situant dans la quinzième colonne du tableau périodique des éléments chimiques [6], tels que l'azote - **N**, le phosphore - **P**, l'arsenic - **As** et l'antimoine - **Sb**, ces binaires formé appartiennent à la famille de monpnictides de terre rare [7-8]. Une autre famille présentée celle des binaires de terre



rare avec des chalcogènes qui sont des éléments chimiques tels que le Soufre - **S**, Sélénium - **Se**, Tellure - **Te** et incluant le Monoxyde - **O**, ces binaires formés appartiennent à la famille des monochalcogénides des terres rares [7].

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et optiques des binaires basés sur le terbium **TbX** pour ces différentes compositions ( $X = \text{N, O, S et Se}$ ) pour les deux structures cubiques **NaCl** et **CsCl**. Cette étude est réalisée par la méthode **FP-LMTO** (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité **DFT** mise en œuvre dans le code **lmtart** [11]. Les configurations électroniques de ces éléments chimiques dans la table de Mendeleïev sont présentées comme suit: [**N**] – [He]  $2s^2 2p^3$ , [**O**] – [He]  $2s^2 2p^4$ , [**S**] – [Ne]  $3s^2 3p^4$ , [**Se**] – [Ar]  $3d^{10} 4p^4 4s^2$  et [**Tb**] – [Xe]  $4f^9 6s^2$  [8], le terbium peut former des ions trivalents par la perte de l'électron  $6s$  et de l'électron  $5d$  [9-10].

La présence des électrons d'état  $f$  dans ces matériaux à haute corrélation induite nous a amené à étudier ces systèmes en utilisant l'approximation de densité locale **LDA** pour l'état paramagnétique et l'approximation de la densité locale de spin **LSDA** pour l'état ferromagnétique avec ces deux phases cubiques utilisées [12-13].

Ces matériaux étudiés ont des caractéristiques physiques très importantes, notamment des structures magnétiques complexes, des transitions métal-isolant-métal induites par la pression, des fluctuations de valence uniques et des propriétés de surface uniques de Fermi [14-15]. La coquille  $f$  de ces composants est stable aux conditions ambiantes (normales), mais avec l'application de la pression (comme l'interaction rayonnement-matière) la nature des électrons  $f$  entraînant des changements significatifs dans les propriétés physiques structurelles de ces composés [16-17].

Nous avons démontré que ces binaires sont stables à l'état ferromagnétique dans la phase cubique de **NaCl**, ce qui permet de déduire les moments magnétiques de ces composants. Une autre partie de ce travail est orienté vers les propriétés électroniques, notamment la structure de bandes et la densité d'états **DOS** déterminées, nous avons

cherchons la nature de ces composants **TbX** ( $X = \mathbf{N}, \mathbf{O}, \mathbf{S}$  et **Se**) dans la phase la plus stable **NaCl**.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend quatre chapitres :

- Introduction générale passant par citer le rôle de la simulation et la modélisation en science des matériaux.
- Dans le premier chapitre nous rappelons les principes caractéristiques des binaires à base de Terbium.
- Dans le deuxième chapitre nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT**.
- Dans le troisième chapitre nous ciblons la méthode linéaire des orbitales muffin-tin « **FP-LMTO** » utilisée pour réaliser et concrétiser cette étude.
- Enfin dans le dernier chapitre nous exposons les résultats de nos calculs basés sur la méthode citée au préalable, plus précisément les propriétés structurales, électroniques ainsi que les propriétés magnétiques et optiques des composés binaires **TbX** ( $X = \mathbf{N}, \mathbf{O}, \mathbf{S}$  et **Se**).
- Une conclusion générale est enfin envisagée.

## Références

- [1] K. D. eddine, Magister en Physique des matériaux Université des Sciences et de la technologie d'oran mohamed boudiaf, (2013).
- [2] Van Vleck, J. H. and Frank, A., (1929) Phys. Rev. 34.1494.
- [3] Sclar N (1962) J. Appl. Phys. 33 2999.
- [4] F. Natali, S. Granville, W. R. L. Lambrecht, arXiv:1208.2410v1 [cond-mat.str-el] 12 Aug (2012).
- [5] Purvee Bhardwaj and Sadhna Singh Proceedings of the World Congress on Engineering (2011), London, U.K.
- [6] U. Benedict, J. Alloys Compd. 223 (1995) 216.
- [7] A. Landelli, in: E.V. Kleber (Ed.), Earth Research, McMillan, New York, (1961), p. 135.
- [8] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, S. Heathman, M. Idiri, T. Le Bihan, A. Svane, A. Delin, B. Johansson, Phys. Rev. B 75 (2007) 184108.
- [9] Pandit, P., Srivastava, V., Rajagopalan, M., Sanyal, S. P., (2010), structural and electronic properties of Er-monopnictides under high pressure. Physical Review B 405, 2245.
- [10] Jensen, J., Mackintosh, A. R., (1991), ed. Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations, Oxford Science Publications, Oxford.
- [11] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair and J. Can, "Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis", Physical, Vol. 58, (1980), pp.1200-1211.
- [12] M. Ameria, F. Belkharroubia, Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 26, October (2014), Pages 205–217.
- [13] V.N. Antonov, A.P. Shpak, A.N. Yaresko, Condens. Matter Phys. 7 (2004) 211.

**[14]** Kohn, W., Vashishta, P., (1982), theory of the Inhomogeneous Electron Gas, (Ed).

Lundqvist, S., March, N. H., (Plenum Press, New York).

**[15]** S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B54, (1996) 16470.

**[16]** O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, (1975) 3060.

**[17]** P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B136, (1964) 864.



**GÉNÉRALITÉS**  
**SUR LES BINAIRES**  
**À BASE**  
**DE TERBIUM**

Les terres rares sont les vitamines indispensables au développement des nouvelles technologies et, en particulier, des technologies vertes [1]. Le Terbium appartient aux familles des terres rares et contrairement à leur dénomination sont des éléments assez répandus: leur concentration globale dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0,016 %, c'est-à-dire aussi élevée que celle du Zinc, dix fois plus que celle du plomb, mille fois plus que celle de l'argent. Durant les dernières décennies, beaucoup de travaux ont été orientés vers les binaires à base de terbium, ces progrès réalisés dans la physique et la technologie du domaine spintronique, dépendent principalement des composés des terres rares en raison de la présence des orbitales non remplies  $4f$  qui sont responsables du magnétisme [2].

### 1. Définition des éléments de terres rares

Les éléments de terres rares ou de métal de terre rares, tels qu'ils ont été définis par l'I.U.P.A.C. (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) sont un ensemble de 17 éléments chimiques issus en particulier de ce qu'on nomme les 15 lanthanides [3-4]. A ces derniers, on rajoute le Scandium et l'Yttrium car ces terres ont tendance à se produire dans les mêmes gisements de minerai que les lanthanides et possèdent des propriétés chimiques similaires [5].

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (quinze éléments de numéros atomiques compris entre 57 et 71, du Lanthane au Lutétium) de propriétés chimiques très semblables. Dans la classification périodique des éléments, les lanthanides occupent, avec le terbium, 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), voir la classification de *Mendeleïev* dans la figure (I.1). Tous les éléments lanthanides ont une configuration électronique de la forme  $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^n$  avec  $0 \leq n \leq 14$  c'est-à-dire ; deux électrons  $6s$ , un électron  $5d$  et un nombre croissant d'électrons  $4f$ . Ces électrons sont situés dans une couche très interne, si bien qu'ils ne participent pratiquement pas aux liaisons chimiques. En raison de la nature très localisée des niveaux  $4f$ , les interactions  $f-f$  entre les atomes de terres rares voisins sont généralement considérés négligeables.

Les éléments de terres rares sont chimiquement très semblables en raison d'un arrangement électronique extérieur presque identique. Il reste, cependant, difficile d'obtenir des monocristaux exempts d'impuretés des terres rares ou des composés de terres rares, et ceci peut être responsable d'une controverse depuis longtemps concernant leurs structure électroniques, propriétés de transport et les propriétés magnétiques [6].

Les terres rares sont représentées par la troisième colonne de ce tableau et sont constituées de 17 métaux qui se finissent pour la plupart en « *ium* » ou « *dyme* ». En voici la liste: **Sc**(Scandium), **Y**(Yttrium), **La**(Lanthane), **Ce**(Cérium), **Pr**(Praséodyme), **Nd**(Néodyme), **Pm**(Prométhium), **Sm**(Samarium), **Eu**(Europium), **Gd**(Gadolinium), **Tb**(Terbium), **Dy**(Dysprosium), **Ho**(Holmium), **Er**(Erbium), **Tm**(Thulium), **Yb**(Ytterbium), **Lu**(Lutécium).

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1 H																	2 He
3 Li	4 Be	Scandio Ittrio										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds								
		Lantanoidi															
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Figure I.1 : Les terres rares dans le tableau de Mendeleïev en présentation classique compacte.

Les terres rares sont donc de plus en plus lourdes au fur et à mesure que les numéros atomiques augmentent. Pour tous les auteurs, les lanthanides de faible numéro atomique (La, Ce, Pr, Nd) sont donc qualifiés de terres rares légères, et celles de numéro atomique élevé (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) de terres rares lourdes. Le classement des lanthanides intermédiaires (Sm, Eu, Gd) est très variable selon les auteurs, certains les classant comme "intermédiaires", d'autres totalement ou partiellement parmi les légères, d'autres totalement ou partiellement parmi les lourdes, sans qu'il y ait de consensus. L'yttrium, bien que plus léger que tous les lanthanides, est généralement classé parmi les terres rares lourdes du fait qu'il y est préférentiellement associé dans ses gisements.

## 2. Principe de construction

Les terres rares ne sont, en réalité, ni des terres, ni rares. Quatre de ces éléments (soient le cérium, le lanthane, le néodyme et l'yttrium) se retrouvent dans la croûte terrestre en quantité plus abondante que le plomb, et sont plusieurs fois plus abondant que l'argent. Le terme «rare» a plus à voir avec la rareté des gisements contenant ces minéraux à des concentrations suffisamment élevées pour être économiques et de la difficulté à séparer les éléments les uns des autres en raison de leurs propriétés remarquablement similaires. Groupe de métaux aux caractéristiques indispensables pour de nombreuses applications civiles et militaires, les terres rares se retrouvent dans les technologies vertes ainsi que dans les technologies au coeur de notre société (téléphones portables, écrans plats).

## 3. Configuration électronique des terres rares étudiées

Dans la classification périodique, les éléments sont rangés de gauche à droite par numéro atomique ( $Z$ ) croissant en respectant de plus la règle de Kleckowski de telle sorte que chaque période, comporte des éléments dont la couche externe correspond à la même valeur du nombre quantique principal ( $n$ ). Elle débute par le remplissage de la sous couche  $s$  et s'achève toujours par celui de la sous-couche  $p$  correspondante, lorsque cette configuration est atteinte, la période est complète. Le dernier élément ainsi décrit étant un gaz rare de structure électronique  $ns^2np^6$ . Cette configuration constitue la configuration de cœur de la période suivante.



Tableau I.1 : propriétés des éléments des terres rares

<u>Élément chimique</u>	<u>Élément chimique</u>	<u>Élément chimique</u>
$_{21}\text{Sc}$ <b>Scandium</b> Ar $4s^2 3d^1$	$_{61}\text{Pm}$ <b>Prométhium</b> Xe $6s^2 4f^5$	$_{67}\text{Ho}$ <b>Holmium</b> Xe $6s^2 4f^{11}$
$_{39}\text{Y}$ <b>Yttrium</b> Kr $5s^2 4d^1$	$_{62}\text{Sm}$ <b>Samarium</b> Xe $6s^2 4f^6$	$_{68}\text{Er}$ <b>Erbium</b> Xe $6s^2 4f^{12}$
$_{57}\text{La}$ <b>Lanthane</b> Xe $6s^2 5d^1$	$_{63}\text{Eu}$ <b>Europium</b> Xe $6s^2 4f^7$	$_{69}\text{Tm}$ <b>Thulium</b> Xe $6s^2 4f^{13}$
$_{58}\text{Ce}$ <b>Cérium</b> Xe $6s^2 4f^1 5d^1$	$_{64}\text{Gd}$ <b>Gadolinium</b> Xe $6s^2 4f^7 5d^1$	$_{70}\text{Yb}$ <b>Ytterbium</b> Xe $6s^2 4f^{14}$
$_{59}\text{Pr}$ <b>Praséodyme</b> Xe $6s^2 4f^3$	$_{65}\text{Tb}$ <b>Terbium</b> Xe $6s^2 4f^9$	$_{71}\text{Lu}$ <b>Lutécium</b> Xe $6s^2 4f^{14} 5d^1$
$_{60}\text{Nd}$ <b>Néodyme</b> Xe $6s^2 4f^4$	$_{66}\text{Dy}$ <b>Dysprosium</b> Xe $6s^2 4f^{10}$	

#### 4. Application technologiques des terres rares et de ces alliages

Les applications des terres rares sont innombrables dans des domaines très variés. En général elles sont utilisées en proportions « infimes » mais leur application pour des produits de masse fait que la demande mondiale augmente rapidement.

On les retrouve par exemple dans la plupart des applications mobiles comme les téléphones portables et les tablettes numériques comme l'iPad. Les militaires sont de gros consommateurs également avec la fabrication d'aimants permanents pour des missiles et des systèmes guidage (Samarium, Néodyme) ou bien pour le fuselage des avions de chasse (Yttrium).

Les technologies vertes sont évident le secteur qui augmentent le plus rapidement avec la fabrication indispensables d'aimants permanents pour les génératrices d'éolienne (Néodyme), les ampoules basses consommation ou les batteries pour voitures électriques. On les retrouve aussi dans les nouvelles générations des panneaux solaires CIGS utilisant de l'indium qui est lui aussi utilisé dans tous les écrans plats et les ordinateurs portables (environ 2g d'Indium par ordinateur portable). Les pots catalytiques des voitures sont également réalisés avec des terres rares.

Les applications à base de terres rares est très nouvelle et a fortement renouvelé la physique et la chimie grâce de leurs transitions monochromatiques fines dans l'état solide qui ont modifié et bouleversé la technologie et en particulier la technologie militaire contemporaine [7].

Les atomes à électrons  $f$  permettent de réaliser des applications uniques :

- L'une des plus importantes est celle des lasers à l'état solide, surtout à partir du néodyme et du terbium et notamment des lasers de puissance (pour la fusion nucléaire). En 1960, ce fut le premier laser fonctionnel. Aujourd'hui on trouve des lasers partout, par exemple des diodes lasers dans les lecteurs de CD-Rom, de DVD, etc.
- Les applications de la luminescence sont nombreuses (lampes, Télévision couleur,...). La fabrication des aimants permanents puissants permet aujourd'hui aux terres rares d'avoir un grand nombre d'applications dans l'automobile et les communications et notamment lié à l'évolution très rapide de la filière éolienne. Ceci est une merveilleuse illustration des relations entre le monde de la géologie, le monde des matériaux et le monde des applications de haute technologie, et au de là d'enjeux géopolitiques du monde d'aujourd'hui [8].

## 5. Les problèmes écologiques

Tous ces métaux ne sont pas si rares que ça en fait, on en trouve partout dans la croûte terrestre et les chinois ne possèdent que 37% des réserves mondiales exploitables.

Cependant, les terres rares sont relativement difficiles à extraire car très polluants. Les procédés d'extraction sont donc chers dans les pays développés où les normes écologiques et sanitaires sont assez strictes. En effet, l'extraction et le raffinage des terres rares produisent des poussières métalliques entraînant des maladies pulmonaires et il est nécessaire d'utiliser de très nombreux produits chimiques dangereux. De plus, on peut également observer la libération d'éléments radioactifs dans certains cas comme pour le Thorium [7].

## 6. Propriétés fondamentales des terres rares

Leur propriété fondamentale est qu'ils ont des électrons «  $f$  » qui se trouvent être, à cause des paramètres associés à leur fonction radiale ( $n=4$ ) profondément enfouis au cœur de l'atome.

Les électrons  $4f$  sont plus proches du noyau de l'atome et sont relativement insensibles à la nature de la liaison chimique y compris dans l'état condensé (liquide ou

solide). La conséquence est qu'ils conservent à l'état condensé les propriétés des atomes libres. En pratique, un atome libre dans un plasma, excité dans un arc électrique, va émettre toutes sortes de raies lumineuses.

Voilà ce qui fait l'importance des « Terres Rares » car on ne trouvera jamais le moyen de faire des transitions monochromatiques avec des raies aussi fines. Autre point important, à chaque « Terre Rare » correspond un niveau de base qui commande les propriétés magnétiques de l'atome. A partir de là on peut fabriquer notamment des alliages qui auront des propriétés magnétiques uniques [9]. On pourra en particulier mettre au point des aimants permanents de très grande valeur.

Dans le cas qui nous intéresse, cela se traduit par le fait qu'on observe pour les lanthanides, en milieu solide, ou même liquide, en émission et en absorption, des raies fines qui peuvent être mesurées avec une très grande précision. Il faut ajouter que ce sont les seuls éléments de la classification périodique de Mendeleïev qui ont ces propriétés [10].

### 6.1. Propriétés structurales :

L'étape la plus importante dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, magnétiques et optiques).

Le travail que nous présentons dans cette thèse est réalisé à l'aide de la méthode FP-LMTO par l'approximation LSDA [11-12], pour but de déterminer les propriétés physiques des binaires  $TbX$  ( $X=N, O, S$  et  $Se$ ) pour les deux phases cubiques NaCl(B1) et CsCl(B2), nous avons cherché leurs stabilités structurales.

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$ (Bulk modulus) et sa dérivée  $B'$ . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

### 6.2. Propriétés magnétiques :

Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, a température ambiante, les terres rares sont donc paramagnétiques ou diamagnétiques. Afin d'augmenter les températures de Curie et d'utiliser les terres rares pour leurs propriétés magnétiques, on

a cherché à associer les terres rares avec des éléments comme le fer, le cobalt ou le nickel présentant de bonnes propriétés magnétiques et des températures de Curie élevées (supérieures à 400-500 °C) [13-14].

### 6.3. Les propriétés électroniques :

Une autre partie de ce travail est orienté vers les propriétés électroniques, notamment la structure de bandes et la densité d'états (DOS).

#### 6.3.1. Structure de bandes d'énergie :

La connaissance des propriétés de l'état fondamental et de la nature des états électroniques dans la formation de bandes dans différentes phases nous permettent de comprendre le rôle des électrons  $f$ .

L'explication exacte de la structure de bande électronique des composés terres rares est un problème exceptionnellement demandé à cause des états  $4f$  et les propriétés électroniques et du transport sont toujours mises en question par les chercheurs [15]. Pour ce fait beaucoup de calculs théoriques et expérimentaux ont été fait sur ces composés et sont montrés soit un caractère métallique, semi-métallique, semi-conducteur ou des isolants.

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites.

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation étant construite sur un modèle de gaz d'électrons (GGA ou bien LDA), cette approximation n'introduit donc par définition que de faibles couplages. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard [16] ou d'impureté d'Anderson [17] par exemple) semblent être une voix plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations [18].

#### 6.3.2. Densité d'états :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau [19]. La plupart des propriétés de

transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) [20].

#### 6.4. Propriétés optiques

Les éléments des terres rares ont surtout des propriétés spectrales remarquables, tant en absorption (coloration) qu'en émission (luminescence), une grande partie liée aux électrons de la sous-couche interne  $4f$ . Ce sont ces propriétés qui sont utilisées dans les applications de luminophores (écrans d'affichage, ampoules fluorescentes) et de lasers. Ainsi, lorsqu'un lanthanide entouré de ligands (oxyde ou molécule) est excité par des rayons puissants (ultra-violet par exemple), il peut y avoir transfert de l'excitation du ligand vers un état excité de l'ion lanthanide qui se désexcite en émettant de la lumière, avec des pics d'émission de longueurs d'onde dans le domaine du visible, très fins et spécifiques en fonction de l'élément. Les plus utilisés sont les ions de l'yttrium, de l'euporium (rouge et bleu), du terbium et du thulium (vert), ainsi que du cérium (jaune) [13].

#### 7. Caractéristiques physico-chimiques de Terbium

Le terbium Tb est un métal faisant partie des lanthanides, d'aspect gris argenté, il est malléable, ductile et assez mou pour être coupé avec un couteau. Il est assez stable dans l'air, et existe sous deux formes allotropiques, avec un point de fusion de  $1356^{\circ}\text{C}$ . Son nom dérive du village d'*Ytterby*, près de *Stockholm* en Suède où était extrait de la *Gadolinite*.

Le terbium a été identifié en 1843 par Carl Gustaf Mosander, toute fois son nom n'a été fixé qu'en 1877 après plusieurs confusions. L'extraction aujourd'hui de terbium se fait à partir du sable de monazite (teneur d'environ 0,03 %) comme beaucoup d'autres lanthanides. La configuration électronique de la terre rare Tb :  $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$ , l'électron  $f$  apparaît dans la configuration de base de l'atome neutre [16].

Le Terbium peut former des ions trivalents par la perte des deux électrons  $6s$  et de l'électron  $5d$ . Dans la plupart des combinaisons chimiques, la valence trois prédomine pour les ions lanthanides. Un autre domaine privilégié de la luminescence des terres rares est celui de la radiographie médicale [21].

Cet élément a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches certainement à cause de ses propriétés magnétiques intéressantes, il sert principalement dans les phosphores,

particulièrement dans les ampoules et tubes fluorescents (jaune-vert), les émetteurs verts à haute intensité et les écrans intensificateurs de rayons X (jaune-vert, violets et bleus), la fabrication des piles à combustibles et des applications d'aimant permanent [3].

**Tableau I.2** : Les propriétés physiques du Terbium



**Figure I.2:** Le terbium à l'état brut

(image de REE: Rare Earth Elements and their Use revue2012)

Propriétés physiques	
Symbole	Tb
Numéro atomique	65
Masse molaire atomique (g/mol)	158,92534
Point de fusion (K)	1629
Point d'ébullition (K)	3396
Groupe dans le Tableau périodique	Lanthanide, Terre Rare
Configuration électroniques	[Xe] 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup> 4f <sup>9</sup>
Masse volumique	8,230 g·cm <sup>-3</sup>
Couleur	gris argenté
Conductivité électrique	0,889×10 <sup>6</sup> S·m <sup>-1</sup>
Conductivité thermique	1,1 W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>

Le terbium est un matériau qui est utilisé dans les transducteurs dans des injecteurs de carburant liquide de haute précision et sous une nouvelle forme d'équipement audio qui a le potentiel de révolutionner l'industrie haut-parleur. Il forme un certain nombre de composés binaires avec des éléments comme l'oxygène (**TbO**, **TbO<sub>2</sub>**, **Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Tb<sub>7</sub>O<sub>12</sub>**, **Tb<sub>11</sub>O<sub>20</sub>**), l'hydrogène (**TbH<sub>2</sub>**, **TbH<sub>3</sub>**), les halogènes (**TbF<sub>3</sub>**, **TbF<sub>4</sub>**, **TbI<sub>3</sub>**), l'azote (**TbN**), le phosphore (**TbP**), le soufre (**TbS**), le sélénium (**TbSe**) et le tellure (**TbTe**), ainsi qu'avec le carbone, le silicium, le bore, l'arsenic et l'antimoine [22].

**Référence:**

- [1] J. P. Clamadieu, E. Butstraen, responsabilité & environnement, N° 58, 92-98 (2010).
- [2] Ernst & Young, Technology Minerals – The Rare Earths Race is On- avril (2011).
- [3] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e éd., relié, p 2804
- [4] P. Pandit, V. Srivastava, M. Rajagopalan, Sankar P. Sanyal, Physica B 405, 2245-2250 (2010).
- [5] Paul CARO et Patrice CHRISTMANN, L'importance stratégique des Terres Rares, Conférence Forum du Futur – Minerve, Ecole militaire - 15 mars (2012).
- [6] Cullity B D (1972) Introduction to Magnetic Materials (Reading, MA: Addison-Wesley) p 178.
- [7] <http://lasciencepourtous.cafe-sciences.org/articles/les-terres-rares/> Publié le 23 juin (2012).
- [8] Y. D. Samiha, Doctorat en Physique des Matériaux, année universitaire (2012 -2013).
- [9] S. Dergal, A. E. Merad and B. N. Brahmi, Columbia International Publishing American Journal of Materials Science and Technology (2013).
- [10] F. Hulliger in Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earths, Volume 4 Edited by K.A. schneider and LeRoy Eyring (North Holland Physics Publishing, New York) (1978).
- [11] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [12] P. Larson, R. L. Walter Lambrecht, physical review 75, 045114 (2007).
- [13] François AUZEL publication du 10 mai 1998, propriétés optiques des terres rares.
- [14] [https://www.scei-concours.fr/tipe/TIPE\\_2002/chimie](https://www.scei-concours.fr/tipe/TIPE_2002/chimie).
- [15] Aerts, C. M., Strange, P., Horne, M., Temmerman, W. M., Szotek, Z., Svane, A., Physical Review 69, 045115-045120 (2004).

- [16] Y. Alaz- eddine diplôme de Magister en physique, option : traitement de surfaces et sciences des matériaux, l'année **(2013/2014)**.
- [17] Anisimov VI Zaanen J and Andersen OK Phys Rev B44943,(**1991**).
- [18] Liechtenstein A I Anisimove VI and Zaanen J, Phys.Rev.B52R5467,(**1995**)
- [19] K. Djamel Eddine diplôme de Magister en physique, option propriétés optique et luminescentes des matériaux, l'année **(2012/2013)**.
- [20] N. F. Mott, H. Jones, « The Theory of Metals and Alloys», (Oxford University press, London **(1936)**).
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B 864 (**1964**).
- [22] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Terbium>, **2015**.





***THÉORIE  
DE LA FONCTIONNELLE  
DENSITÉ  
« DFT »***

Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la **DFT** constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides [1].

### 1. Définition méthode ab-initio

Les méthodes ab-initio (méthode de premier principe) : utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette méthode est la plus simple pour les calculs de structure, dans laquelle la répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte.

Les méthodes ab-initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables.

La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité **DFT** avec l'approximation de l'énergie d'échange et de corrélation LDA (l'approximation de la densité locale). Le formalisme de base de la **DFT** est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [2], qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

### 2. Théorie de l'état fondamental

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [3] :

$$\hat{H}_{total} \psi = E_{total} \psi \quad (II-1)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du cristal,  $\psi$  sa fonction propre et  $E_{total}$  l'énergie total du système [4].

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. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien exact pour ce système est [5] :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{T}_N \quad (II-2)$$

Avec ;

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^n \frac{\nabla^2 \vec{r}_a}{m_e} \quad (II-3)$$

$\hat{T}_e$  Opérateur énergie cinétique des électrons.

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla^2 \vec{R}_A}{m_N} \quad (II-4)$$

$\hat{T}_N$  Opérateur énergie cinétique des noyaux.

$$\hat{V}_{N-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{e^2 Z_A}{|\vec{r}_a - \vec{R}_A|} \quad (II-5)$$

$\hat{V}_{N-e}$  Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et électron.

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=1}^n \sum_{n=1}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_a - \vec{r}_n|} \quad (II-6)$$

$\hat{V}_{e-e}$  Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre électron et électron.

$$\hat{V}_{N-N} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{e^2 Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (II-7)$$

Opérateur énergie potentielle d'interaction coulombienne de répulsion entre noyau et noyau.

La solution de l'équation (II.2) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La masse des noyaux et des

électrons va nous permettre de justifier une approximation très utile, l'approximation de Born-Oppenheimer.

### 2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [6], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, il est donc nécessaire de commencer par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et 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, et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e} \quad (\text{II-8})$$

$\hat{H}_e$  est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale, et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$\hat{H}_e \psi = E_e \psi \quad (\text{II-9})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celles du système

$$\psi_{sys}(r, R) = \psi_N(R) \cdot \psi_e(r) \quad (\text{II-10})$$

Où :

$\psi_N$  est la fonction d'onde nucléaire.

$\psi_e$  est la fonction d'onde électronique

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux [7]. L'énergie du système sera :

$$E_{sys} = E_{elec} + E_{N-N} \quad (\text{II-11})$$

La nouvelle équation (II.9) obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock.

## 2.2. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [8-9] a révélé que les solutions de l'hamiltonien (II.8) violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'effet de l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique donne, en permutant deux électrons par exemple :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II-12})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément l'état  $i$ .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « déterminant de Slater » [10] :

$$\phi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{Ne}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{Ne}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-13})$$

Où  $\sigma$  représente le spin.

La fonction  $\phi$  donnée par l'équation (II.12) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [1-5] :

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{Ne} \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{Ne} \delta\sigma_i \sigma_j \int d^3\vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [11].

Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI : Configuration Interaction) s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

### 3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité **DFT** est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité [12]. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et Fermi [13-14].

Mais l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé depuis les premières approches de la structure électronique de la matière passant par les travaux aussi de Hohenberg et Kohn en 1964 [15], mais n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes de Kohn et Sham [16].

#### 3.1. Théorèmes de Hohenberg- Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [17].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(r)$  permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle de la densité électronique, soit :

$$E = E [\rho(r)] \quad (\text{II-15})$$

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées [18].

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-16})$$

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

$$E(\rho(\vec{r})) = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-17})$$

Où  $V_{ext}(\vec{r})$  représente le potentiel externe agissant sur les particules et  $F[\rho(\vec{r})]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{II-18})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Mais, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho(\vec{r})]$ .

Cependant, il reste un problème de taille à régler, pour récrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle  $F[\rho(\vec{r})]$  d'un système à  $N$  électrons interagissant, Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

### 3.2. Les équations de Kohn-Sham :

L'objectif atteint est celui d'avoir substitué au système réel à plusieurs particules en interaction, un autre système modèle, ou les particules sont sans interaction mais dont la densité est la même que celle du système réel. L'équation de Schrodinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler l'équation de Kohn-Sham [16], qui est en faite une équation de Schrodinger avec un potentiel effectif dans lequel des quasi-particules se déplacent. Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $F[\rho(\vec{r})]$  pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-19})$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$ : L'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$ : Le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ : La fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation.

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ : Inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons [2]. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ .

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II-20})$$



Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{II-21})$$

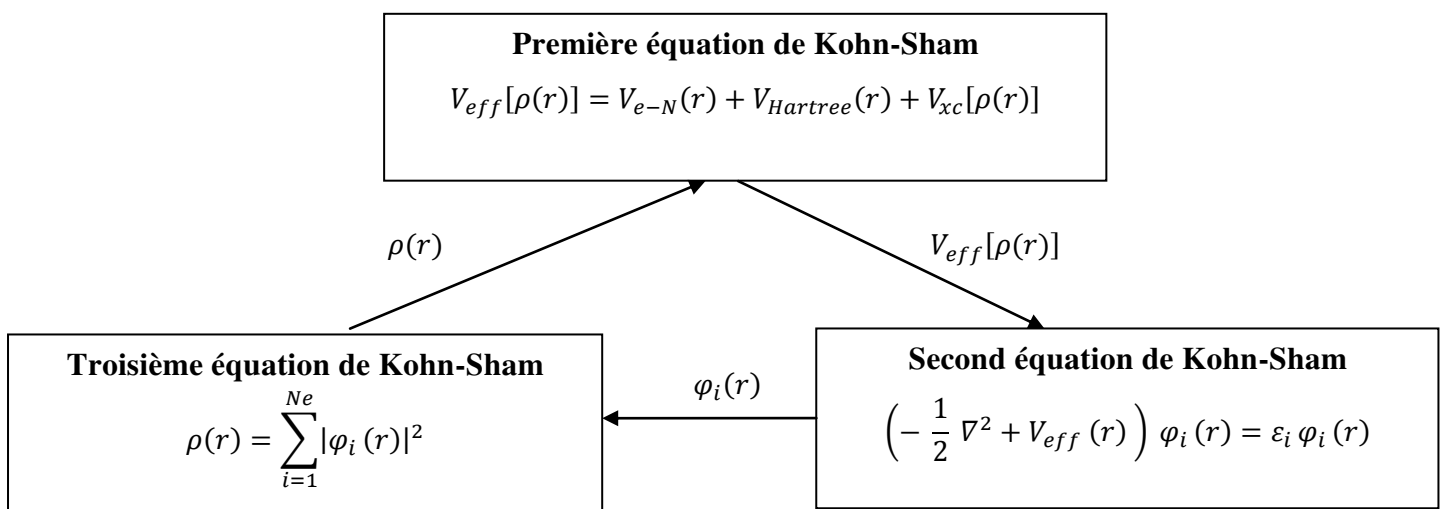
Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r}')] }{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-22})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-23})$$

L'équation correspond aux équations de Kohn et Sham et doit être résolue de façon auto-cohérente, c'est-à-dire en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{eff}(\vec{r})$  est obtenu pour lequel l'équation (II.21) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.



**Figure (II.1) :** Interdépendance des équations de Kohn et sham [16].

#### 4. Traitement de terme d'échange et corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux : LDA, L(S)DA et GGA [19].

##### 4.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$  [20]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(\vec{r})$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(\vec{r})$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-24})$$

Dans laquelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme [21].

A partir de  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  le potentiel d'échange-corrélation,  $V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  peut être obtenu selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II-25})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-26})$$

Où :  $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en  $\rho^{1/3}$  par la formule de Dirac-Fermi est définie, en unités atomiques comme suit [22] :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.4581/r_s \quad (\text{II-27})$$

Avec  $\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1}$ , le terme de corrélation a été estimé en premier par Wigner par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II-28})$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été donnée par Perdew et Zunger [11] par :

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s} \quad r_s > 1 \quad (\text{II-29})$$

$$\varepsilon_c[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.0344 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s \quad r_s > 1 \quad (\text{II-30})$$

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) ce qui sera présenté par la suite.

#### 4.2. L'approximation de la densité locale de Spin L(S)DA

La généralisation de l'approximation LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA ou 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 fait appel 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  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$  dans le traitement de l'énergie

d'échange-corrélation [23]. 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 :

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} [\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{II-31})$$

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

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + V_{eff}^{\uparrow} \right] \psi_i = \varepsilon_i^{\uparrow} \psi_i \quad (\text{II-32})$$

$$\left[ -\frac{\Delta}{2} + V_{eff}^{\downarrow} \right] \psi_i = \varepsilon_i^{\downarrow} \psi_i \quad (\text{II-33})$$

Avec :

$$V_{eff}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho \uparrow} [\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] \quad (\text{II-34})$$

et :

$$V_{eff}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho \downarrow} [\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] \quad (\text{II-35})$$

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 :

$$M(r) = \rho \uparrow(r) - \rho \downarrow(r) \quad (\text{II-36})$$

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], la L(S)DA est particulièrement insuffisante pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés, pour cela des techniques ont été élaborées afin de surmonter ces problèmes.

### 4.3. La méthode du gradient généralisé (GGA) :

Dans le cadre de la GGA [25] la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins.

L'approximation du gradient [11-26], va plus loin que l'approximation strictement locale de la LSDA. Dans l'approximation LSDA, le potentiel d'échange-corrélation ne dépend de  $r$  qu'à travers la densité  $\rho(r)$ . Dans l'approximation GGA cette dépendance est aussi bien à travers  $\rho(r)$  que son gradient de  $\nabla \rho(r)$ . Ainsi on écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr \quad (II-37)$$

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. A titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [27-7], les volumes d'équilibre et les modules d'incompressibilité des métaux de transition sont en meilleur accord avec l'expérience en GGA qu'en LSDA, le cas du fer en est un bon exemple, où la structure cubique centrée est la plus stable contrairement aux résultats LSDA.

## 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) [7] :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (II-38)$$

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

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la **DFT**, la solution auto-cohérente des équations de *KS* revient à déterminer les  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.2). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire.

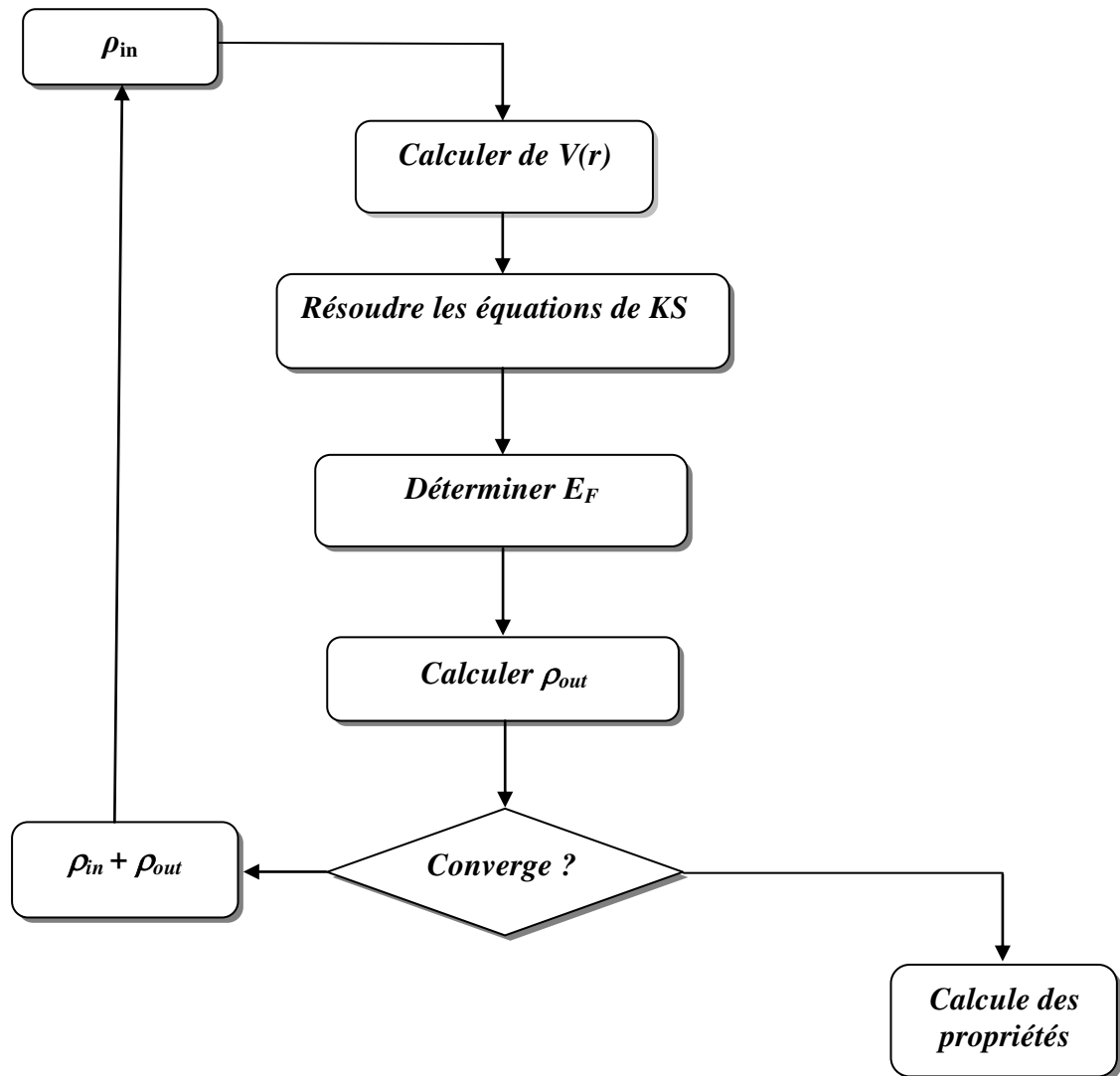


Figure II.2 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1].

## Références

- [1] M. Amel, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, option: physique de la matière condensée, année (2012).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev., J. Rev. B* 46, (1992) 6671.
- [3] E. Schrodinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926).
- [4] E. Schrodinger, *Ann. Phys.*, 79, (1986) 361.
- [5] Y. D. Samiha, Doctorat en Physique des Matériaux, année universitaire (2012 -2013).
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [7] K. Djamel Eddine, Thèse de Magister, Université d'Oan Mohamed Boudiaf, (2013).
- [8] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [9] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- [11] J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, (1981). 23(10): p. 5048-5079.
- [12] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, (1927) 542.
- [13] Thomas, L.H., The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, (1927). 23(5): p. 542-548.
- [14] Fermi, E., A statistical method for the determination of some properties of the atom and its application to the theory of the periodic system of the elements. *Zeitschrift für Physik*, (1928). 48: p. 73.
- [15] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48, (1993) 4978.

- [16] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.*, A 1133(1965)140.
- [17] C. Frayret, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [18] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, (1951) 385.
- [19] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, (1980) 566.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas *Phys. Rev. B* 13684 (1994).
- [21] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, (1967) 567.
- [22] J. P. Perdew, *Physica B* 172, (1991) 1.
- [23] J. Kunes, W. Ku, W. E. Pickett, *J. Phys. Soc. Japan* 74, 1408 (2005).
- [24] K. Schwarz, P. Mohn, *J. Phys. F* 14, L129 (1984).
- [25] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett* 55, (1985) 1665.
- [26] Chun-gang Duan, R. F. Sabiryanov, Jianjun Liu, W. N. Mei, P. A. Dowben, J. R. Hardy,  
Journal of Applied Physics 97, 10A915 (2005).
- [27] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40. (1989) 1997.



***LA MÉTHODE LINÉAIRE DES  
ORBITALES MUFFIN-TIN  
« FP-LMTO »***

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toutes utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quel que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de cœur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron et les pseudo-potentiels. Pour ce qui relève des travaux réalisés dans le cadre de la présente étude, nous avons principalement utilisé un programme LMART, qui repose sur une approche de type **FP-LMTO** [1].

Dans ce chapitre nous présentons la méthode linéaire des orbitales muffin-tin « **FP-LMTO** », comme étant une méthode de tous les électrons, utilisés pour réaliser et concrétiser ce travail.

## 1. Méthodes de calcul : FP-LMTO

### 1.1. Introduction

La méthode **FP-LMTO** (Full Potential –Linearized Muffin Tin Orbitals) est l'une des méthodes la plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux [2]. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empirique qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode **FP-LMTO** n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

Parmi les différentes méthodes utilisées pour le calcul des structures des bandes électroniques dans l'approximation de la densité locale, nous avons principalement employé la méthode **LMTO**. C'est une méthode *ab-initio* et généralement auto-cohérente. Dans celle-ci on formule le problème du calcul de la structure de bande en deux termes : l'un qui dépend uniquement de la géométrie de la structure cristalline considérée et l'autre qui consiste en un potentiel de symétrie sphérique pour chaque 'Muffin-Tin' ne dépendant que du type d'atome et de son voisinage [3].

Le calcul du terme structural tient compte de tous les atomes jusqu'à l'infini, et l'on obtient des bonnes propriétés de convergence. La méthode **LMTO** donne avec une grande précision les structures de bandes électroniques, même loin de l'énergie de Fermi. On peut calculer l'énergie totale et la pression, les résultats obtenus pour la compressibilité et la stabilité des phases sont généralement bons même pour les alliages.

### 1.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) :

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant un symétrique sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R\alpha$ . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse [4].

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée: solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure III.1).

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

1. Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [5], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
2. Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement

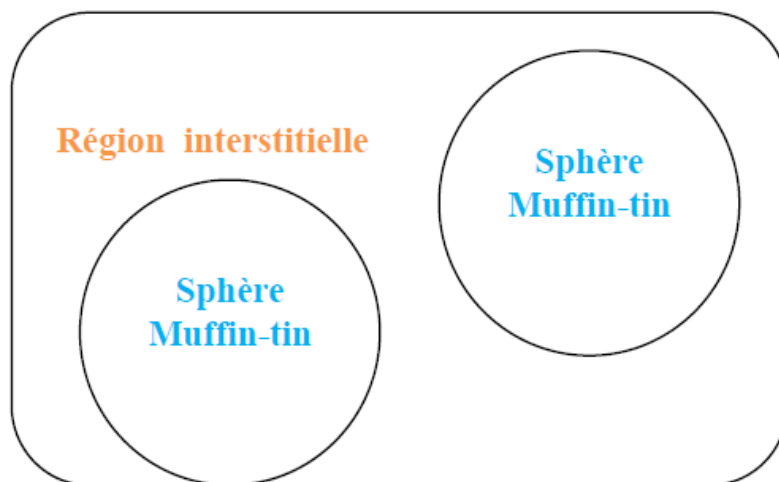


Figure III.1 : Potentiel Muffin-tin [6]

Les fonctions **LMTO** sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions **LMTO** [7].

L'ensemble de base de la méthode **LMTO** peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.

Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournies dans une formulation pseudo-potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale [8].

Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode **LMTO**, cette tâche est un projet important de programmation.

### 1.2. a. Instruction de base

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle [9]. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{III-1})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{III-2})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{\kappa\lambda}) \psi_{\kappa\lambda} = 0 \quad (\text{III-3})$$

$$\psi_{\kappa\lambda}(r) = \sum_{L\kappa\tau} A_{L\kappa\tau}^{\kappa\lambda} \chi_{L\kappa\tau}^{\kappa}(r) \quad (\text{III-4})$$

Et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{L\kappa\tau} \left( \left\langle \chi_{L\hat{k}\hat{t}}^{\kappa} \left| -\nabla^2 + V \right| \chi_{L\kappa\tau}^{\kappa} \right\rangle - E_{\kappa\lambda} \left\langle \chi_{L\hat{k}\hat{t}}^{\kappa} \left| \chi_{L\kappa\tau}^{\kappa} \right\rangle \right) A_{L\kappa\tau}^{\kappa\lambda} \quad (\text{III-5})$$

### 1.2. b. Fonction de base

L'espace est divisé en sphère muffin-tin chevauchées (où légèrement chevauchées)  $S_R$  entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_{int}$ . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques [10]. Ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie  $\varepsilon_v$ . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de Helmholtz :  $(-\nabla^2 - \varepsilon) f(r, \varepsilon) = 0$  avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne  $\varepsilon_v = K_v^2$ .

Dans les développements de la méthode **LMTO** pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique **LMTO** évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode **LMTO**.

Elles incluent les transformée de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction de Hankel aussi bien que des calculs directes de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait est, pour développée la technique **LMTO** en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier.

Les ondes planes partielles ou orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{L\kappa\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \phi_{L\kappa\tau}^H & r_\tau < S_\tau \\ H_{L\kappa\tau} & r_\tau > S_\tau \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

Où  $\phi_{L\kappa\tau}^H(r_\tau)$  est construite à partir de la combinaison linéaire  $\phi_\nu$  et  $\dot{\phi}_\nu$  avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

## 2. Sphères muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode **LMTO** s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles [15] :

$$\chi_{L\kappa\tau}^\kappa(r_\tau) = \sum_R e^{i\kappa R} \chi_{L\kappa r}(r - R - \tau) = \phi_{L\kappa r}^H(r_\tau) \delta_{\tau\dot{\tau}} - \sum_R e^{i\kappa R} H_{L\kappa r}(r - R - \tau) \quad (\text{III-7})$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{i\kappa R} H_{L\kappa r}(r - R - \tau) = -\sum_{\dot{L}} J_{L\dot{L}\kappa\dot{\tau}}(r_\tau) Y_{\dot{L}\dot{\tau}} S_{\dot{L}\dot{\tau}L\tau}^\kappa(\kappa) \quad (\text{III-8})$$

Pour que les constantes de la structure  $S_{L\tau\dot{L}\tau}^\kappa$  se stabilisent et la valeur de  $\gamma_{L\tau} = \frac{1}{S_r(2L+1)}$  on obtient :

$$\chi_{L\kappa\tau}^\kappa(r_\tau) = \phi_{L\kappa r}^H(r_\tau) \delta_{\tau\dot{\tau}} - \sum_{\dot{L}} J_{L\dot{L}\kappa\dot{\tau}}(r_\tau) Y_{\dot{L}\dot{\tau}} S_{\dot{L}\dot{\tau}L\tau}^\kappa(\kappa) \quad (\text{III-9})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que:  $J_{L\kappa\tau}(r_\tau) \rightarrow \phi_{L\kappa\tau}^J(r_\tau)$  ou  $\phi_{L\kappa\tau}^J(r)$  est une combinaison linéaire de  $\phi_\nu$  et  $\dot{\phi}_\nu$  avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous les formes suivantes [6] :

$$\chi_{L\kappa\tau}^\kappa(r_\tau) = \phi_{L\kappa r}^H(r_\tau) \delta_{\tau\dot{\tau}} - \sum_{\dot{L}} \phi_{L\dot{L}\kappa\dot{\tau}}(r_\tau) Y_{\dot{L}\dot{\tau}} S_{\dot{L}\dot{\tau}L\tau}^\kappa(\kappa) \quad (\text{III-10})$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{LK\tau}^{\kappa}(r_{\tau}) = H_{LK\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{L\kappa\tau}(r_{\tau}) \gamma_{L\tau} S_{L\tau}^{\kappa}(r_{\tau}) \quad (\text{III-11})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\phi_{LK\tau}^{\kappa}(r_{\tau}) = a_{LK\tau}^H \phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{LK\tau}^H \phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{III-12})$$

$$\phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) = a_{LK\tau}^J \phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{LK\tau}^J \phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{III-13})$$

Où

$$a_{LK\tau}^H = +W \{ \dot{\phi}_{LK\tau} H_{LK\tau} \} \quad (\text{III-14})$$

$$b_{LK\tau}^H = -W \{ \phi_{LK\tau} H_{LK\tau} \} \quad (\text{III-15})$$

$$a_{LK\tau}^J = +W \{ \dot{\phi}_{LK\tau} H_{LK\tau} \} \quad (\text{III-16})$$

$$b_{LK\tau}^J = -W \{ \phi_{LK\tau} H_{LK\tau} \} \quad (\text{III-17})$$

Avec :  $W_{f,g} = S^2(f_g - f_{\dot{g}})$  et les coefficients  $a_{LK\tau}$  et  $b_{LK\tau}$  fournissent un lissage similaire avec  $\phi_{LK\tau}$ . Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_{\tau}} \phi_{\nu LK\tau}^2(r) r_{\tau}^2 dr_{\tau} = W \{ \phi_{\nu LK\tau} \dot{\phi}_{\nu LK\tau} \} = 1 \quad (\text{III-18})$$

$$\int_0^{S_{\tau}} \dot{\phi}_{\nu LK\tau}(r) \phi_{\nu LK\tau}(r) r_{\tau}^2 dr_{\tau} = 0 \quad (\text{III-19})$$

## 2. Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur des régions interstitielles  $\Omega_{int}$  [6].

La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour  $r_R < s_R$ . Cette fonction régulière sera notée comme  $\tilde{H}_{\kappa RL}^{\kappa}$ .

La représentation du pseudo **LMTO**  $|\tilde{\chi}_{\kappa RL}^{\kappa}\rangle$  sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{\kappa RL}^{\kappa}(r) = \sum_R e^{i\kappa R} \tilde{H}_{L\kappa\tau}(r_{\tau} - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{L\kappa\tau}(\kappa + G) e^{i(\kappa+G)r} \quad (\text{III-20})$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle. La fonction de Hankel considérée est :  $\tilde{H}_{\kappa L}(r) = \sum_L^K H_{\kappa L}(r) i^L Y_{Lm}(r)$  d'énergie  $\kappa^2$  qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction  $H_{\kappa L}(r)$  est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme  $\kappa^{L-2}$  pour les grandes valeurs de  $\kappa$ . la partie divergente de  $H_{\kappa L}(r)$  doit être remplacé à l'intérieur de certaines sphères  $s$  par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement.

Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [11], la fonction croissante est la fonction de Bessel  $J_{\kappa L}$  et la dérivée de son énergie  $J'_{\kappa L}$  ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à  $\kappa^{-4}$ , les dérivées de l'énergie  $J_{\kappa L}(n)$  sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre  $n$ . ceci à été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson [12]. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur  $\kappa^{-(3+n)}$  mais il y'a une augmentation de la valeur  $(2L+2n+3)!!$  et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de  $n$ . la même procédure a été employée dans la méthode **LMTO** de Wills [13]. Par contre S. Savrasov [10] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald, la même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [14]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour  $r < s$ , ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - \kappa^2) \tilde{H}_{\kappa L}(r) = a_l \left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2\eta^2 + \kappa^2 L\eta^2} i^L Y_{Lm}(r) \quad (\text{III-21})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne  $\xi$  le paramètre le plus important est  $\eta$ .



Il est choisi de telle sorte qu'à  $r > s$  la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et  $\eta$  dépend de 1 ainsi que du rayon de la sphère  $s$ . la solution est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de  $r$ , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de  $r$  et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit  $r$ . la fonction peut être calculé suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{\kappa L} = \frac{2 S^{L+1}}{\sqrt{\pi} (2L-1)!!} r_L \int_{0+}^{\eta} \xi^{2L} e^{-r^2 + \kappa^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{III-22})$$

Quand  $\eta \rightarrow \infty$  l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier qui décroît exponentiellement. Son équation est donnée par :

$$\tilde{H}_{\kappa L} = \frac{2 S^{L+1}}{\sqrt{\pi} (2L-1)!!} r_L \int_0^{\infty} \kappa^2 d\kappa J_L(\kappa r)^{2L} \frac{K^L e^{(K^2 - \kappa^2)/4\eta^2}}{\kappa^2 - K^2} \quad (\text{III-23})$$

Le pseudo **LMTO** sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde  $\kappa$ , les coefficients de Fourier sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{\kappa RL}(\kappa + G) = \frac{4\pi S_R^{L+1} |\kappa + G|}{\Omega_c (2L-1)!! |\kappa + G|^2 - \kappa^2} e^{\left(\frac{\kappa^2 - |\kappa + G|^2}{4\eta_{RL}^2}\right)} Y_L(\kappa + G) e^{-i(\kappa + G)R} \quad (\text{III-24})$$

Où  $\Omega_c$  est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre  $\eta_{RL}$  peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire l'erreur  $|\delta|$  est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand  $L = 2$ , nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales  $s$  et  $p$  ce nombre est de 2-3 fois plus petit.

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

### 3. Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

La fonction enveloppe de la méthode **LMTO** standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ».

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre set négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une valeur singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlevé la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace [15].

Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

1. La base peut être plus petite.
2. L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

### 3.1. Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [16-17]. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à  $\exp(ikr)$ , spécifiée par le paramètre d'énergie négatif  $\varepsilon = -\kappa^2$ .

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement  $r^L$  près de  $r = 0$ . Une fois multiplier par l'harmonique sphérique  $Y_L(\hat{r})$ , le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est  $R_{sm}$ , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien  $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$  est négligeable, c'est-à-dire pour  $r > 3R_{sm}$ , quand  $R_{sm}$  est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de  $r = 0$  deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissante à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée.

Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grace au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de  $r$ , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

### 3.2. Formalisme des fonctions de Hankel lissées

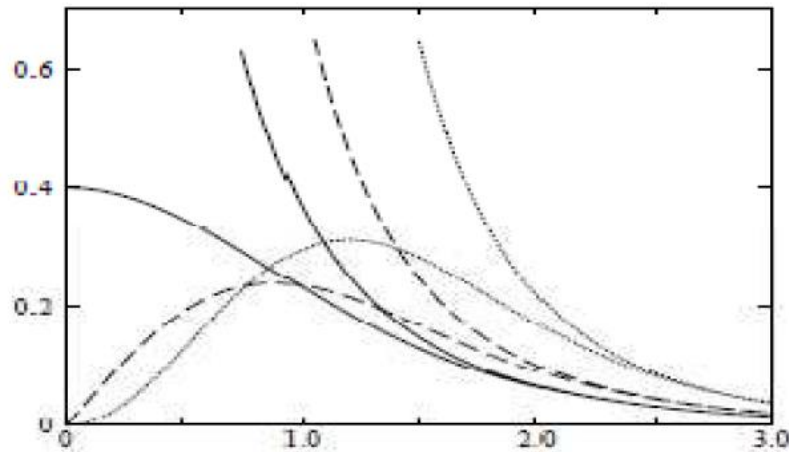
Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est  $h_0(r) = e^{-\kappa r}/r$  où  $k$  définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de  $r = |r|$  dans l'espace tridimensionnel,  $h_0$  satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi \delta(r) \quad \text{(III-25)}$$

Où  $\varepsilon = -\kappa^2$  est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur  $\Delta + \varepsilon$  appliquée à  $h_0$  est partout nulle excepté à  $r = 0$ , où la fonction delta résulte une singularité  $L/r$  de  $h_0$ . Exprimée différemment,  $h_0(r)$  la réponse de l'opérateur  $\Delta + \varepsilon$  pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta [18]. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad \text{(III-26)}$$

Une normalisation convenable est donnée par  $g_0(r) = C \exp(r^2/R_{sm}^2)$ , la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de  $r$ . pour  $r$  plus petit et atteint la rangée où  $g_0(r)$  est non négligeable, la fonction se courbe plus lisse et se comporte comme une constante  $r^L$  pour  $r \rightarrow 0$ .



**Figure III.2.** Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour  $l=0$  (lignes continues),  $l=1$  (tiret) et  $l=2$  (lignes pointillées). L'énergie  $\varepsilon = -1$  et le rayon lisse  $R_{sm}=1,0$ . Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en  $r^l$  et la fonction standard a une singularité proportionnelle à  $l/r^{l+1}$  [18].

Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état  $s$ ,  $p$ , etc. ceux-ci peuvent être obtenu immédiatement en appliquant un opérateur différentiel  $Y_L(-\nabla)$ , défini comme suit.

Le polynôme harmonique sphérique  $Y_L(r) = r^L Y_L$  est un polynôme en  $x$ ,  $y$  et  $z$ , par exemple  $C(x^2 - y^2)$ . En substituant les dérivés partielles  $-\partial_x$ ,  $-\partial_y$  et  $-\partial_z$  pour  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cette opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en appliquant aussi à  $g_0(r)$  donne des courbes en dehors de la forme gaussienne. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre  $L$  sont  $H_L(r) = Y_L(-\nabla) h_0(r)$  et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi Y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{III-27})$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [10].

### 3.3.1. Les avantages des fonctions enveloppe lisses de Hankel :

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du **LMTO** standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires [1].

Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du **LMTO** standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre ( $N^3$ ), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit [17].

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du **LMTO** standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{IR} = \int_{IR} H_i^l(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{III-28})$$

Peuvent être calculés plus efficacement.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 Bohr. Pour la base du **LMTO** standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 Bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 Bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 Bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque [19].

### 3.3.2. Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau [15].

Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lisses soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque

sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [10].

Les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo potentiel [19] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opérant les différents composants du moment angulaire indépendamment.

#### 4. Matrices du chevauchement et Hamiltonien

Les matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes:

$$H_{\dot{L}\dot{k}\dot{t}L\kappa\tau}^{\kappa} = H_{\dot{L}\dot{k}\dot{t}L\kappa\tau}^{\kappa MT} + H_{\dot{L}\dot{k}\dot{t}L\kappa\tau}^{\kappa NMT} + \kappa^2 O_{\dot{L}\dot{k}\dot{t}L\kappa\tau}^{\kappa INT} + V_{\dot{L}\dot{k}\dot{t}L\kappa\tau}^{\kappa INT} \quad (\text{III-29})$$

$$O_{\dot{L}\dot{k}\dot{t}L\kappa\tau}^{\kappa} = O_{\dot{L}\dot{k}\dot{t}L\kappa\tau}^{\kappa MT} + O_{\dot{L}\dot{k}\dot{t}L\kappa\tau}^{\kappa NMT} \quad (\text{III-30})$$

Où le premier terme dans la Matrice  $H$  représente la contribution de la partie MT de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice  $O$  est divisée aussi en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles [18].

- La partie MT des matrices de chevauchements et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{\dot{L}\dot{k}\dot{t}L\kappa\tau}^{\kappa} = \langle \chi_{\dot{L}\dot{k}\dot{t}}^{\kappa} | V^{NMT} | \chi_{L\kappa\tau}^{\kappa} \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{III-31})$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L\hat{k}\hat{l}L\kappa\tau}^{\kappa INT} = \langle \chi_{L\hat{k}\hat{l}}^{\kappa} | \chi_{L\kappa\tau}^{\kappa} \rangle \Omega_{\text{int}} \quad (\text{III-32})$$

### 5. La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire [1]. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi}) i^L Y_L(\hat{r}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{III-33})$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{III-34})$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}) \quad (\text{III-35})$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}) \quad (\text{III-36})$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \quad ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho}$$

### 6. Les fonctions d'ondes

La fonction d'onde décrite par l'équation (III-4) est donnée comme une expansion pour la méthode **LMTO**, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la



sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre **[1]**.

$$\psi_{\kappa\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{L\kappa} A_{L\kappa}^{\kappa\lambda} \phi_{L\kappa\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{L\kappa} S_{L\kappa}^{\kappa\lambda} \gamma_{L\tau} \phi_{L\kappa\tau}^H(r_{\tau}) \quad (\text{III-37})$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\psi_{\kappa\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{L\kappa} A_{L\kappa}^{\kappa\lambda} H_{L\kappa\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{L\kappa} S_{L\kappa}^{\kappa\lambda} \gamma_{L\tau} J_{L\kappa\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{III-38})$$

Où  $A_{L\kappa}^{\kappa\lambda}$  les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode **LMTO**  $S_{L\kappa}^{\kappa\lambda}$  et sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{L\kappa}^{\kappa\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{L'\kappa'} S_{L'\kappa'}^{\kappa}(\kappa) A_{L'\kappa'}^{\kappa\lambda}(r_{\tau}) \quad (\text{III-39})$$

## 7. Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composants, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT **[3]**.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_{\tau}) i^{L''} Y_{L''}(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{III-40})$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin  $T_{L\kappa L'\kappa}^{\tau}(i)$  en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L\kappa L'\kappa}^{\tau}(i) = \sum_{\kappa\lambda} 2f_{\kappa\lambda} A_{L\kappa}^{\kappa\lambda} B_{L'\kappa}^{\kappa\lambda} \quad (\text{III-41})$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{L\hat{m}\kappa L\kappa}^{\tau}(i) = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m\hat{m}_1}^{L*}(\gamma) \tilde{T}_{Lm_1 \kappa L m_2 \kappa}^{\tau}(i) U_{\hat{m} m_2}^L(\gamma) \quad (\text{III-42})$$

### 7.1. Densité du cœur

D'après Mattheiss, la densité du cœur [20-22] est une superposition de densités atomiques  $\rho^c$  obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - R - \tau + \tau_0) = \rho_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) + \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - \Delta) \quad (\text{III-43})$$

Où  $\Delta = R + \delta$  et  $\delta = \tau - \tau_0$ , aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques sphériques :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_L \tilde{\rho}_{L\tau_0}^c(r_{\tau_0}) i Y_L(\hat{r}_{\tau_0}) \quad (\text{III-44})$$

## 8. Harmoniques sphériques

L'harmonique sphérique  $Y$  est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit ;

$$Y_{mL}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{Lm} P_L^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{III-45})$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère  $S$

$$\int_S Y_{\hat{m}L}^*(\hat{r}) Y_{mL}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_n \delta_{m\hat{m}} \quad (\text{III-46})$$

Et  $P_L^m$  sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que  $\alpha_{Lm}$  sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_L^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{LL}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{III-47})$$

Où

$$C_{LL}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) dr \quad (\text{III-48})$$

Et :

$$C_{L\hat{m}Lm}^{L''-m} = C_{L''m-\hat{m}Lm}^{L''-\hat{m}} = (-1)^{m-\hat{m}} C_{LmL\hat{m}}^{L''m-\hat{m}} \quad (\text{III-49})$$

### 9. Le cycle auto-cohérent :

Nous avons utilisés dans nos calculs le code LMTART basé sur la méthode **FP-LMTO** développée par Anderson [2]. L'algorithme de la figure (III.3) résume les différentes étapes du cycle itératif.

La première étape consiste à utiliser une densité et des fonctions d'ondes d'essai, issues de la superposition de potentiels atomiques. Le cycle auto cohérent peut alors commencer. A partir de cette densité de départ  $\rho_{int}$  à l'intérieur des sphères MT et dans les ZI, le potentiel est construit par le calcul du potentiel de Hartree  $V_H$  que l'on détermine à partir de l'équation de Poisson et le calcul du potentiel d'échange-corrélation  $V_{xc}$  par une des approximations choisie.

L'équation de Dirac est ensuite résolue pour obtenir la densité de cœur. Le code résout ensuite le problème aux valeurs propres pour obtenir les vecteurs propres et les énergies de bandes. Le calcul du niveau de Fermi permet d'obtenir les nombres d'occupation partielle et d'en déduire la nouvelle densité de charge notée  $\rho_{out}$ . La nouvelle énergie totale est comparée avec celle de l'itération précédente, si cette énergie ne vérifie pas le critère de convergence, le calcul se poursuit avec la nouvelle densité, sinon le calcul s'arrête.

La procédure de mélange la plus simple des densités électroniques est le mélange linéaire :

$$\rho_{in}^{m+1} = \alpha \rho_{out}^m + (1 - \alpha) \rho_{in}^m \quad (\text{III-50})$$

$m$  est le nombre de l'itération et  $\alpha$  est choisie selon la précision recherchée des calculs. Si la méthode de convergence est lente en utilisant la procédure du mélange linéaire, on peut adopter la méthode de Broyden qui consiste à utiliser les densités de charge  $\rho_{in}$  pour un nombre d'itérations précédentes donné, pour construire la nouvelle densité optimale.

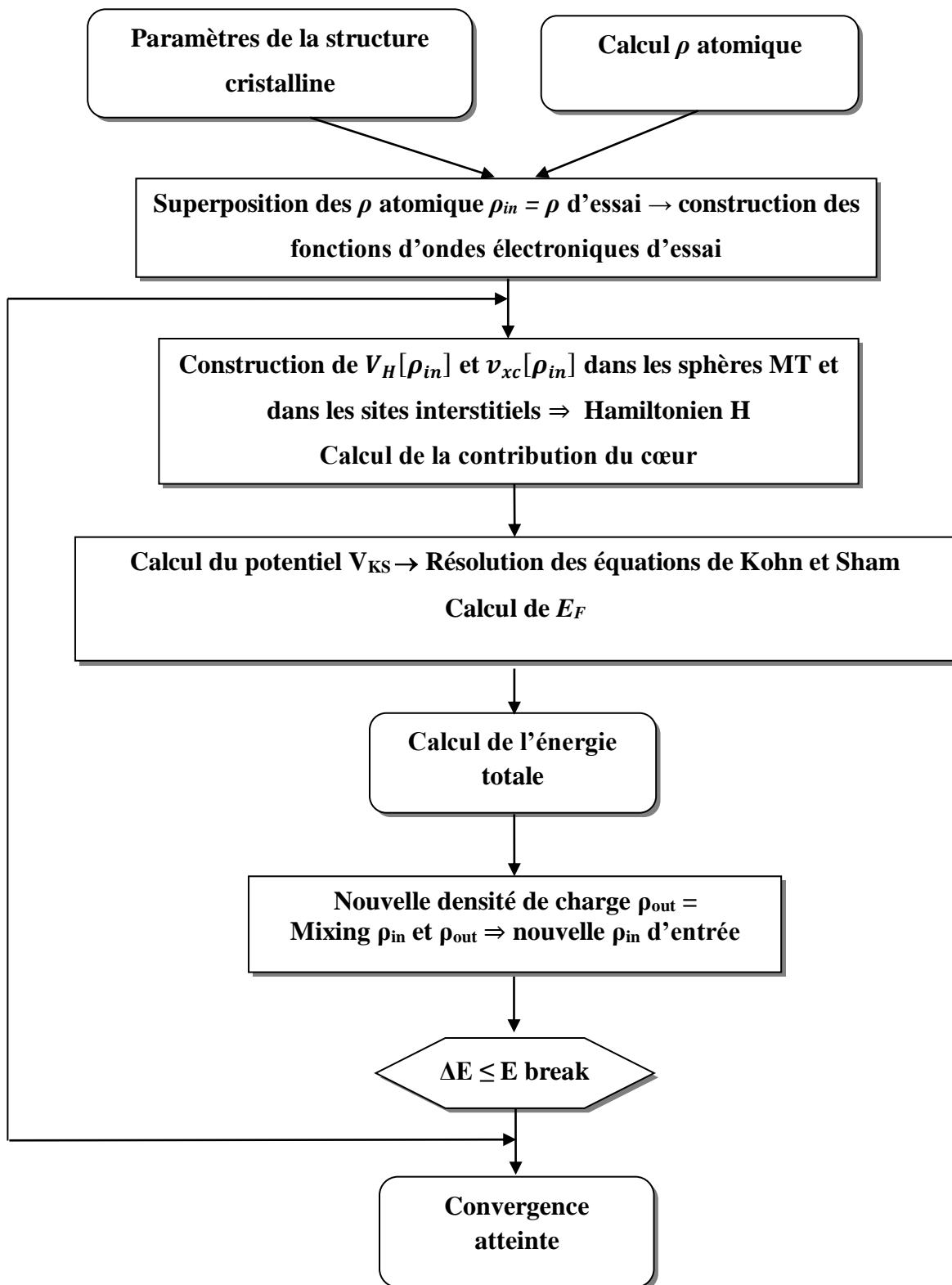


Figure III.3 : Schéma du cycle auto cohérent du code FP-LMTO [17].

## 10. Avantages de la méthode LMTO :

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode **LMTO** comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation, parmi ces avantages en distingue [11].

- ❖ Les fonctions **LMTO** sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions **LMTO**.
- ❖ Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- ❖ Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- ❖ Les fonctions enveloppes de la méthode **LMTO**, c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique.

## 11. Le code de calcul Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [21]. Ce programme est créé par une collaboration de « *Université de Californie, Davis* », « *Physical Institute, Moscow* » et « *Department of Physics, New Jersey Institute of Technology* ».

Ce code est une implémentation de la méthode **FP-LMTO** pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle DFT.

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque *BandLab* pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque *DMFTLab* pour résoudre mode impureté et la bibliothèque *MScene* pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio [22].

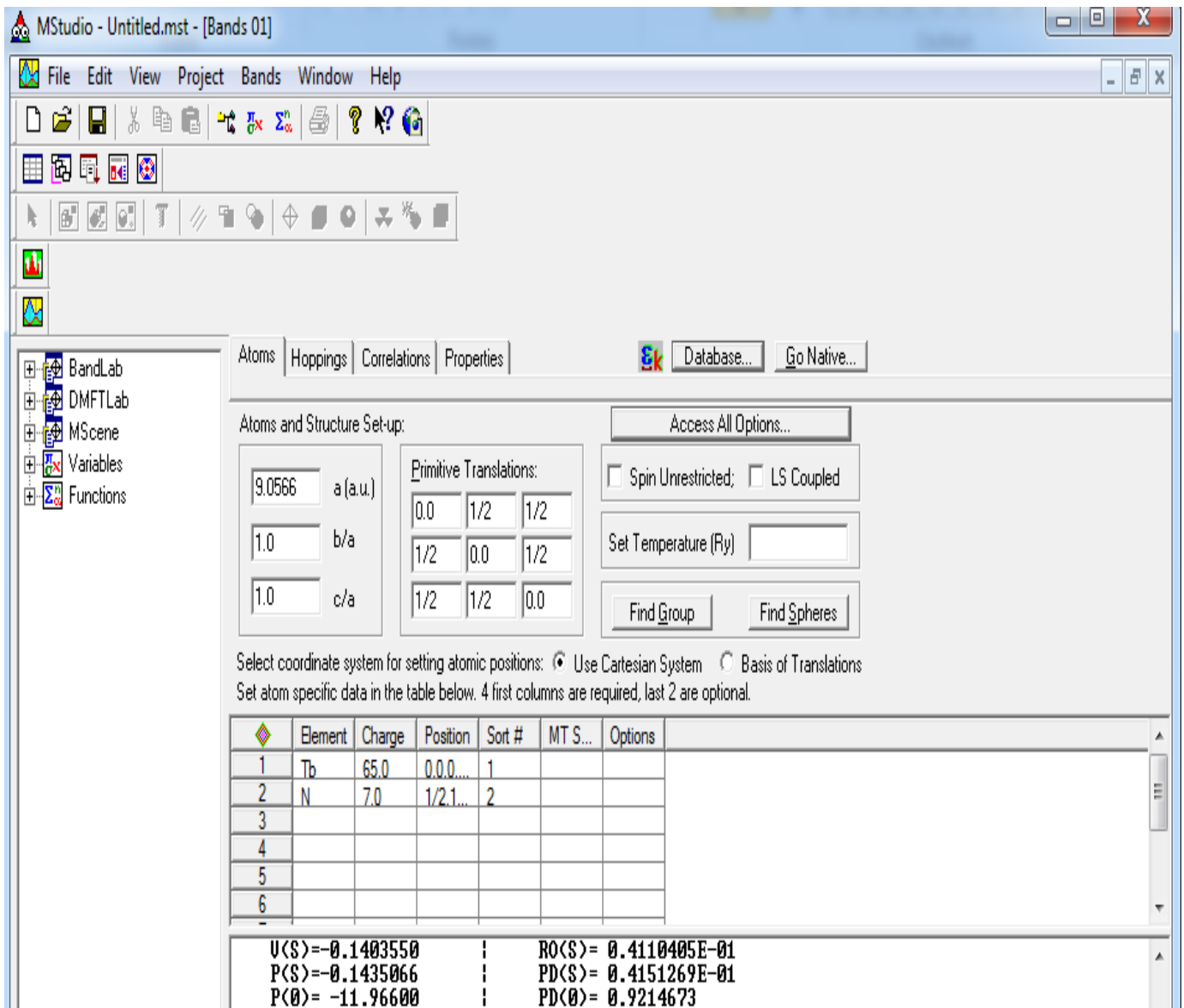


Figure III.4 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- ❖ calcul du groupe d'espace.
- ❖ La structure de bande électronique.
- ❖ la densité d'état : *Mindlab* calcule et visualise densités d'états
- ❖ Hoppings : pour le cas des liaisons fortes.

- ❖ les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- ❖ visualisations 2D de la densité de charge et le full potentiel.
- ❖ visualisation 3D contour de la densité de charge, full potentiel, les surfaces de Fermi
- ❖ Visualisation de structure cristalline.
- ❖ Correction des calculs par la méthode LDA+U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

## Références

- [1] Akriche Ahmed, Doctorat en génie physique, option : traitement de surface et structure des matériaux, université des sciences et de la technologie d'Oran, (2015 – 2016)
- [2] O. K. Andersen, P RB 12, 3060 (1975).
- [3] Y. Ala-eddine, diplôme de Magister en Physique « Thème Traitement de Surfaces et sciences des matériaux » (2014).
- [4] Schrödinger, E. Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makro mechanik Naturwissenschaften , (1926). 14(28): p. 664-666.
- [5] J.S Slater Wave function in a periodic potential, Phy. Rev .51:846-851.(1937).
- [6] Boulegane Ala, diplôme de Magister en physique, option : propriétés optiques et luminescents des Matériaux (2015)
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev.136, (1964) B864.
- [8] B. Mohamed, diplôme de Doctorat en physique des solides (2014).
- [9] S. Dergal, A. E. Merad, and B. N. Brahim Columbia International Publishing American Journal of Materials Science and Technology (2013) 1005.
- [10] S. Y. Savrasov, phys. rev, B54, 164705 (1996).
- [11] D. Brust and L. Liu, Phys Rev. 154, (1967).
- [12] G. Weis, Phys.Rev.154,50 ,(1966).
- [13] M.A. Gell, D. Ninno, M. Jaros, D. J. Wolford, T. F. Keuch, and J.A. Bradley, Phys. Rev,(1987).
- [14] G.Bastard, Phy.Rev.B30, 5693, (1981).
- [15] Y. D. Samiha, Doctorat en Physique des Matériaux, année universitaire (2012 -2013).
- [16] R.A.Morrow and K.R.Brownstein, Phy.Rev.B30, 678 , (1984).
- [17] S.R.White, G.E.Margues and L.J.Sham, Sci.Technol.21, 544, (1982).
- [18] M. Amel, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, option: physique de la matière condensée, année (2012).
- [19] Q.C.Zhu and H.Kroemer, Phys.Rev.B 27, 3519, (1983).
- [20] L. F. Mattheiss,Phys. Rev. Lett.58, 1028–1030, (1987).
- [21] WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.
- [22] K. Ala- eddine, diplôme de Magister en physique des propriétés optique et luminescentes des Matériaux l'année (2013).





***RÉSULTATS***  
***ET***  
***DISCUSSIONS***

Le calcul ab-initio nous offre la possibilité d'étudier théoriquement nos matériaux **TbX** ( $X = \text{N, O, S}$  et **Se**) vis-à-vis la stabilité structurale, les propriétés électroniques, magnétiques et optiques. Dans ce chapitre, nous présenterons les paramétrisations et les étapes de calcul adoptées pour mener à bien notre étude, pour les quatre composants (**TbN**, **TbO**, **TbS** et **TbSe**) avec deux structures étudiées NaCl (B1) et CsCl (B2) pour les phases paramagnétique et ferromagnétique, afin de déterminer la phase la plus stable, tous les résultats seront discutés et comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

### 1. Détail de calcul :

Pour une bonne conduite de notre étude, nous avons adopté la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées FP-LMTO basées sur la méthode des ondes planes linéarisées implémentée dans le code Mstudio Mindlab avec la fonctionnelle LMTART [1-2], qui gère les états des noyaux, semi-core et valence combinée avec les rayons de sphères MuffinTin [3], nous rappelons que cette méthode se base sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [4-5].

Pour la structure de bande et les propriétés électroniques, nous avons choisi l'approche LSDA [6-7]. Sachant que la phase la plus stable qu'un matériau peut acquérir est celle qui a la plus faible valeur d'énergie totale, c'est dans cette contestation que nous proposons de déterminer la structure la plus stable à l'équilibre.

La contribution de l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  a été décrite par l'approximation de la densité locale LDA [8], pour l'état paramagnétique et l'approximation de la densité locale de spin LSDA pour l'état ferromagnétique [9-10], issue des travaux de Vosko et al [11].

La détermination de l'état fondamental permet de décrire les propriétés physiques de base des matériaux. Une telle procédure revient au préalable à définir la structure optimale de la matière. Afin de rendre les simulations moins pesantes en termes de temps de calcul et de ressources informatiques des méthodes de convergence sont proposées pour le choix des points  $k$ ; le nombre d'ondes planes à considérer. Cette description nous permet de comprendre le rôle des électrons  $f$ .

Les éléments des terres rares ont surtout des propriétés spectrales remarquables, en grande partie liées aux électrons de la sous-couche interne  $4f$ . Ainsi, lorsqu'un lanthanide

entouré par des ligands est excité par des rayons forts [12-13], l'excitation du ligand peut être transférée à un état excité de l'ion lanthanide qui se délivre en émettant de la lumière, avec des pics d'émission de longueurs d'onde dans le visible, très fine et spécifique selon l'élément [14-15].

Les paramètres d'entrée du calcul sont :

- ✚ les rayons de Muffin-tin ( $R_{mt}$ ) : pour maintenir les électrons de coeur dans les sphères Muffin-Tin et les électrons de valence sans qu'il y'aura un chevauchement des sphères.
- ✚ Le nombre des  $k$ -points représentant le maillage de la première zone de Brillouin. Ces derniers conduiront à la détermination des  $k$ -points spéciaux (selon la nature de la structure : cubique, hexagonale, monoclinique,...etc.) décrivant la zone irréductible de la zone de Brillouin.
- ✚ Nombre des ondes planes est une quantité variationnelle, généré par le code LMTO.

Il est à noter que le bon choix des valeurs des paramètres d'entrée a une importance majeure dans le temps et la précision du calcul.

## 2. Propriétés structurales

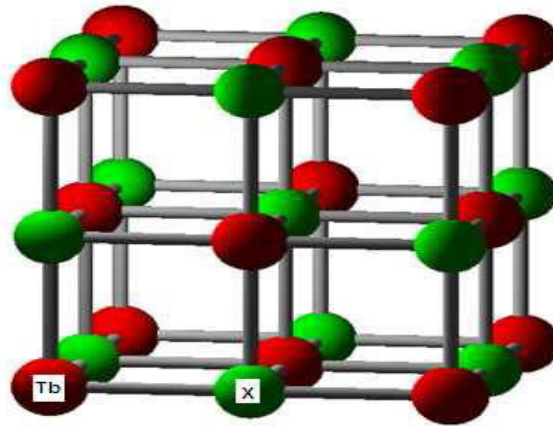
Sachant que la phase la plus stable que peut acquérir un matériau est celle qui présente la plus faible valeur de son énergie totale. En effet certains matériaux se cristallisent sous différentes structures et possèdent la possibilité de se transformer d'une structure à une autre sous l'effet d'une éventuelle pression ou température fournie par l'extérieur. C'est dans ce conteste que nous proposons de déterminer la structure la plus stable à l'équilibre. Les calculs de l'énergie totale nous permet d'avoir les propriétés statiques d'équilibre, et de déterminer quelques paramètres à savoir le paramètre du réseau, le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ .

### 2.1. Présentations des phases étudiées

#### 2.1. a. Structure Rock-Salt (NaCl- B1)

Rappelons que les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO avec l'approximation LDA pour la structure B1 avec et sans SP. La structure B1 se présente sous forme de deux cubique à face centré (CFC) décalé l'un par rapport à l'autre de  $a/2$  le long d'une arête (voir la figure IV.1). Les coordonnées des positions de Wyckoff et le groupe

d'espace pour chaque structure sont énumérés comme suit : (Tb: 0, 0, 0) et (X: 1/2, 1/2, 1/2), groupe spatial  $Fm\bar{3}m(225)$  [16].



**Figure IV.1 :** Visualisation de la structure NaCl (B1) pour les composants TbX

### 2.1.b. Structure (CsCl -B2)

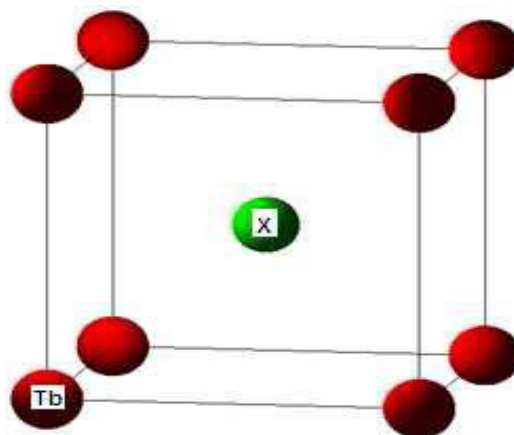
La structure B2-CsCl est représentée sur la figure IV.2. Le groupe d'espace de cette structure est  $Pm\bar{3}m(221)$  [17].

**Les vecteurs primitifs** de la maille élémentaire sont : (1, 0,0), (0, 1,0), (0, 0,1)

**Les vecteurs de base** du réseau cubique simple sont :

**Tb** : (0, 0,0),

**X (X= N, O, S et Se)** : (1/2,1/2,1/2).



**Figure IV. 2.** Visualisation de la structure CsCl (B2) pour les composants TbX

Les deux types de structures abordées dans ce travail sont illustrés sur les figures (IV-1) et (IV-2). La construction cristallographique de ces structures cubiques a été obtenue en utilisant le module complémentaire de la visualisation des structures implémenté dans le code Mindlab.

**Tableau IV.1** : Conditions de stabilité des deux structures étudiées

Type structural	Condition d'existence	Coordinance
CsCl	$0.732 \leq r^+/r^- < 1$	8-8
NaCl	$0.414 \leq r^+/r^- \leq 0.732$	6-6

## 2.2. La stabilité structurale

L'étape le plus important dans un calcul ab-initio est la détermination des propriétés structurales afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, magnétiques, optiques, ...).

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir les paramètres de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$  (Bulk modulus) et sa dérivée  $B'$ . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

Nous avons trouvé que les binaires **TbX** ( $X = \mathbf{N}, \mathbf{O}, \mathbf{S}$  et  $\mathbf{Se}$ ) sont stables dans la phase ferromagnétique NaCl [18] pour tous ces composants et nous sommes d'accord avec les résultats théoriques trouvés tout cela donne une meilleure orientation dans l'étude des terres rares binaires Composés qui cristallisent dans la structure de type NaCl [19].

### 2.2.1. La stabilité magnétique

Avant de déterminer qu'elle structure la plus stable parmi les deux structures cubiques NaCl (B1) et CsCl (B2) possibles pour les binaires **TbX** (X=**N**, **O**, **S** et **Se**), il est nécessaire d'étudier et de prédire les configurations magnétiques favorables pour ces binaires.

Pour cela, nous avons étudiée la stabilité magnétique dans les deux phases B1 et B2 de nos matériaux dans les configurations magnétiques suivantes : paramagnétique et ferromagnétique afin de révéler la phase la plus stable.

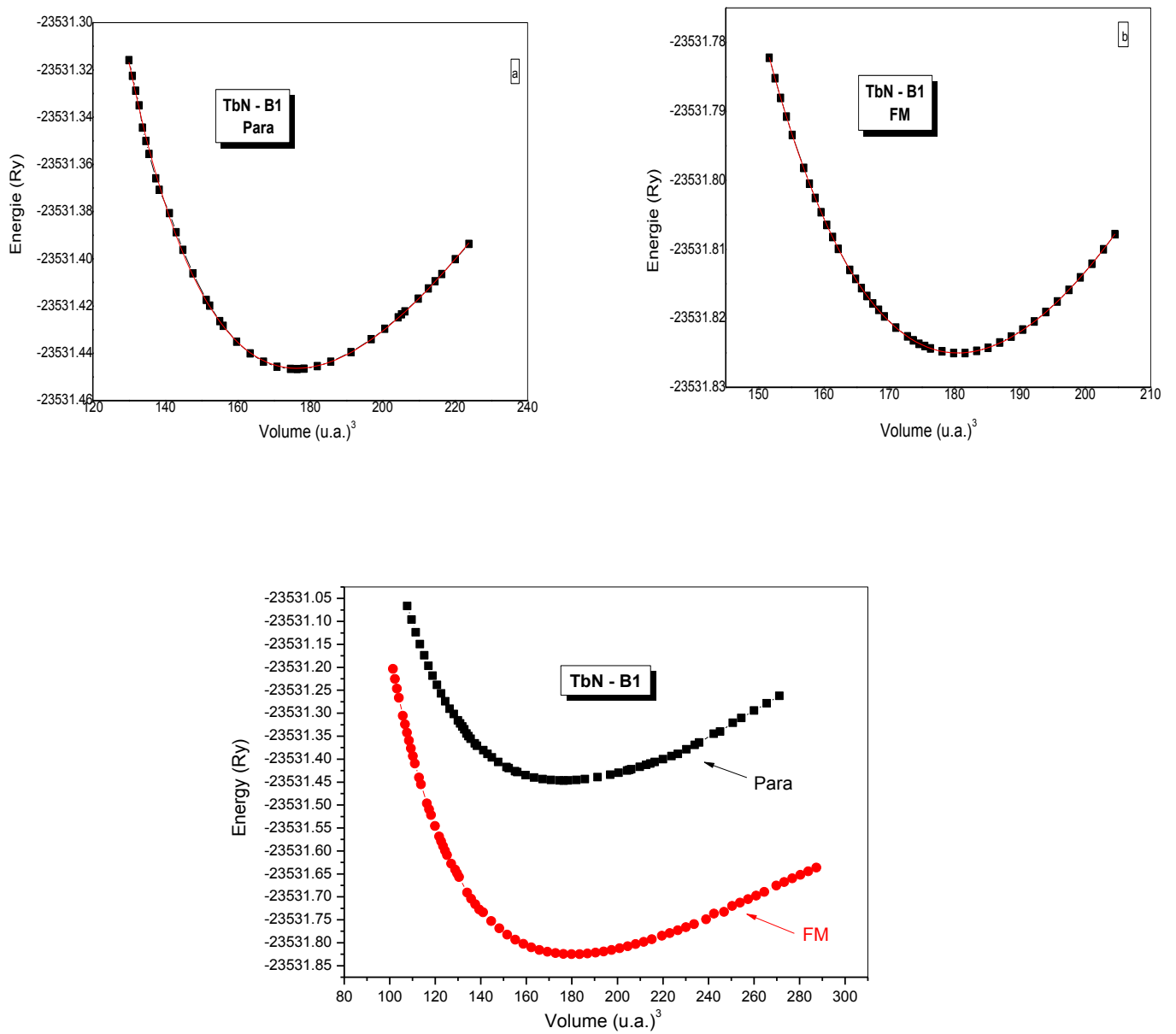
Rappelons que nos calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO avec l'approximation LDA pour la phase paramagnétique, LSDA pour la phase ferromagnétique.

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [20]:

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

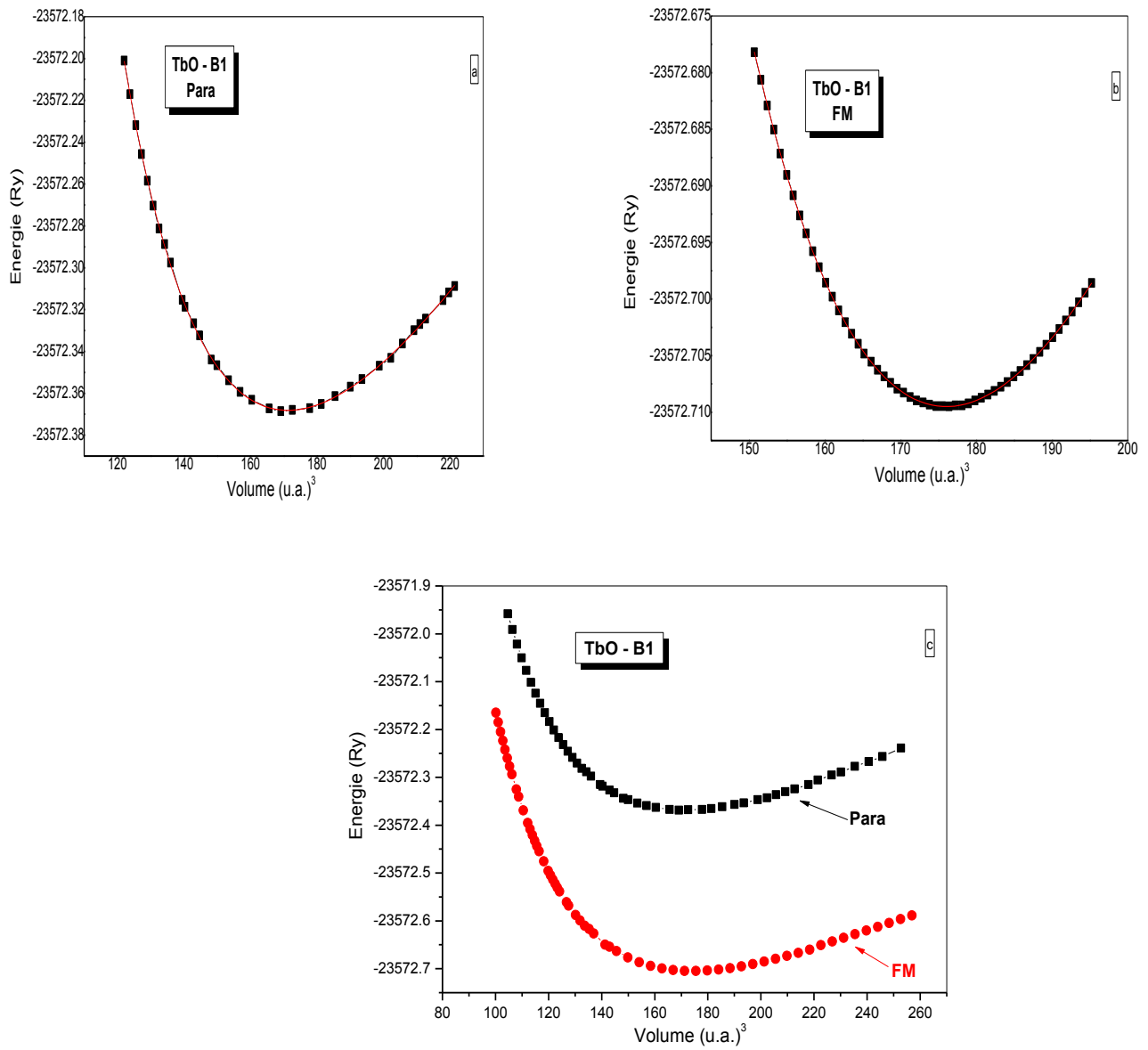
Où  $E_0$ ,  $B$  et  $V_0$  sont respectivement : l'énergie à l'équilibre, le module de compression et le volume à l'équilibre [21]. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe  $E(V)$  par la relation :

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



**Figure IV.3** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbN** :

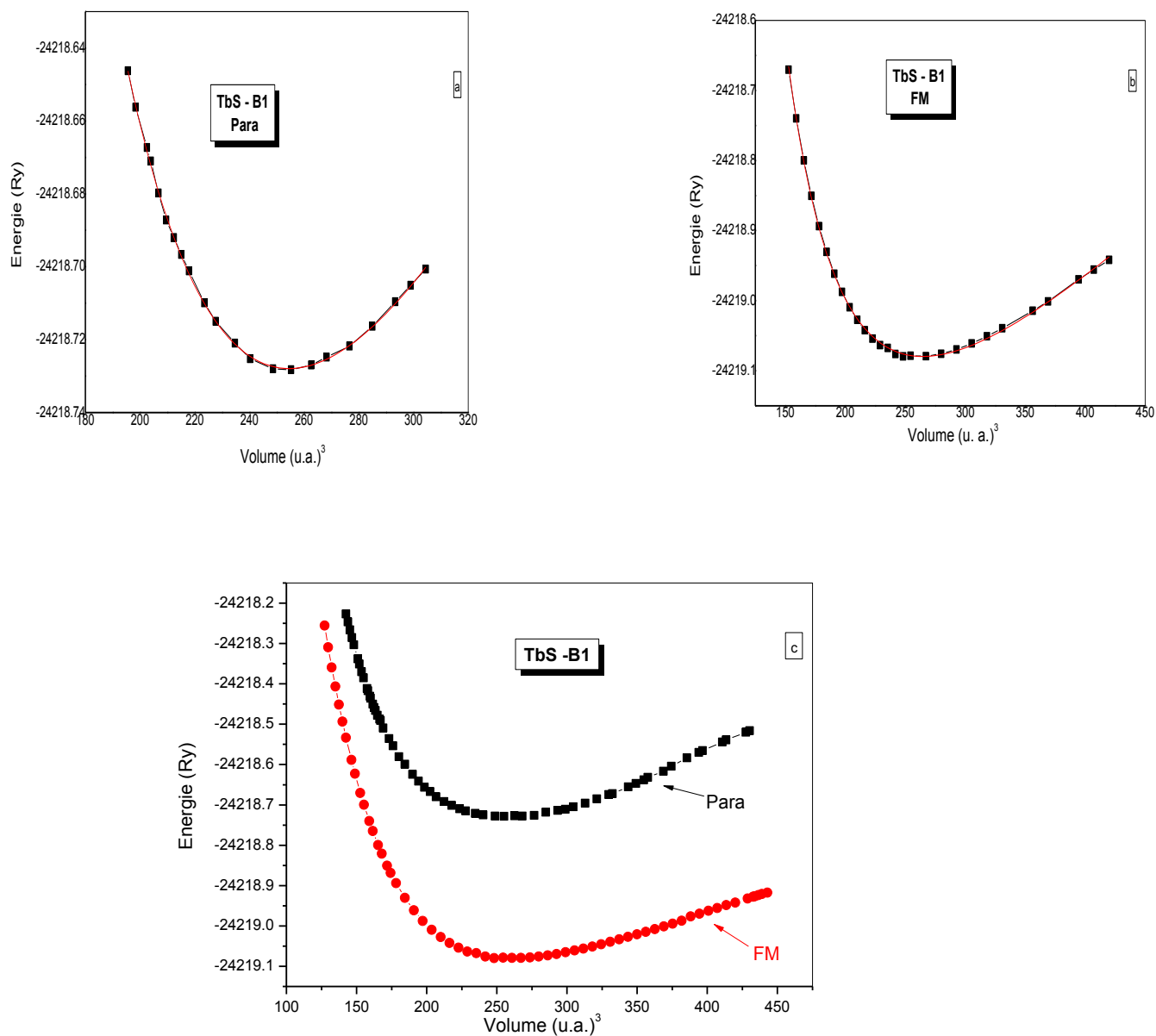
- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM



**Figure IV.4** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbO** :

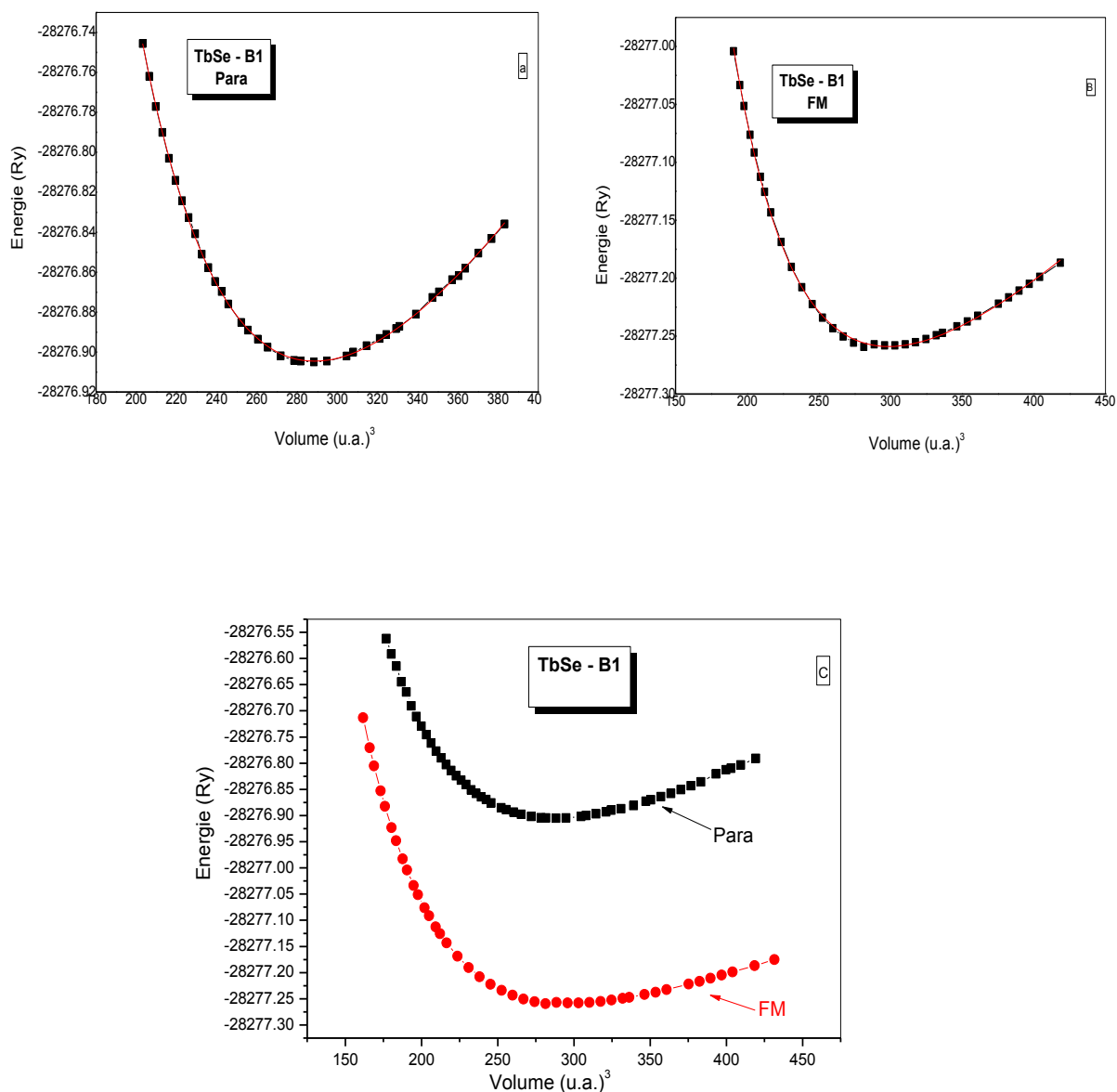
- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM





**Figure IV.5.** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbS** :

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM



**Figure IV.6** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbSe** :

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM

Nous avons constaté d'après les figures (IV.1) jusqu'à (IV.4) ci-dessus que les binaires **TbX** (X=**N**, **O**, **S** et **Se**) sont stables dans la phase B1 ferromagnétique [24].

**Tableau IV. 2 :** Paramètre de maille  $a_0$  en (Å), module de compression  $B$  en (Gpa) et la dérivé première du module de compression  $B'$  pour les matériaux **TbX**(X=**N, O, S** et **Se**) dans la phase NaCl-B1 à l'état paramagnétique et ferromagnétique par les approximations LDA et LSDA respectivement.

<i>Structure</i>	<i>Matériaux</i>	<i>Références</i>	$a_0(\text{Å})$	$B$ (Gpa)	$B'$ (Gpa)
Paramagnétique	TbN	Nos cal	4.71046	181.892	4.11
		Exp	4.92 <sup>a</sup> , 4.922 <sup>j</sup> , 4.933 <sup>k</sup>	176 <sup>l,h</sup>	-
		Théori	4.81 <sup>a</sup> , 5.05 <sup>b</sup> -	171.08 <sup>h</sup> 165.57 <sup>a</sup> , 150 <sup>b,h</sup> 241 <sup>d</sup> , 155.53 <sup>h</sup>	6.63 <sup>f</sup> , 4.67 <sup>a</sup> -
	TbO	Nos calc	4.66487	185.148	4.26682
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
	TbS	Nos calc	5.32334	111.888	3.9973
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
	TbSe	Nos calc	5.54449	101.676	3.95373
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
Ferromagnétique	TbN	Nos cal	4.74456	198.172	4.43676
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
	TbO	Nos calc	3.6016	179.228	4.46492
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
	TbS	Nos calc	5.38614	101.528	4.3279
		Exp	-	-	-
		Théori	5.516 <sup>c</sup>	-	-
	TbSe	Nos calc	5.60877	86.728	4.16201
		Exp	-	-	-
		Théori	5.741 <sup>c</sup>	-	-

$a$  : [25],  $b$  : [16],  $c$  : [32],  $d$  : [12],  $f$  : [29],  $j$  : [31],  $k$  : [20],  $l$  : [22],  $h$  : [40]

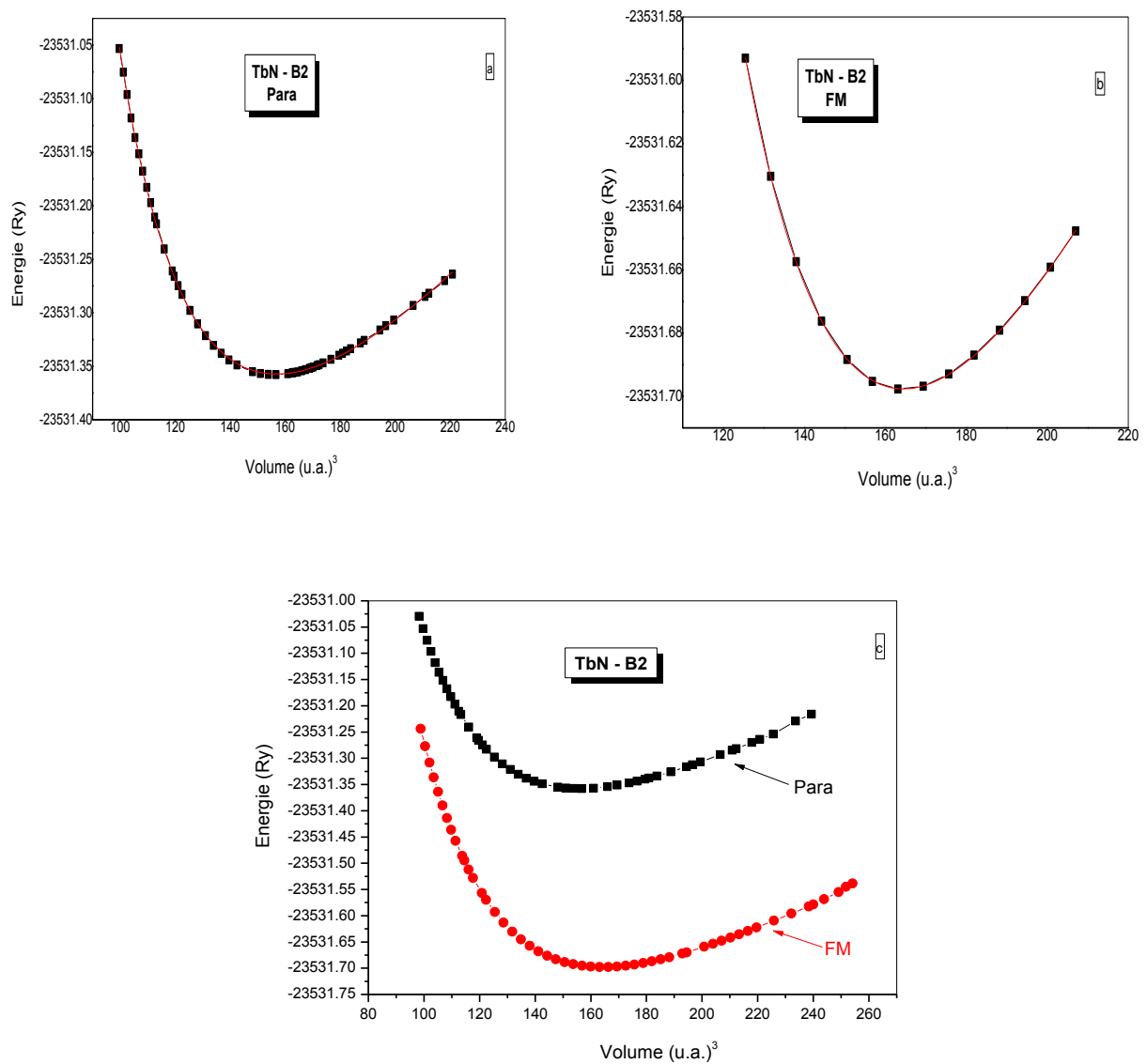
Les résultats obtenus concernant le paramètre de maille à l'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  sont récapitulés dans le tableau (IV.2). Ces résultats sont systématiquement comparés aux résultats expérimentaux et théoriques disponibles [22-23]. Cette sous-estimation est généralement attribuée à LSDA.

Les courbes illustrant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les quatre binaires **TbX** ( $X = \mathbf{N}, \mathbf{O}, \mathbf{S}$  et **Se**) pour la phase B1 avec et sans SP (spin polarisé) sont représentées par les figures (IV. 1) à (IV.4).

On peut voir clairement que la structure B1 avec le spin est la plus énergétique et la plus stable à une pression nulle.

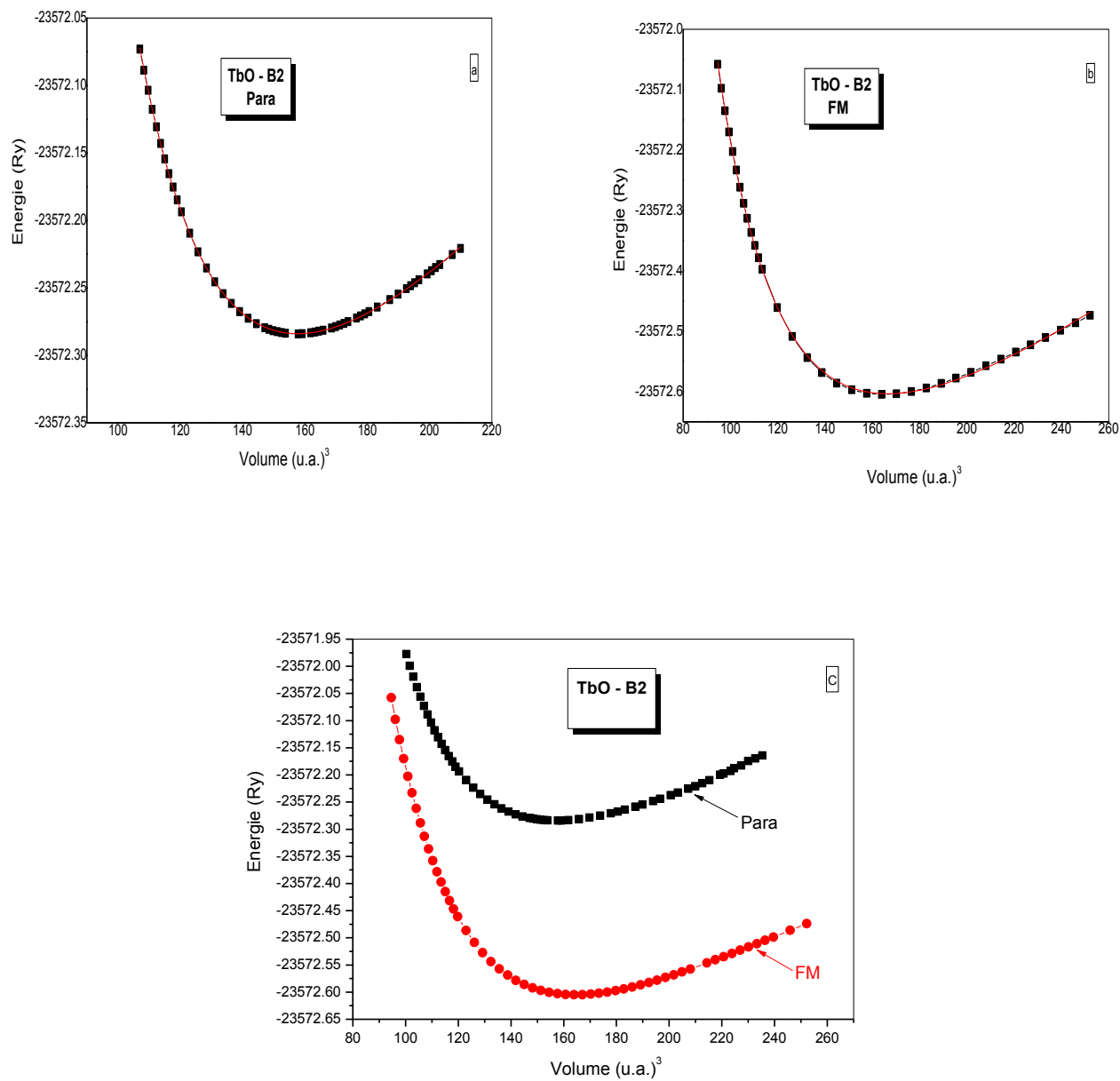
- ✓ Le paramètre de maille  $a_0$  pour la structure B1 pour **TbN**, **TbO**, **TbS** et **TbSe** est noté respectivement 4.71046, 4.66487, 5.32334 et 5.54449 Å. Ainsi, nous constatant que les valeurs de la constante de réseau pour la structure B1 avec et sans spin sont en bon accord avec le modèle expérimental [24].
- ✓ Les valeurs de  $B$  pour la structure B1 pour **TbN**, **TbO**, **TbS** et **TbSe** son spin sont 181.892, 185.14, 111.888 et 101.676 Gpa, respectivement et avec spin les valeurs sont 198.172, 187.072, 101.528 et 86.728 Gpa, respectivement.
- ✓ La même chose pour  $B'$  pour la structure B1 pour **TbN**, **TbO**, **TbS** et **TbSe** compose sans SP a été présentée dans (Tableau IV.2), ses valeurs sont respectivement 4.11874, 4.26682, 3.9973 et 3.95373 Gpa. Les valeurs de  $B'$  pour les structures B1 avec SP sont respectivement 4,43676, 4,7328, 4,3279 et 4,1620 Gpa.

Dans le tableau (IV.2) pour la structure B1 :  $a_0$  diminue dans cet ordre  $\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N} \rightarrow \mathbf{S} \rightarrow \mathbf{Se}$  et  $B$  avec  $B'$  diminue: **TbSe** < **TbS** < **TbN** < **TbO**.



**Figure IV.7 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbN** pour la phase B2 :

- a)** dans la phase paramagnétique avec LDA
- b)** dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c)** Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM



**Figure IV.8 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbO** pour la phase B2 :

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM

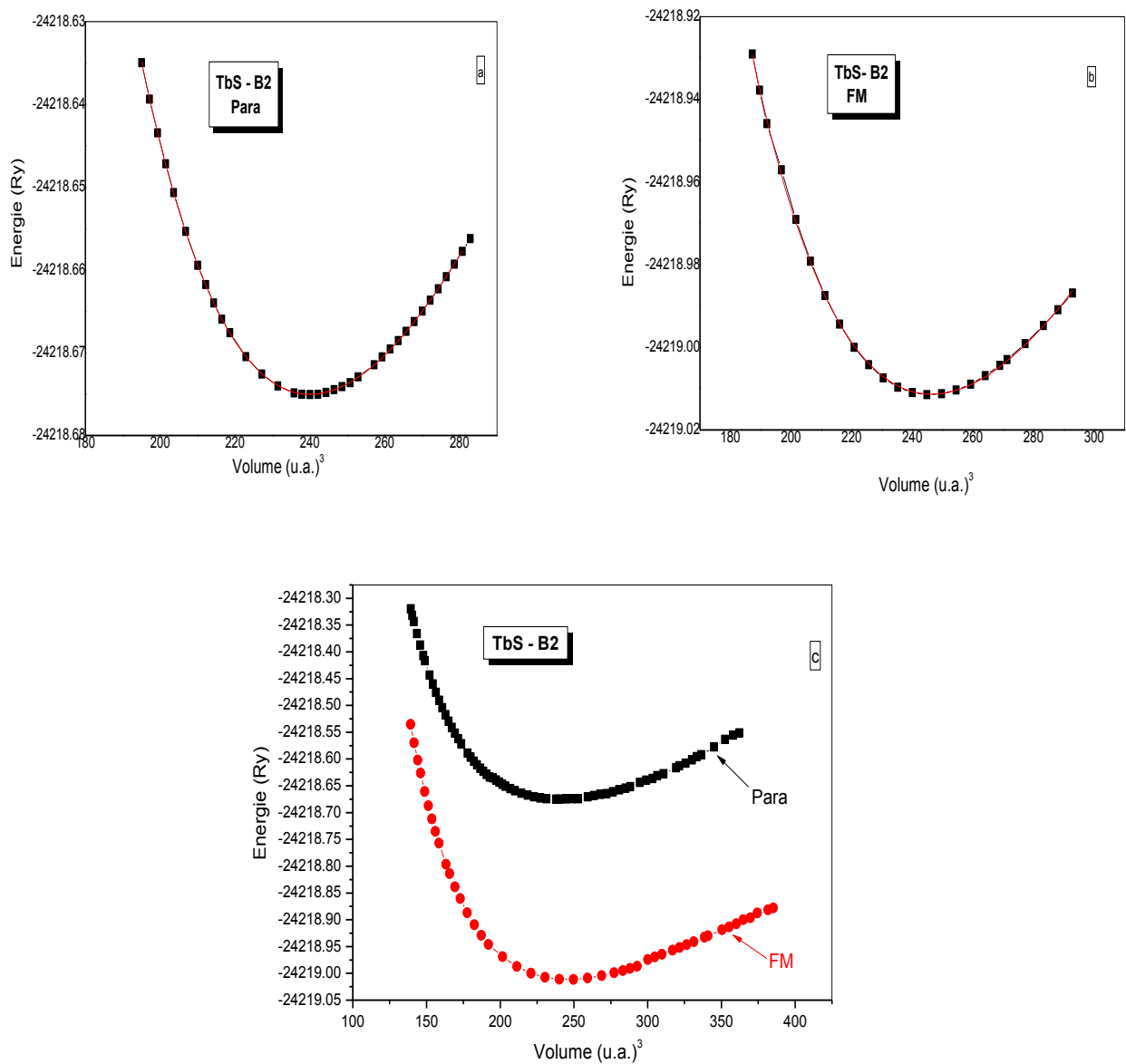
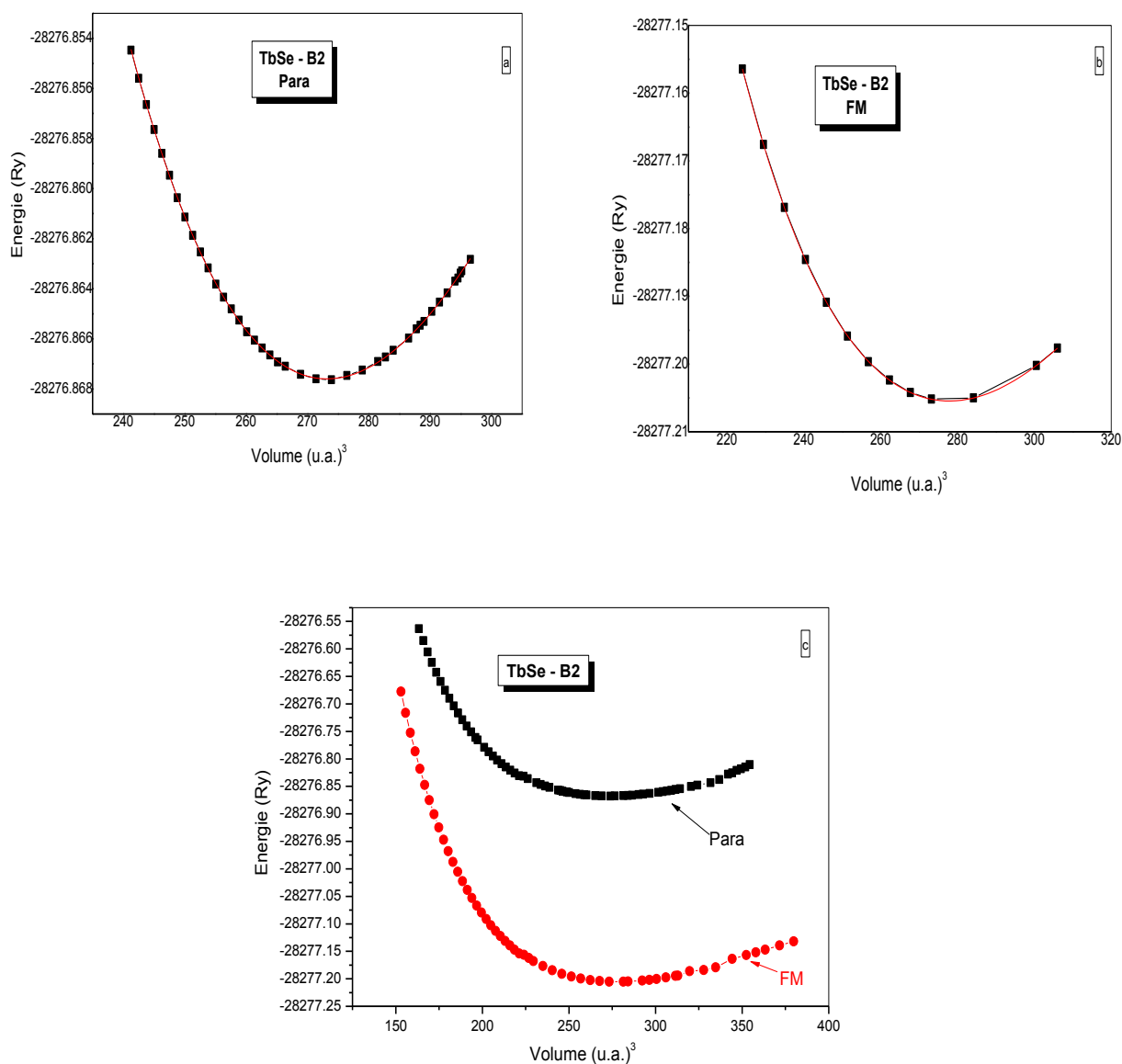


Figure IV.9 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbS** pour la phase B2:

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM



**Figure IV.10 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbSe** pour la phase B2

- a) dans la phase paramagnétique avec LDA
- b) dans la phase ferromagnétique avec LSDA
- c) Comparaison entre les deux phases magnétiques Para et FM

Nous avons constaté d'après les figures (IV.7) jusqu'à (IV.10) ci-dessus que les binaires **TbX** (X=**N**, **O**, **S** et **Se**) sont stables dans la phase B2 ferromagnétique



**Tableau IV. 3:** Paramètre de maille  $a_0$  (en Å), module de compression  $B$  (en Gpa) et la dérivé première du module de compression  $B'$  pour les matériaux **TbX** (X=**N**, **O**, **S** et **Se**) dans la phase CsCl-B2 à l'état paramagnétique et ferromagnétique par les approximations LDA et LSDA respectivement.

Structure	Matériaux	Références	$a_0$ (Å)	$B$ (Gpa)	$B'$ (Gpa)
Paramagnétique <sup>(a)</sup>	TbN	Nos cal	3.59573	188.108	4.11934
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
	TbO	Nos calc	3.6016	179.228	4.46492
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
	TbS	Nos calc	4.1436	96.792	4.18879
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
	TbSe	Nos calc	4.3263	82.732	4.4456
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
Ferromagnétique <sup>(b)</sup>	TbN	Nos cal	3.65309	200.54	4.39434
		Exp	-	-	-
		Théori	2.93 <sup>a</sup>	161.42 <sup>a</sup>	4.65 <sup>a</sup>
	TbO	Nos calc	3.6458	176.12	4.31051
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
	TbS	Nos calc	4.17995	109.964	3.65051
		Exp	-	-	-
		Théori	-	-	-
	TbSe	Nos calc	4.3502	92.796	4.46186
		Exp	-	-	-
		Théori	5.711 <sup>i</sup>	-	-

$a$  : [25],  $i$ : [9]

Dans le tableau (IV.3) pour la structure **B2**:  $a_0$  diminue dans cet ordre **N**  $\rightarrow$  **O**  $\rightarrow$  **S**  $\rightarrow$  **Se** et  $B$  avec  $B'$  diminuée: **TbSe** < **TbS** < **TbO** < **TbN**.

- ✓ Le paramètre de maille  $a_0$  pour la structure B2 pour **TbN**, **TbO**, **TbS** et **TbSe** composants son spin son présentée dans le tableau (IV.3), ces valeurs sont 3.59573, 3.6016, 4.1436 et 4.3263 Å respectivement et avec spin les valeurs sont 3.65309, 3.6458, 4.17995 et 4.3502 Å.
- ✓ Les valeurs de  $B$  pour la structure B2 pour **TbN**, **TbO**, **TbS** et **TbSe** son spin sont 188.108, 179.228, 96.792 et 82.732 Gpa, respectivement et avec spin les valeurs sont 200.54, 176.12, 109.964 et 92.796 Gpa.
- ✓ La même chose pour  $B'$  pour la structure B2 pour **TbN**, **TbO**, **TbS** et **TbSe** composants son spin son présentée dans le tableau (IV.3), ces valeurs sont 4.11934, 4.46492, 4.18879 et 4.4456 respectivement. Les valeurs de  $B'$  pour la structure B1 avec spin sont 4.39434, 4.31051, 3.65051 et 4.46186 Gpa, respectivement.

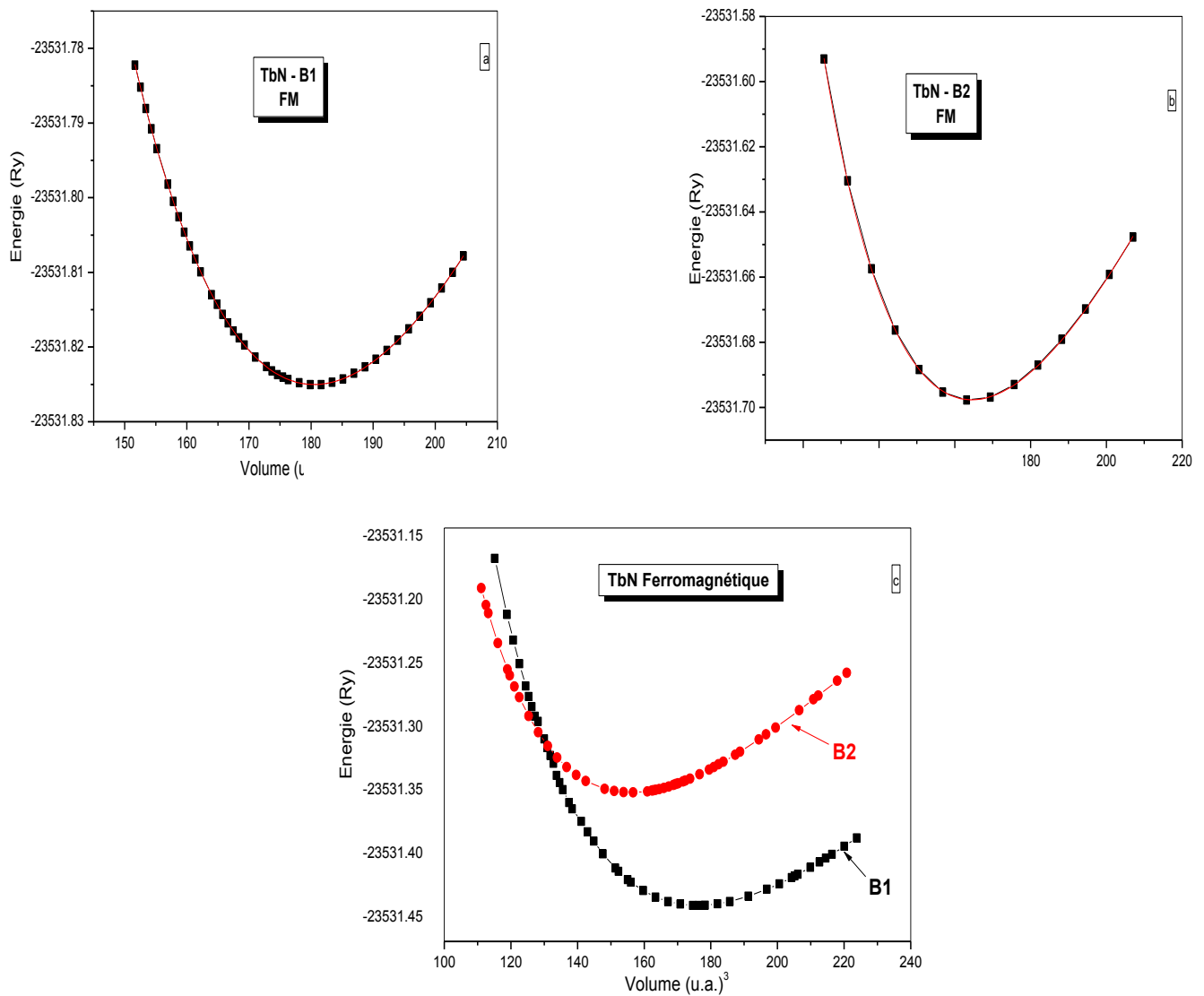
Les tableaux (IV.2) et (IV.3) résumant les valeurs du paramètre de maille, du module de compression et de la dérivée première du module de compression des deux phases étudiées (NaCl et CsCl). Nos résultats sont en bon accord avec les données disponibles pour la phase NaCl pour tous les composés étudiés.

### 2.2.2. Recherche de la stabilité structurale

Dans le début de cette étude, la recherche des propriétés structurales des binaires **TbX** ( $X=N$ , **O**, **S** et **Se**) est essentielle pour déterminer à l'équilibre les paramètres structuraux de ces matériaux du point de vue microscopique, à savoir les paramètres de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et de sa dérivée  $B'$ . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. La détermination de ces paramètres nous permet d'accéder par la suite aux autres propriétés électroniques, magnétique et optiques.

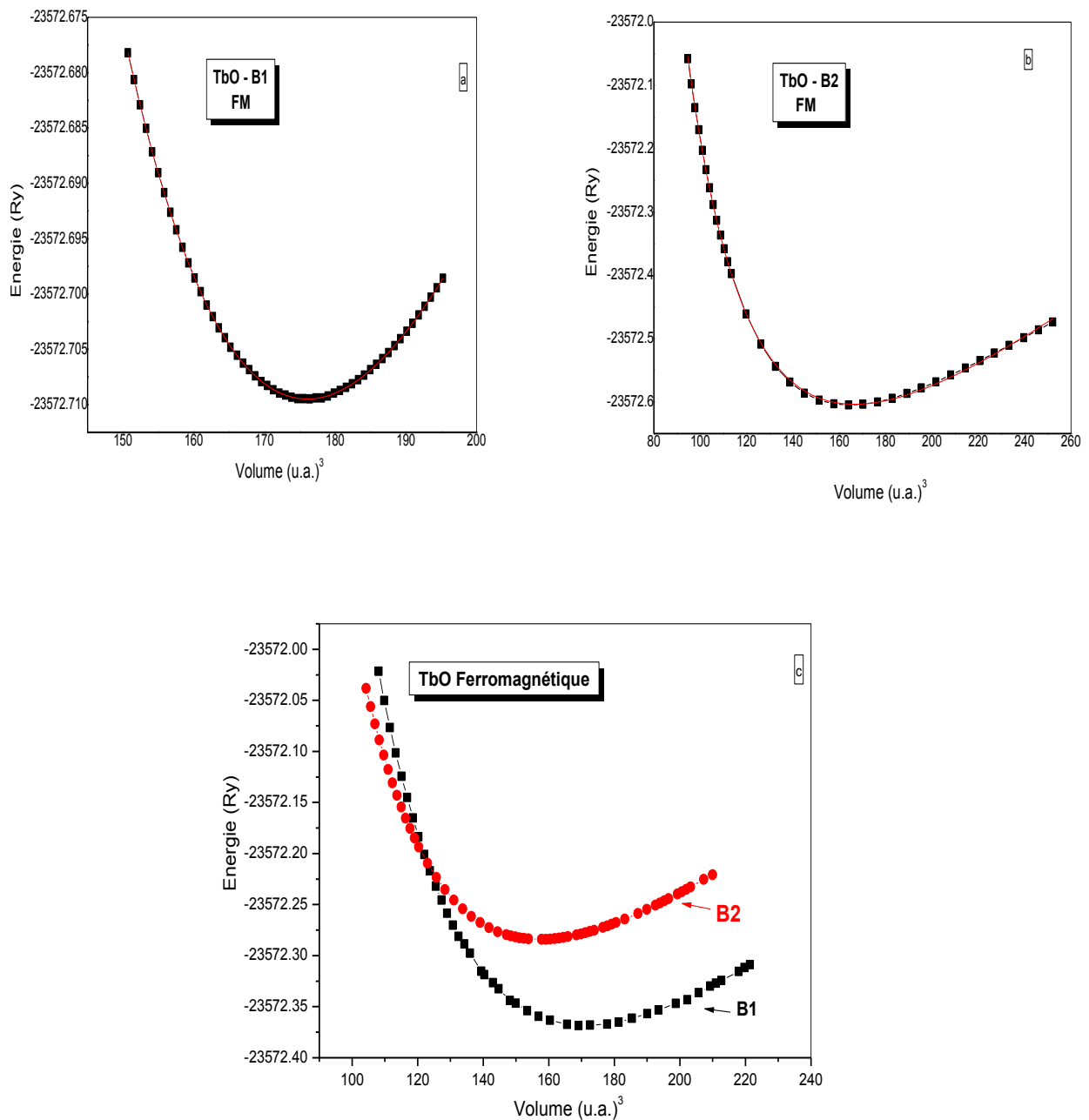
Nous allons rechercher la phase structurale la plus stable parmi les deux phases cubiques NaCl-B1 et CsCl-B2 dans l'état ferromagnétique.

Les figures (IV.11) jusqu'à (IV.14) présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les quatre binaires **TbX** ( $X=N$ , **O**, **S** et **Se**) dans les deux phases NaCl(B1) et CsCl(B2) dans la configuration ferromagnétique.



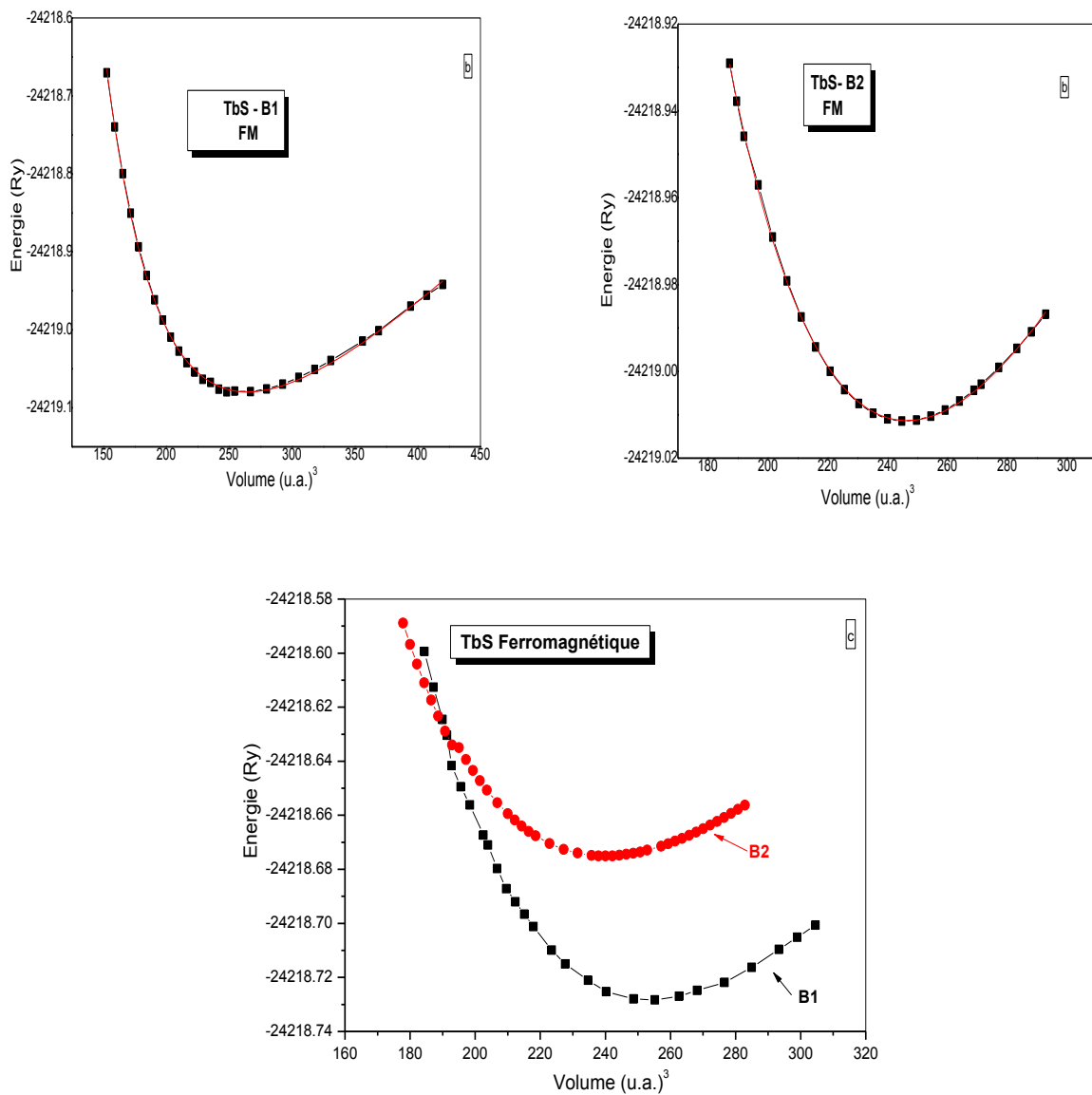
**Figure IV.11:** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbN**, ferromagnétique par la méthode LSDA :

- a)** dans la phase NaCl-B1
- b)** dans la phase CsCl-B2
- c)** Comparaison entre les deux phases cubiques B1 et B2



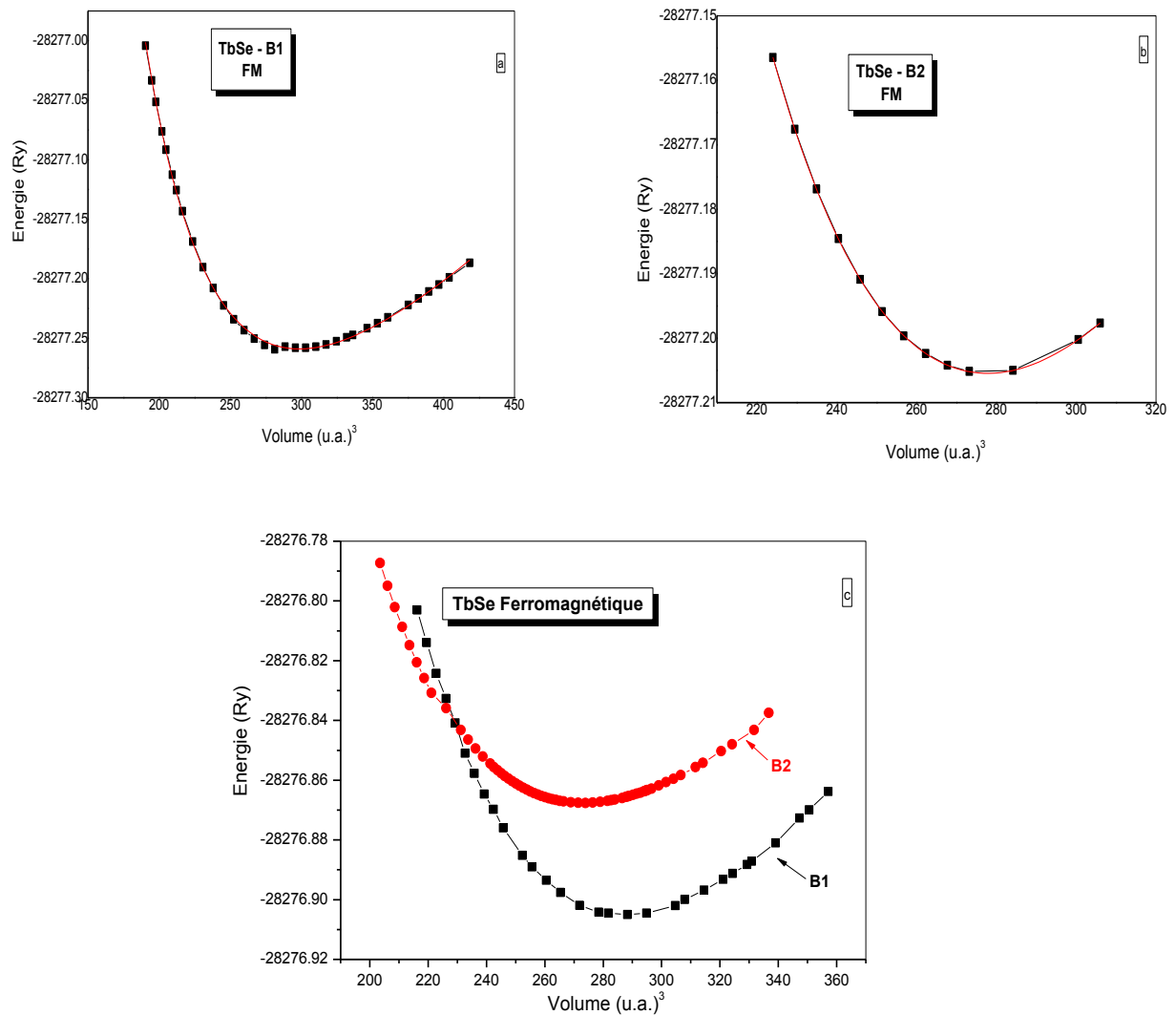
**Figure IV.12** La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbO**, ferromagnétique par la méthode LSDA :

- a) dans la phase NaCl-B1
- b) dans la phase CsCl-B2
- c) Comparaison entre les deux phases cubiques B1 et B2



**Figure IV.13** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbS**, ferromagnétique par la méthode LSDA :

- a) dans la phase NaCl-B1
- b) dans la phase CsCl-B2
- c) Comparaison entre les deux phases cubiques B1 et B2



**Figure IV.14** : La variation de l'énergie totale en fonction du volume de **TbSe**, ferromagnétique par la méthode LSDA :

- a) dans la phase NaCl-B1
- b) dans la phase CsCl-B2
- c) Comparaison entre les deux phases cubiques B1 et B2

La stabilité magnétique et les propriétés structurales du matériau **TbX** ( $X = \mathbf{N, O, S}$  et **Se**) avec ces deux phases NaCl et CsCl sont décrites dans cette section. Nous avons vérifié la stabilité magnétique en étudiant les phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) par l'ajustement à l'équation d'état de Murnagan (EOS) de l'énergie totale par rapport au volume [25].

D'après les figures ci-dessus figure (IV.9) jusqu'à (IV. 12) nous constatons que pour nos matériaux la phase NaCl-B1 est la plus stable à la pression zéro (à l'équilibre) et l'ordre des énergies prédites par la méthode FP-LMTO est  $E_{B2} < E_{B1}$ , qui tendre à consolider des études théoriques [26-27] et expérimentales [28].

D'autre part, les propriétés de l'état fondamental tel que le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité et sa dérivée première par rapport à la pression sont résumés et comparés dans le tableau (IV.4).

**Tableau IV.4** : Paramètre de maille  $a_0$  en (Å), module de compression  $B$  en (Gpa) et la dérivé première du module de compression  $B'$  pour les matériaux **TbX** ( $X=\mathbf{N, O, S}$  et **Se**) dans les deux phases cubiques NaCl-B1 et CsCl-B2 dans l'état ferromagnétique par l'approximation LSDA.

<i>Structure</i>	<i>Matériaux</i>	<i>Références</i>	$a_0(\text{Å})$	$B$ (Gpa)	$B'$ (Gpa)
<b>Phase cubique NaCl-B1</b>	<b>TbN</b>	4.74456	198.172	4.43676	
	<b>TbO</b>	4.70782	187.072	4.73283	
	<b>TbS</b>	5.38614	101.528	4.3279	
	<b>TbSe</b>	5.60877	86.728	4.16201	
<b>Phase cubique CsCl-B2</b>	<b>TbN</b>	3.65309	200.54	4.39434	
	<b>TbO</b>	3.6458	176.12	4.31051	
	<b>TbS</b>	4.17995	109.964	3.65051	
	<b>TbSe</b>	4.3502	92.796	4.46186	

### 3. Les propriétés électroniques :

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution des charges...etc.

La connaissance des propriétés de l'état fondamental et de la nature des états électroniques dans la formation de bandes dans différentes phases nous permettent de comprendre le rôle des électrons  $f$ .

#### 3.1. Structure de bandes d'énergie :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites.

La bande de conduction est constituée par un mélange d'états  $s$ ,  $p$  et  $d$  de tous les éléments avec des contributions différentes pour les quatre matériaux. On note ici que le seul changement pour les résultats calculés avec **LDA** est la position énergétique de l'orbital  $d$  des atomes qui constituent ces matériaux ce qui donne des valeurs de gap plus proche à celles de l'expérience.

Les bandes d'énergies de nos matériaux sont déterminées le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin. Rappelons que la première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées CFC forme d'un octaèdre tronqué par les six faces d'un cube comme cela est illustré sur la figure (IV.15).

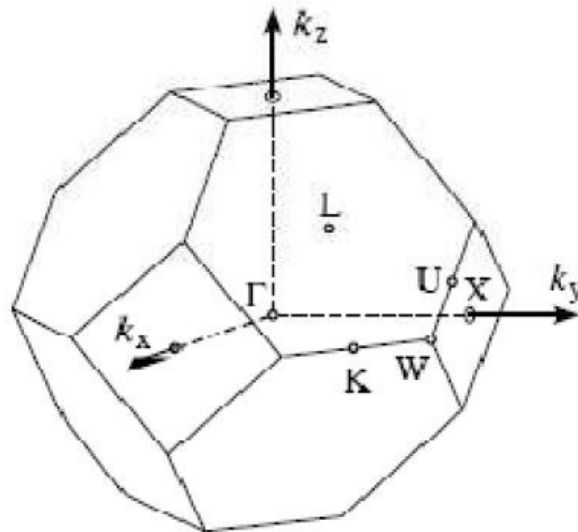
Elle présente un centre de symétrie à l'origine qui est noté  $\Gamma$  et des axes de symétrie :

- Les axes  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  à symétrie d'ordre 4 ( $\Delta$ ).
- Les axes  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  à symétrie d'ordre 6 ( $\Lambda$ ).
- Les axes  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  à symétrie d'ordre 2 ( $\Sigma$ ).



Les points d'intersection de chacun de ces axes avec les frontières essentielles dans la théorie des bandes. On les note généralement la zone de Brillouin jouent un rôle de la manière suivante :

- Le point X de coordonnées  $(\pi/a, 0, 0)$  sur les axes  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ .
- Le point L de coordonnées  $(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$  sur les axes  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ .
- Le point K de coordonnées  $(3\pi/2a, 3\pi/2a, 0)$  sur les axes  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ .

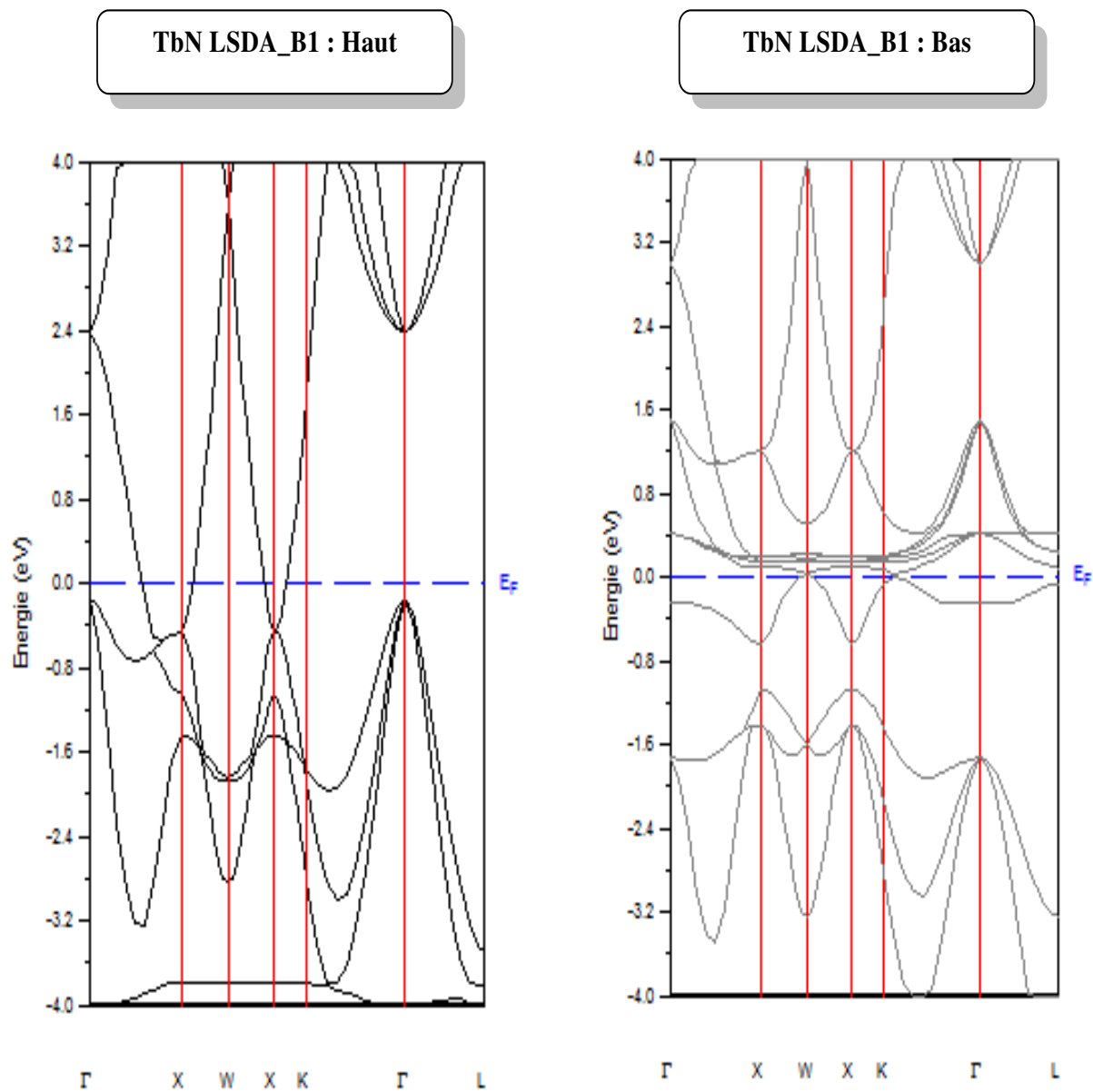


**Figure IV.15:** Première zone de Brillouin d'un réseau cubique à faces centrées (CFC)

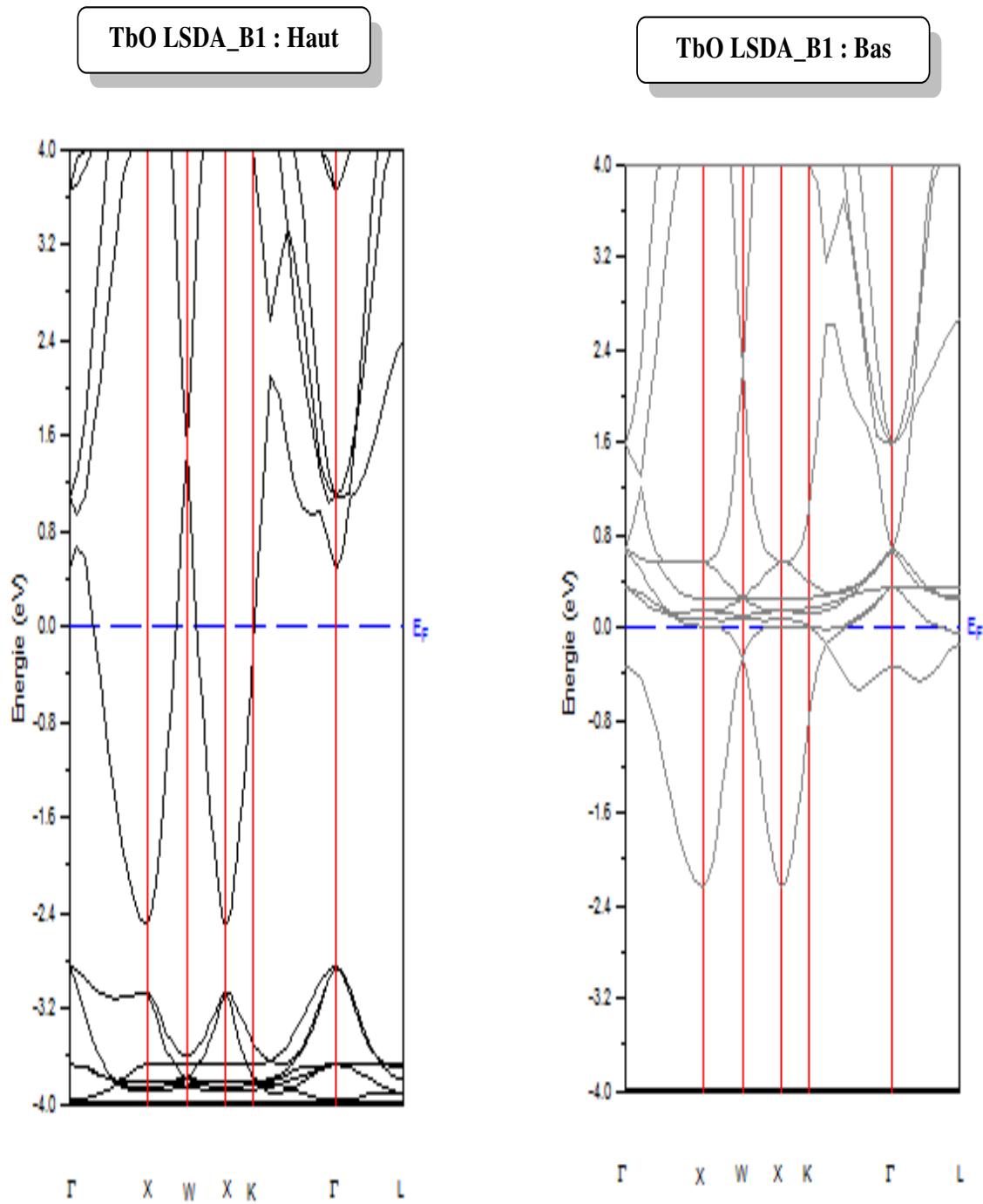
La structure de bandes est calculée pour les différents matériaux **TbX** dans la phase NaCl-B1 selon cinq axes de haute symétrie incluant les points  $W$ ,  $L$ ,  $\Gamma$ ,  $X$  et  $K$  dans la première zone de Brillouin.

Les structures de bandes polarisées par spin calculées pour **TbX** à la constante de réseau d'équilibre le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont représentées sur les figures (IV.16) jusqu'à (IV.19). Ces spectres sont calculés pour spin-up et spin-down dans le LSDA; Comme on peut le voir, les états de bande de conduction et de bande de valence se superposent et ils n'ont pas d'intervalle d'énergie interdit au niveau de Fermi à la fois en spin up et en spin down.

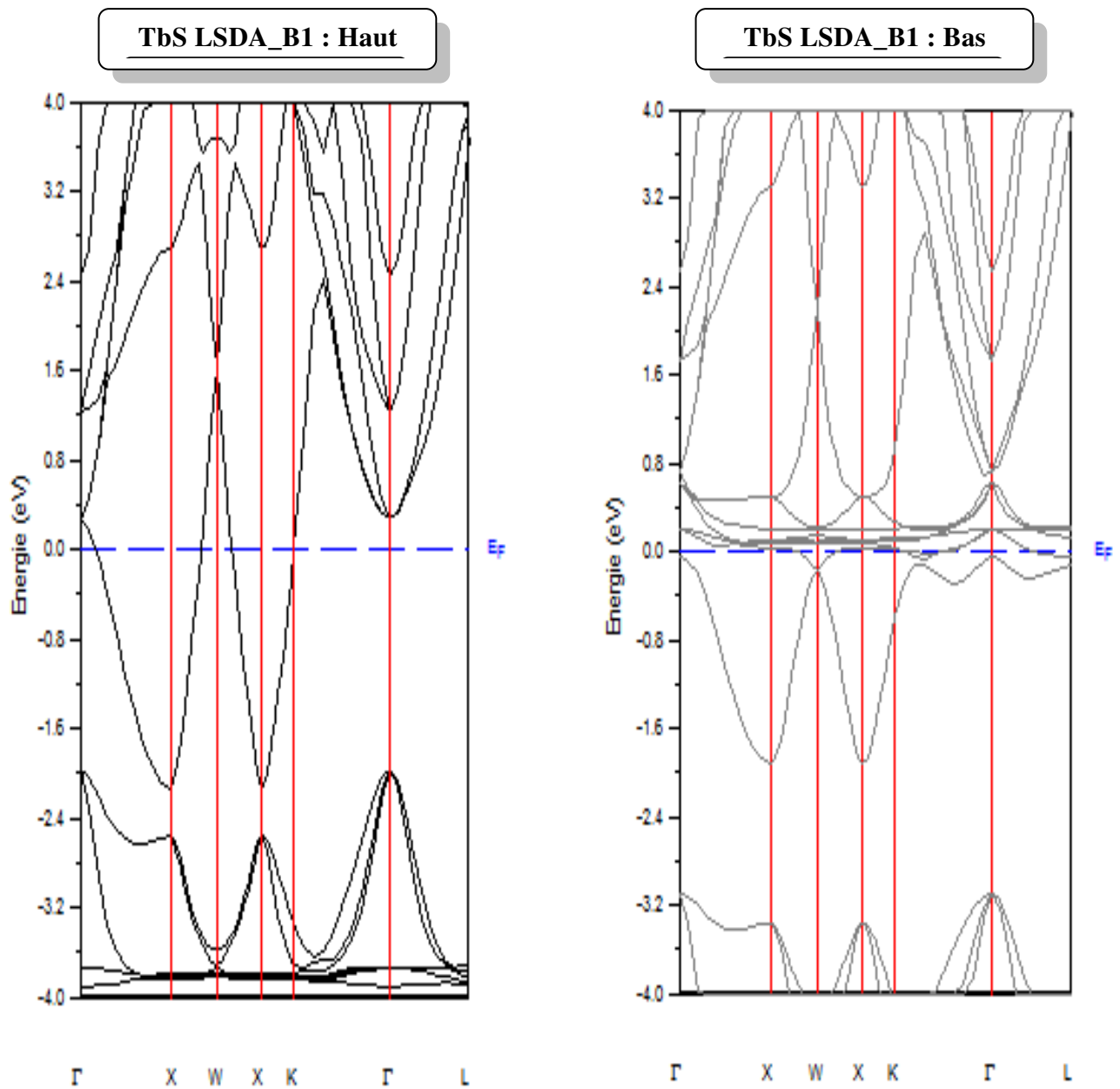
Les bandes peuvent être considérées comme la collecte des niveaux d'énergie individuels des électrons entourant chaque atome. Les fonctions d'onde des électrons individuels se chevauchent cependant avec celles des électrons confinés aux atomes voisins.



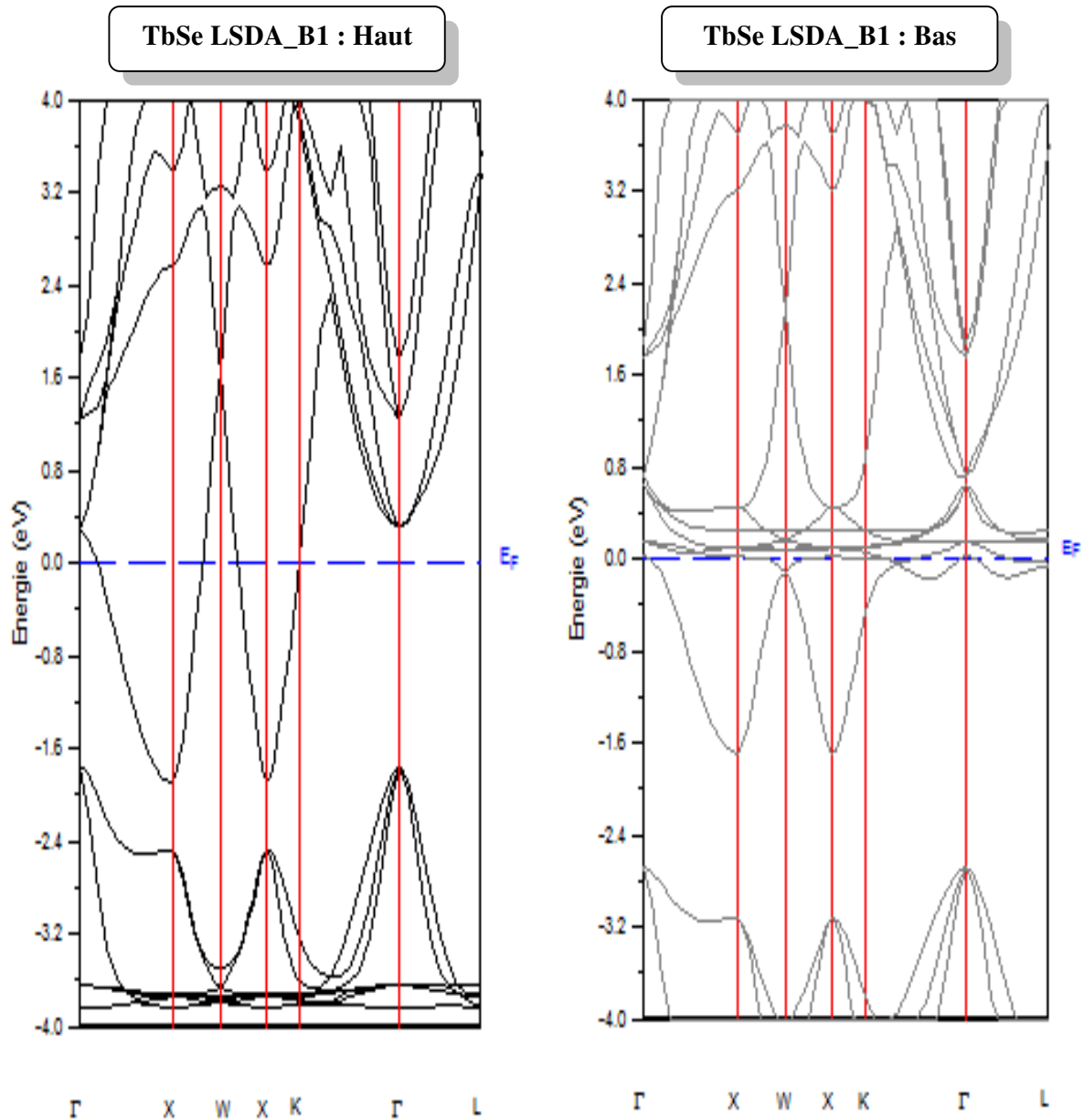
**Figure IV.16:** La structure de bandes spin Haut (coté gauche) et spin Bas (coté droit) de **TbN** ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de symétrie avec l'approximation LSDA



**Figure IV.17:** La structure de bandes spin Haut (coté gauche) et spin Bas (coté droit) de **TbO** ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de symétrie avec l'approximation LSDA



**Figure IV.18:** La structure de bandes spin Haut (coté gauche) et spin Bas (coté droit) de **TbS** ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 calculée pour une direction de symétrie avec l'approximation LSDA



**Figure IV.19:** La structure de bandes spin Haut (coté gauche) et spin Bas (coté droit) de **TbSe** ferromagnétique dans la phase **NaCl-B1** calculée pour une direction de symétrie avec l'approximation **LSDA**

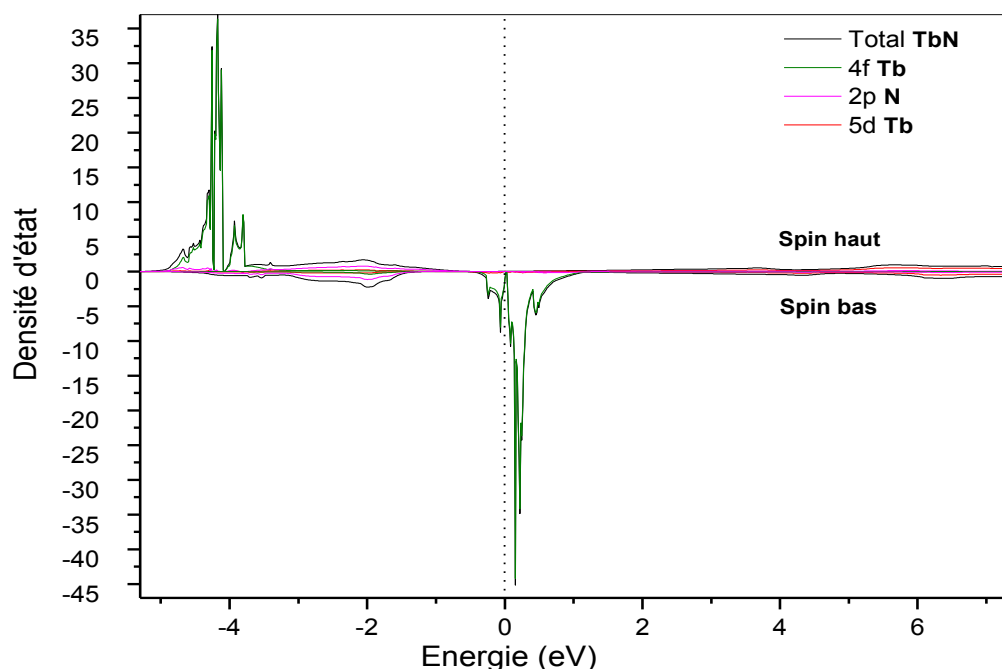
L'énergie est tracée en fonction du nombre d'onde,  $k$ , le long des directions cristallographiques principales dans le cristal, puisque le diagramme de bande dépend de la direction dans le cristal. La plage d'énergie tracée est de -10eV et 10eV, le niveau de Fermi

est mis à zéro dans les deux cas. Figures IV. ((16) à (19)) montrent la structure de la bande de spin haut et en bas de la **TbX** pseudo-cubique (X = **N**, **O**, **S** et **Se**) le long des axes de haute symétrie de la zone de Brillouin pour la distribution B1.

### 3.2. Densité d'états (DOS)

La densité d'états (**DOS**) d'un système décrit le nombre d'états à chaque niveau d'énergie disponible, comme illustré sur les figures IV. ((20) à (23)). Nous avons illustré les densités d'états des composants **TbN**, **TbO**, **TbS** et **TbSe**, respectivement dans la structure cubique B1. Le niveau de Fermi est situé à une énergie égale à zéro, le caractère métallique est observé dans la phase NaCl pour tous les composés.

Nos calculs pour le DOS total de **TbN** donnent la structure principale à -5.3eV et 7.4eV au-dessus du niveau de Fermi. La plage d'énergie tracée pour **TbO** est de -6.5eV et 7.1eV, pour **TbS** est de -6.2eV et 6.8eV et pour **TbSe** de -6.1eV à 6.4eV au-dessus du niveau de Fermis.



**Figure IV.20** : Densités d'états Totales et partielles du spin haut et spin bas pour **TbN** dans la phase NaCl.

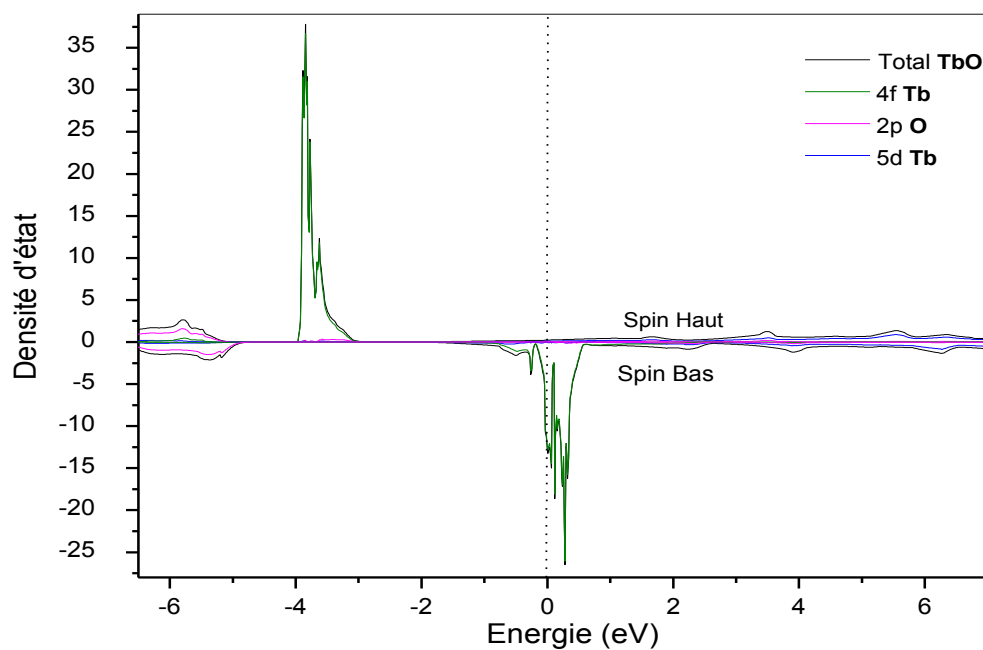


Figure IV. 21 : Densités d'états Totales et partielles du spin haut et spin bas pour **TbO** dans la phase NaCl.

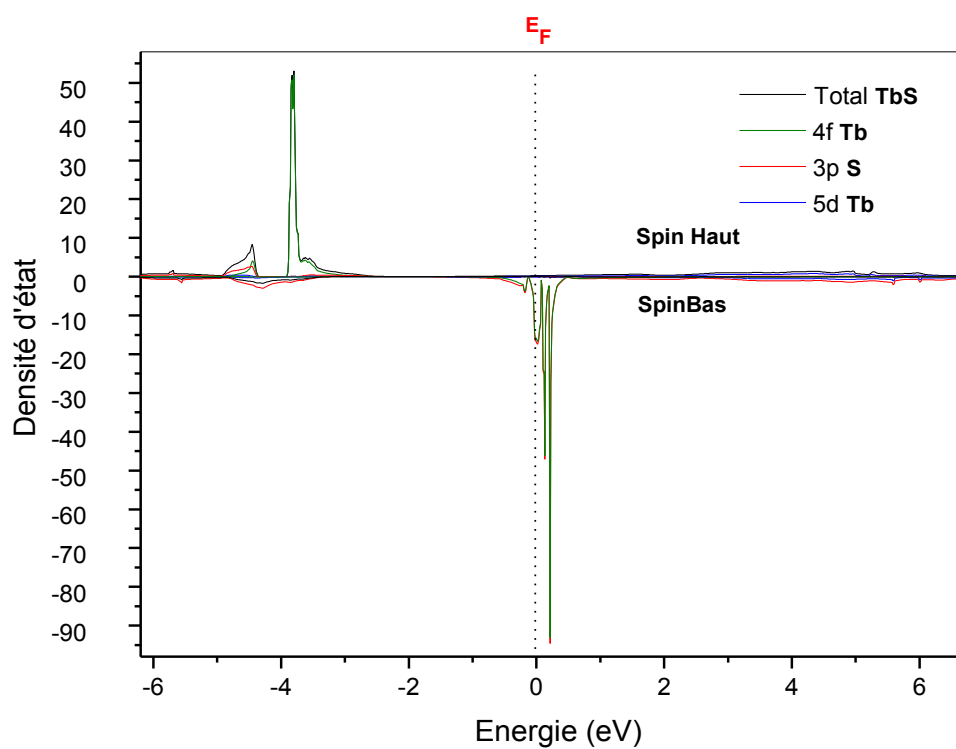
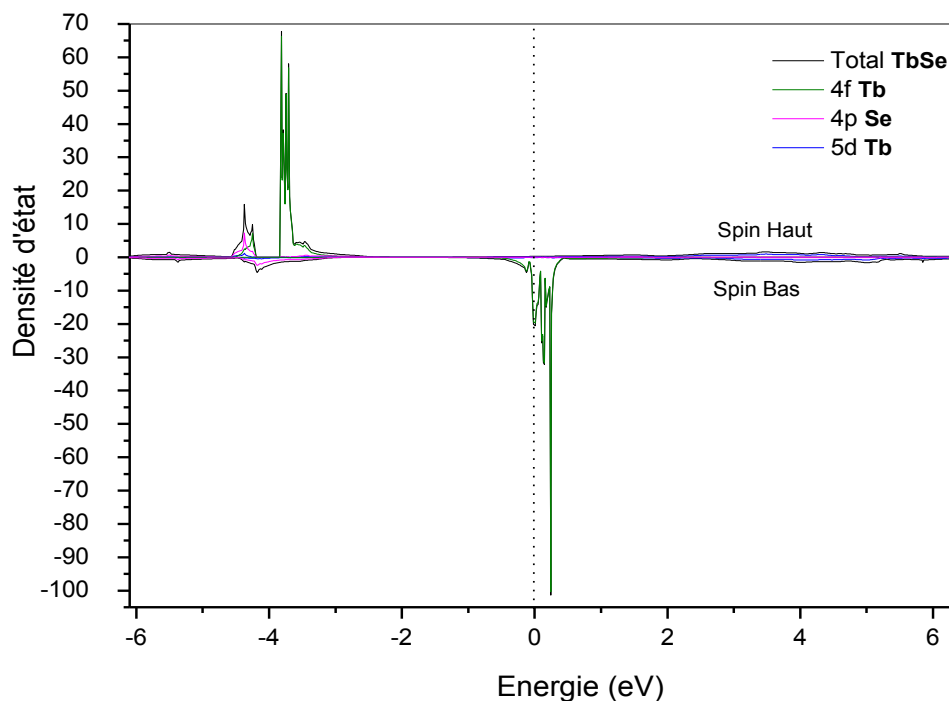


Figure IV. 22 : Densités d'états Totales et partielles du spin haut et spin bas pour **TbS** dans la phase NaCl.



**Figure IV. 23 :** Densités d'états Totales et partielles du spin haut et spin bas pour **TbSe** dans la phase NaCl.

Pour les électrons de spin majoritaire (haut) de **TbN**, les états  $4f$  de Tb contribuent fortement à la densité d'états (Un pic intense) dans la gamme d'énergie comprise entre  $[-4.8, -3.47]$  eV. Alors que pour les électrons de spin minoritaire (bas),  $4f$  contribue fortement dans la gamme  $[-0.4, 1.09]$  eV.

La faible contribution des états  $5d$  du Tb est visible dans la fenêtre énergétique  $[-3.54, -1.49]$  eV pour les deux populations de spin, dans cette même région, les bandes  $5d$  du Tb montrent leurs présences mais avec une très faible contribution.

A remarquer aussi, une faible contribution pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire pour l'atome N des états  $2p$   $[-3.49, -1.44]$  et états  $2p$   $[-4.24, -1.47]$ . Des faibles états hybridés observés dans  $5d$  de Tb avec  $2p$  de N dans la gamme  $[-3.61, -1.14]$  mais



d'autres états hybridés importants aussi observés pour le spin majoritaire et minoritaires :  $4f$  de Tb avec  $2p$  de N autour de  $E_F$  responsables sur le comportement métallique ainsi sur les propriétés du transport de **TbN**.

#### 4. Propriété magnétique

Les composés binaires **TbX** ( $X=N, O, S$  et **Se**) ont une large gamme de comportements, à partir du comportement métallique ou semi-métallique au comportement semi-conducteur [29], leurs propriétés magnétiques sont particulièrement d'intérêt en raison de leurs orbitales  $4f$  non remplies et très localisée. L'émergence du champ de spintronique [30-31] donne un nouvel intérêt pour cette classe des matériaux en raison de leurs propriétés magnétiques particulières.

Le tableau (IV.5) résume les valeurs des moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels mesurés en magnéton Bohr ( $\mu_B$ ) pour les quatre binaires **TbN**, **TbO**, **TbS** et **TbSe** dans l'état ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 par l'approximation LSDA, nous remarquons que le moment total de la cellule élémentaire est la somme non seulement les moments des atomes mais aussi la contribution de la zone interstitielle[32].

Nous avons également étudié les propriétés magnétiques, en particulier le moment magnétique total de chaque composé et le moment magnétique de chaque atome, et nous avons constaté que le moment magnétique de Tb contribue largement au moment magnétique total de la cellule élémentaire, Les moments magnétiques du pnictogène **N**, **O**, **S** et **Se** sont négligeables ce que nous avons vu dans le Tableau (IV.5).

Le moment magnétique de  $5,95\mu_B$  (pour les atomes de N) a été obtenu en calcul polarisé par spin, en accord avec la valeur de  $5,98 \mu_B$  [33] et de  $5,97 \mu_B$  [34].

**Tableau IV.5** : Les moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels mesurés en magnéton Bohr ( $\mu_B$ ) à l'état ferromagnétique dans la phase NaCl-B1 par LSDA pour les quatre binaires **TbN**, **TbO**, **TbS** et **TbSe**.

<b>Matériau</b>	<b>Ref</b>	$\mu_{Tb}$	$\mu_x$	$\mu_{interstitiel}$	$\mu_{Total}$
<b>TbN</b>	Nos calc	5.951128	0.5428789 E-01	0.1045288 E-01	6.015868
	Exp	5.98153 <sup>a</sup>	0.3609 E-01 <sup>a</sup>	0.3679 E-01 <sup>a</sup>	6.05441 <sup>a</sup>
		5.97 <sup>b</sup>	0.1 E-01 <sup>b</sup>	-	6.00 <sup>b</sup>
Autres	-	-	-	-	
<b>TbO</b>	Nos calc	5.538244	-0.6354388 E-03	-0.6982666 E-01	5.467968
	Exp	-	-	-	-
	Autres	-	-	-	-
<b>TbS</b>	Nos calc	5.554202	-0.3330072 E-01	-0.7586594 E-01	5.446233
	Exp	-	-	-	-
	Autres	-	-	-	-
<b>TbSe</b>	Nos calc	5.510151	0.3047392 E-01	-0.7436615 E-01	5.405322
	Exp	-	-	-	-
	Autres	-	-	-	-

*a* : [25], *b* : [16]

## 5. Propriétés optique

Les éléments des terres rares ont surtout des propriétés spectrales remarquables, en grande partie liées aux électrons de la sous-couche interne 4f. Ainsi, lorsqu'un lanthanide entouré par des ligands est excité par des rayons puissants [42], l'excitation du ligand peut être transférée à un état excité de l'ion lanthanide qui s'éteint en émettant de la lumière, avec des pics d'émission de longueurs d'onde dans le Visible, très fine et spécifique selon l'élément.

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique [35] donnée par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV-3})$$

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique est décrite par la relation suivante [36]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\hbar m^2 \omega^2} \int d^3 k (\sum_{nn'} |\langle kn | p | kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn'))) \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (\text{IV-4})$$

Dans cette équation,  $e$  est la charge de l'électron et  $m$  sa masse,  $\Omega$  est le volume du cristal et  $f(kn)$  est la fonction de distribution de Fermi.  $|kn\sigma\rangle$  est la fonction d'onde du cristal considéré, correspondant à la même valeur propre de  $k$  et  $\sigma$  (spin).

La sommation au dessus de la zone de Brillouin dans l'équation ci-dessus est calculée en utilisant l'interpolation tétraédrique [37]. Les éléments de la matrice (valeurs propres et vecteurs propres) sont calculés dans la partie irréductible de la zone de Brillouin [38].

La partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  peut être obtenue à partir de la partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [39] :

$$\varepsilon_1(\omega^2) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{IV-5})$$

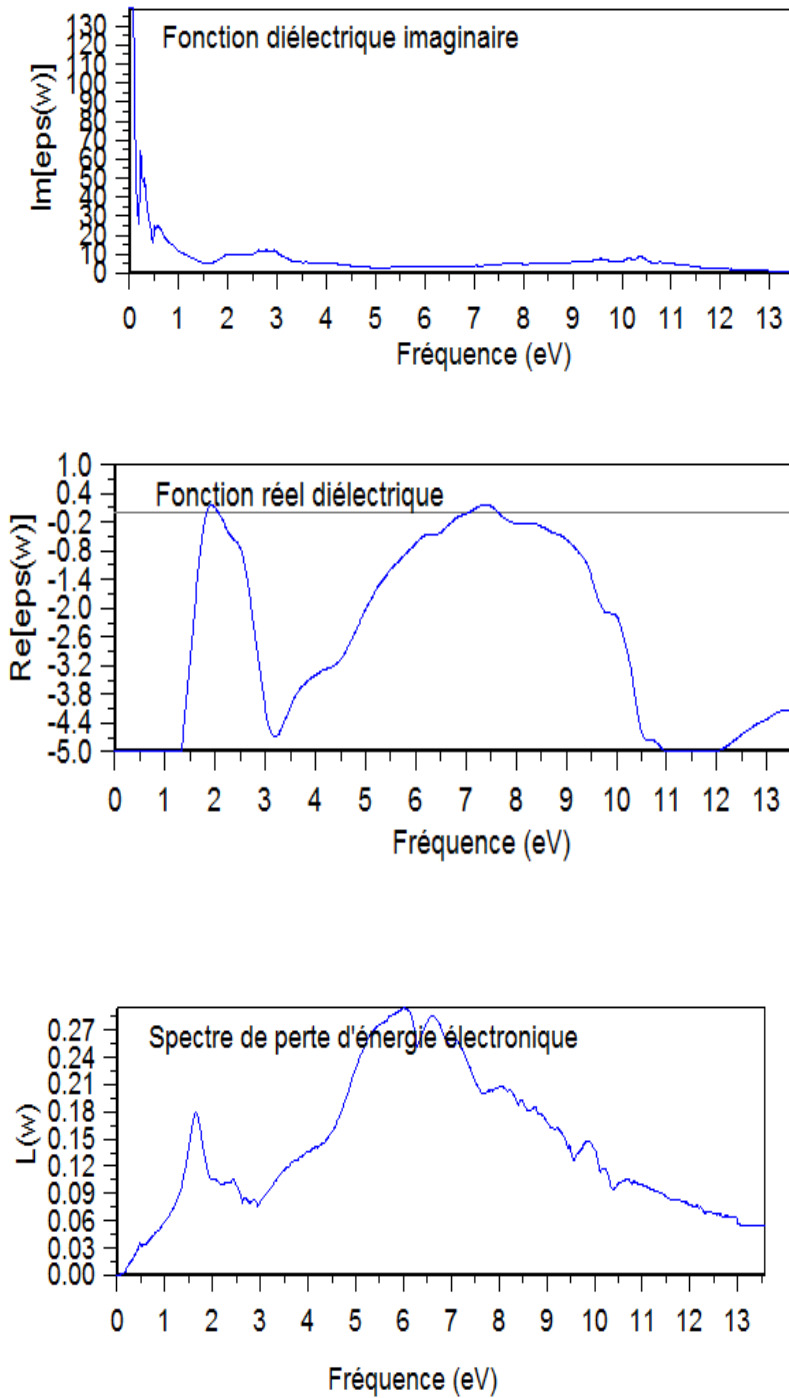
L'indice de réfraction  $n(\omega)$  est obtenu directement par :

$$n(\omega) = \left[ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-6})$$

Les figures (IV.24), à (IV.27) représentent la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique à pression normale pour une radiation inférieure de 12eV pour tous ces composés.

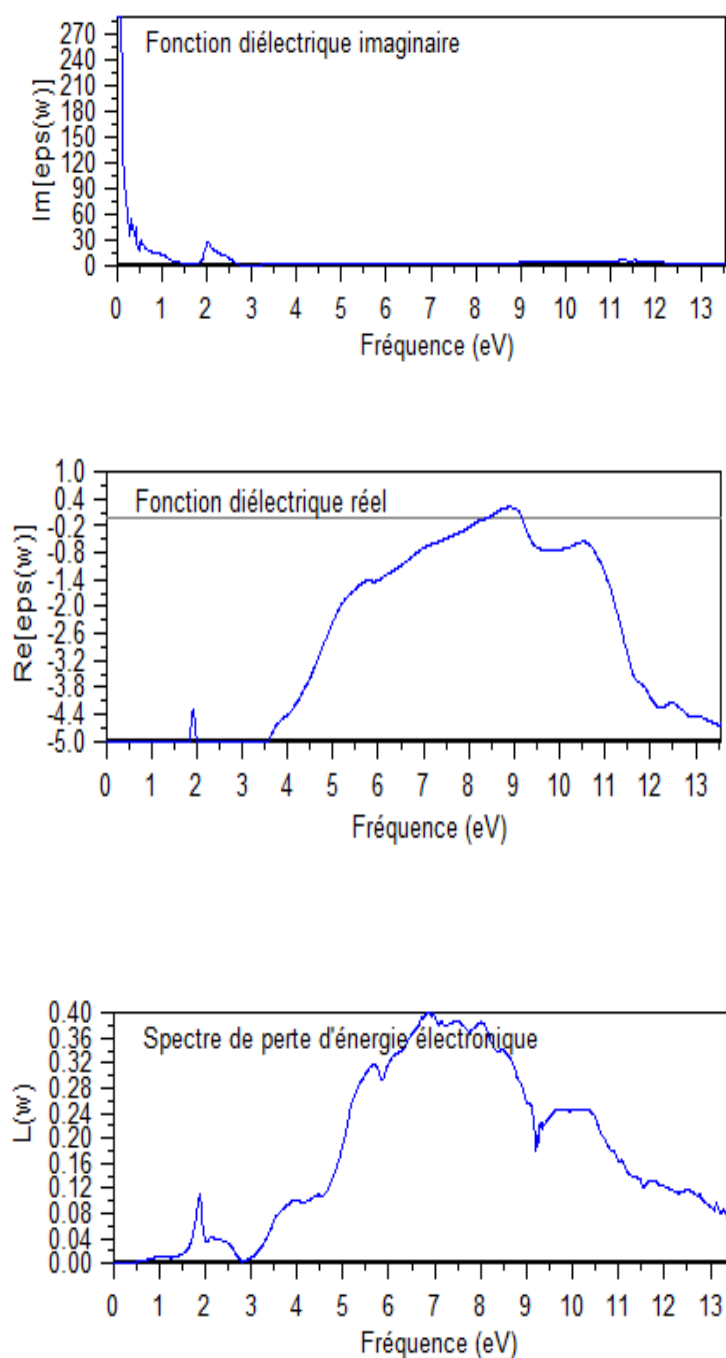
En utilisant les structures de bandes calculées, il sera intéressant d'identifier les transitions inter bandes qui sont responsables de la structure de  $\varepsilon_2(\omega)$  [40-41].

Nous avons calculé la fonction diélectrique imaginaire dépendante de la fréquence, la fonction diélectrique réelle et la perte d'énergie des électrons du spectre.



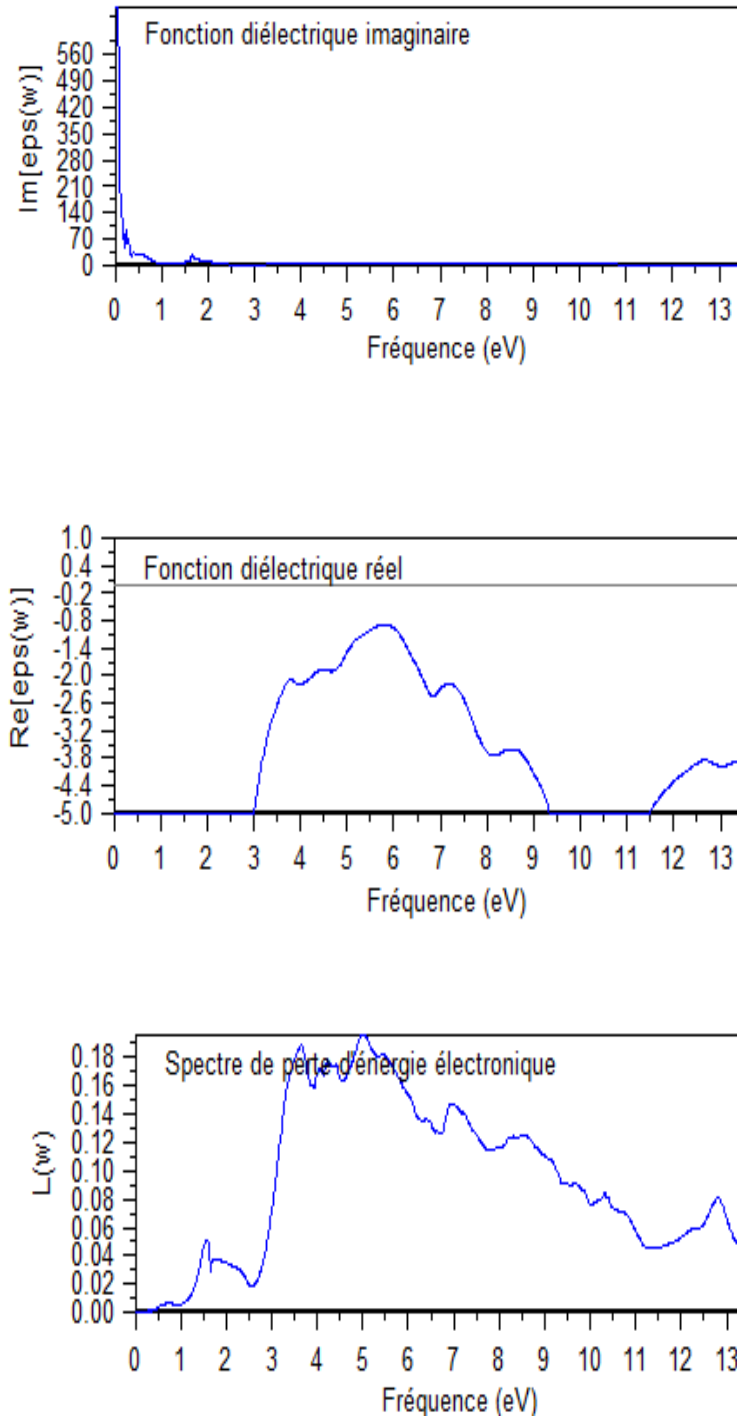
**Figure IV.24** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de **TbN** pour la phase B1

Les profils pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique ont cinq pics notés E1, E2, E3, E4 et E5. La position décrit pour E1 est située à (0.175 eV), E2 est située à (0.2eV), E3 est située à (0.33eV) et E4 est située près de (0.5eV), mais E5 est située à (2eV) de transition N 2p BV à la transition de Tb 4f BC, respectivement.



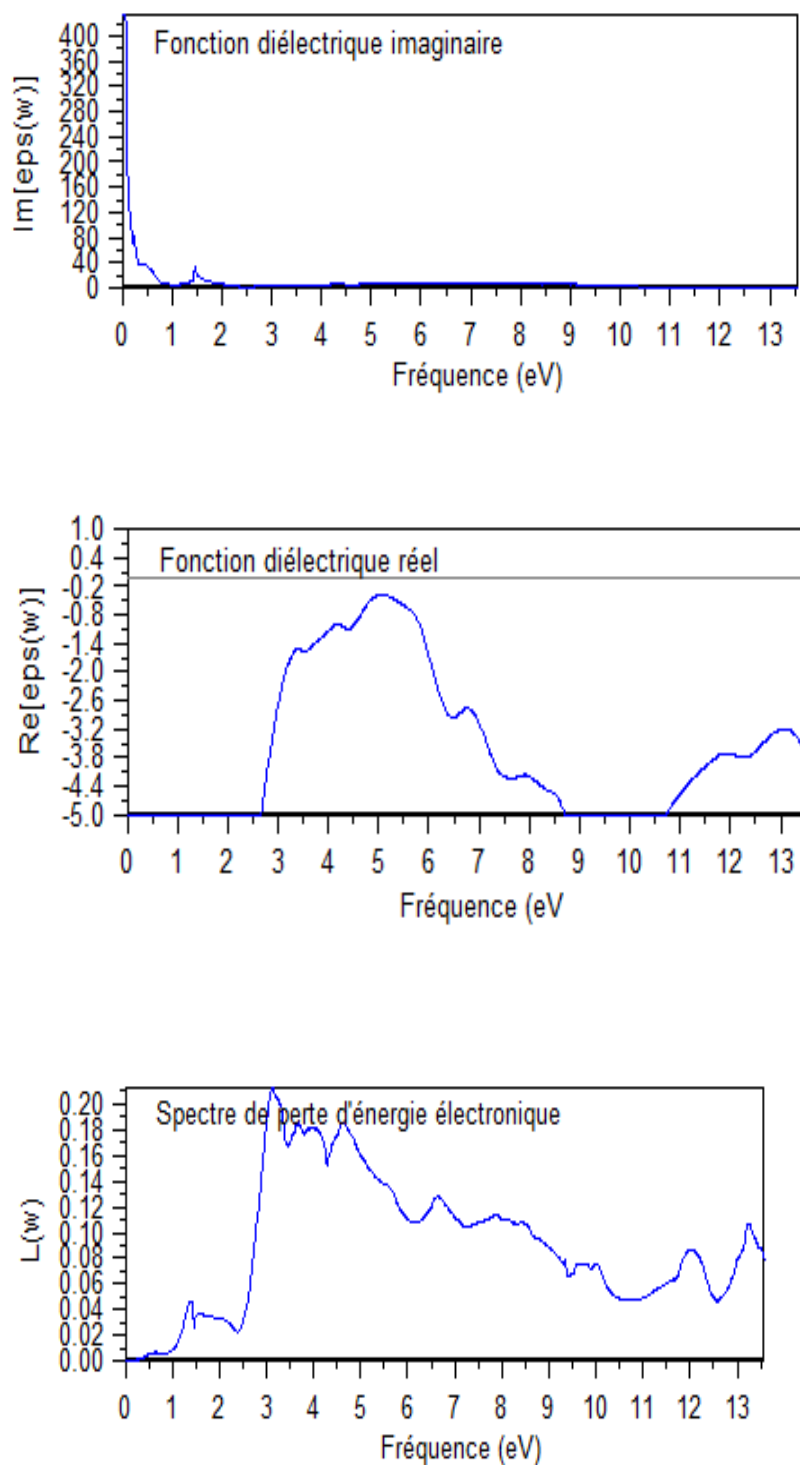
**Figure IV.25 :** partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de **TbO** pour la phase **B1**

Les profils pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique ont deux pics notés E1 et E2. Les pics E1 et E2 sont (3.93eV), (5.82eV) de la transition O  $2p$  BV à la transition de Tb  $4f$  BC, respectivement et E3, E4 sont (9.29 eV), (11.68 eV) de la transition O  $2p$  BV à la transition de Tb  $5d$  BC.



**Figure IV.26** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de **TbS** pour la phase **B1**

Cinq pics pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique, les pics E1 et E2 sont (3.86 eV) et (4.19 eV) de la transition  $S\ 3p\ BV$  à la transition de  $Tb\ 4f\ BC$ , respectivement. Les pics E3, E4 et E5 sont (6.98 eV), (9.74 eV) et (10.59 eV) de la transition  $S\ 3p\ BV$  à la transition de  $Tb\ 5d\ CB$ .



**Figure IV.27** : partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique de **TbSe** pour la phase **B1**

Cinq pics pour la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Les pics E1 et E2 sont (3.456eV), (4.28eV) de la transition Se 4*p* BV à la transition de Tb 4*f* BC, respectivement. Les pics E3, E4 et E5 sont (6.97eV), (8.7eV) et (9.35 eV) de la transition Se 4*p* BV à la transition de Tb 5*d* BC.

## References :

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [2] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964)
- [3] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair and J. Can, “Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis”, Physical, Vol. 58, (1980), pp.1200-1211.
- [4] P. K. Jha, S.P.Sanyal, Phys. Status Solidi B205 (1998) 465.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, Physical Review Letters, Vol. 77, No. 18, (1996), pp. 3865-3868.
- [6] R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, and J. Gonale, J.Phys. :Condens. Matter 9, (1997) 6579.
- [7] K. G. Gschneider, Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, (1961).
- [8] M.Fl\_rez, J. M. Recio, E .Francisco, M.A .Blanco and A. Martin Pend\_s, Phys. Rev.B 66, (2002) 144112.
- [9] P Schobinger-Papamantellos, A Niggli, P Fischer, E Kaldis and V Hildebrandt  
Journal of Physics C: Solid State Physics, Volume 7, Number 11, 1974.
- [10] Anisimov V I, Zaanen J and Andersen O K , Phys. Rev. B 44 943 , (1991).
- [11] F. Natali, S. Granville, W. R. L. Lambrecht, arXiv:1208.2410v1 [cond-mat.str-el] 12 Aug (2012).
- [12] B. Kocak, Y. O. Ciftci, K. Colakoglu, E. Deligoz, Physica B: Condensed Matter, Volume 405, Issue 19, 1 October 2010, Pages 4139-4144.
- [13] J. Yang, F. Gao, H. Wang, H. Gou, X. Hao, and Z. Li, Mater. Chem. Phys. 119, 499 (2010).
- [14] K. Zellat, B. Soudini, N. Sekkal, and S. M. Ait Cheikh, American Journal of Condensed Matter Physics, volume 2, pp.1-10 (2012).
- [15] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [16] P. Larson, Walter R. L. Lambrecht, Athanasios Chantis, and Mark van Schilfgaarde  
Phys. Rev. B 75, 045114 – Published 16 January 2007.
- [17] N.V.C. Shekar, P.C.H. Sahu, J. Mater. Sci. 41 (2006) 3207.
- [18] A. arner, H. D. Hochheimer, R. L. Meng, E. Bucher, Phys. Lett. 97A (1983) 207–209.
- [19] Peter Wachter Advances in Materials Physics and Chemistry, (2015), 5, 96-131.
- [20] Hubbard J ,Proc. R. Soc. A 276 238, (1963),Soc. A 277 237, (1964) et Soc. A 281 401, (1964).



- [21] Lawrence J M, Riseborough P S and Park R D *Rep Prog Phys*, 41(1981)1.
- [22] Jensen, J., Mackintosh, A. R., (1991). (Ed). *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*, Oxford Science Publications, Oxford.
- [23] B. Sieve ,<sup>†</sup> X. Z. Chen ,<sup>†</sup> R. Henning ,<sup>‡</sup> P. Brazis, Contribution from the Department of Chemistry, Center for Fundamental Materials Research, and Department of Physics, J. Am. Chem. Soc., (2001), 123 (29), pp 7040–7047
- [24] S. Dergal, A. E. Merad, and B. N. Brahmi, Columbia International Publishing, *American Journal of Materials Science and Technology*, (2013) 2: 40-49.
- [25] Y. Ala-eddine, diplôme de Magister en Physique en Traitement de Surfaces et Sciences des matériaux, (2014).
- [26] Z Szotek et al, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) S5587–S5600.
- [27] E. Francisco, JK.M.Recio, M.A. Blanco and A. Martin Pend\_s , *J. Phys. Chem.* 102, (1998) 1595.
- [28] D. Xue, K. Betzler, and H. Hesse, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 3113 (2000).
- [29] Kaldis, E. and Zürcher, Ch. (1976) *Solid State Chemistry and Physics of the Monopnictides and Monochalcogenides of some Trivalent Rare Earths*, Denver Research Inst., Denver, 915-934.
- [30] F. Hulliger, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Volume 4, 1979, Pages 153-236.
- [31] H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, and E. H. Evans. *National Bureau of Standards Monograph 25 - Section 5*. Issued August 31, 1967.
- [32] Pandit, P., Srivastava, V., Rajagopalan, M., Sanyal, S. P. (2010). Structural and electronic properties of Er-monopnictides under high pressure. *Physical Review B* 405, 2245.
- [33] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 9881, (1991).
- [34] P. Bhardwaj and S. Singh, *Proceedings of the World Congress on Engineering* (2011) London U.K.
- [35] A. Jayaraman, P. D. Dernier, L. D. Longinotti, *high temp–high pressures* 7 (1975)1.
- [36] U. Benedict, *J. Alloys Compd.* 223 (1995) 216.
- [37] A. Landelli, in Ed. E.V. Kleber , *Macmillan, Earth Research*, New York, (1961), p. 135.
- [38] M. Ameria, F. Belkharroubia, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 26, October (2014), Pages 205–217.
- [39] V.N. Antonov, A.P. Shpak, A.N. Yaresko, *Condens. Matter Phys.* 7 (2004) 211.
- [40] Dheerendra Singh Yadav, et al., *J. Pure Appl. & Ind. Phys.* Vol.6 (12), 221-227 (2016).



***CONCLUSION  
GÉNÉRALE***

**D**ans ce travail nous avons porté l'essentiel de nos efforts sur l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optique des binaires à base de terbium pour les quatre composants **TbX** ( $X = \mathbf{N}, \mathbf{O}, \mathbf{S}$  et **Se**) avec les deux structures cubiques NaCl et CsCl. Cette étude a été réalisée par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total FP-LMTO dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code Mstudio Mindlab.

La présence des électrons des états  $f$  localisés, dans ces matériaux induisant une forte corrélation, cela nous a conduits à étudier ces systèmes en utilisant l'approximation de la densité locale LDA pour l'état paramagnétique et l'approximation de la densité locale de spin LSDA pour l'état ferromagnétique. La connaissance des propriétés de l'état fondamental et de la nature des états électroniques dans la formation de bandes dans différentes phases nous permettent de comprendre le rôle des électrons  $f$ .

Nous avons trouvé que ces binaires **TbX** ( $X = \mathbf{N}, \mathbf{O}, \mathbf{S}$  et **Se**) sont stables dans la phase ferromagnétique NaCl pour tous ces composants et nous sommes d'accord avec les résultats théoriques trouvés, tout cela donne une meilleure orientation dans l'étude des terres rares binaires composés qui cristallisent dans la structure de type NaCl.

Les principales conclusions peuvent être résumées comme suit:

- ✓ Nous avons trouvé que leurs stabilités structurales sont du type B1-NaCl à l'état ferromagnétique pour tous ces composés. Les constantes de réseau calculées sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales disponibles.
- ✓ Une autre partie de ce travail est orientée vers les propriétés électroniques, en particulier la structure de bande et la densité d'états DOS. La structure de la bande de polarisation calculée par spin pour **TbX** a un caractère quasi semi-métallique pour les quatre composantes.

- ✓ Nous avons également étudié les propriétés magnétiques, en particulier le moment magnétique total de chaque composé et le moment magnétique de chaque atome, et nous avons constaté que le moment magnétique de **Tb** contribue largement au moment magnétique total de la cellule élémentaire; **N**, **O**, **S** et **Se** sont négligeables.
  
- ✓ En concluant notre travail en examinant les propriétés optiques, nous avons en général trouvé de bons résultats malgré l'absence de résultats expérimentaux et même théoriques pour certains composants. Il conclut que l'approximation LSDA de la méthode FP-LMTO semble très appropriée pour l'étude des binaires Terbium.

## ملخص

هنا العمل هو جزء داخل الإطار العام لدراسة الخصائص البنيوية, المغناطيسية, الإلكترونية والضوئية لمركبات ثنائية البنية ذات أساس عنصر الأرض النادر تيربيوم (TbX) (Se, S, O, N = X) على مرحلتين مكعبتين NaCl و CsCl. اعتمدت هذه الدراسة على طريقة (Muffin - Tin) المدارية في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام التعليلة البرمجية (Imtart).

وجود إلكترونات في المدار  $f$  لهذه المواد بفعل الارتباط الكبير قد أدت بنا إلى دراسة مثل هذه النظم التي تستخدم نظرية تقريب الكثافة المحلية (LDA) في حالة توازي المغناطيسي و نظرية تقريب كثافة الدوران المحلية (LSDA) في حالة حديدية أو عالية التمغنط. تظهر مرحلة NaCl بأنها الأكثر استقرارا و أن هذه المركبات تتصرف كمركبات مغناطيسية في هذه المرحلة الذي سمح لنا باستنتاج العزم المغناطيسي لهذه المركبات.

من خلال الخصائص الإلكترونية استنتجنا بان هذه المركبات لها خاصية معدنية في المرحلة كلوريد الصوديوم NaCl, لقد أظهرت النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة أن المعلومات المتحصل عليها للبنية الإلكترونية و كثافة الحالات (DOS) و حتى الخصائص الضوئية في اتفاق جيد مع غيرها من البيانات النظرية و التجريبية المتاحة.

**كلمات – مفاتيح :** ab-initio ; FP-L MTO ; الخصائص المغناطيسية ; الخصائص الإلكترونية ; الخصائص البنيوية .

## Résumé:

Les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et optiques des binaires à base de Terbium (TbX) (X = N, O, S et Se) ont été étudiées dans deux structures cubiques NaCl et CsCl. Cette étude est réalisée par une méthode d'orbitales Muffin-Tin (FP-LMTO) à potentiel total linéaire dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code lmtart. La présence d'électrons d'état  $f$  dans ces matériaux induits de haute corrélation nous a conduit à étudier ces systèmes en utilisant l'approximation de densité locale (LDA) pour l'état paramagnétique et l'approximation de densité locale spin (LSDA) pour l'état ferromagnétique pour les deux structures cubiques. Nous avons démontré que ces binaires sont stables à l'état ferromagnétique dans la phase cubique NaCl, ce qui nous permet de déduire les moments magnétiques de ces composants. À partir des structures de bandes électroniques et de densité d'état, nous avons conclu que TbX (X = N, O, S et Se) sont métalliques dans la phase de NaCl. Les résultats obtenus dans ce travail montrent que les paramètres théoriques de l'état fondamental, la structure des bandes, la densité des états (DOS) et les propriétés optiques correspondent bien à d'autres données théoriques et expérimentales disponibles

**Mots-clés :** ab initio; FP-LMTO; Propriétés structurales; Propriétés électroniques; Propriétés magnétiques.

## **Abstract**

The structural, magnetic, electronic and optical properties of Terbium-based binaries (TbX) ( $X = \text{N, O, S}$  and  $\text{Se}$ ) in two cubic structures NaCl and CsCl have been investigated. This study is carried out by Full-Potential linearized Muffin-Tin orbitals (FP-LMTO) method in the framework of the functional theory of density (DFT) implemented in the lmtart code. The presence of  $f$ -state electrons in these induced high-correlation materials led us to study these systems using local density approximation (LDA) for the paramagnetic state and spin local density approximation (LSDA) **for** the ferromagnetic state within two cubic structures. We have demonstrated that these binaries are stable in the ferromagnetic state in the cubic phase of NaCl, which allows us to deduce the magnetic moments of these components. From the electronic band structures and density states, we have concluded that TbX ( $X = \text{N, O, S}$  and  $\text{Se}$ ) are metallic in the NaCl phase. The results obtained in this work show that the theoretical parameters of the ground state, structure of the bands, density of the states (DOS) and optical properties agree well with other available theoretical and experimental data.

**Keywords:** ab initio; FP-LMTO; Structural properties; Electronic properties; Magnetic properties.

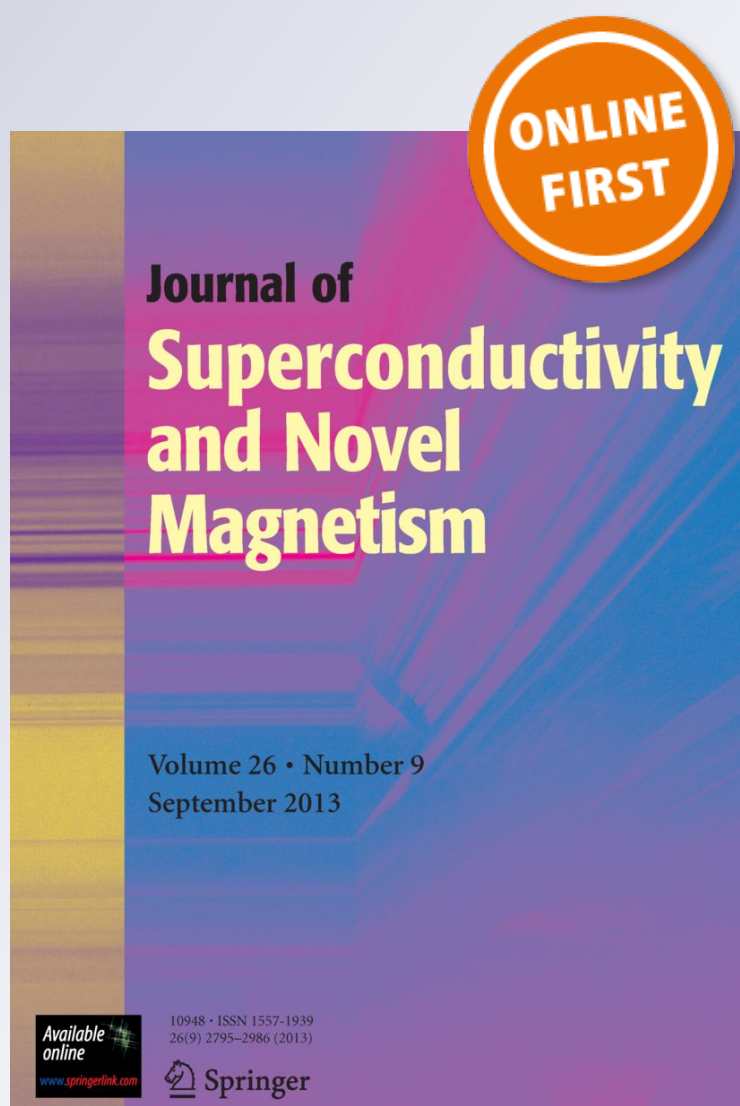
# *First-principles Calculations of Structural, Magnetic Electronic and Optical Properties of Rare-earth Metals TbX (X=N, O, S, Se)*

**Leila Hasni, Mohammed Ameri, Djillali Bensaid, Ibrahim Ameri, Smain Mesbah, Yarub Al-Douri & José Coutinho**

**Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**  
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn  
DOI 10.1007/s10948-017-4130-5



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**



# First-principles Calculations of Structural, Magnetic Electronic and Optical Properties of Rare-earth Metals TbX (X=N, O, S, Se)

Leila Hasni<sup>1,2</sup> · Mohammed Ameri<sup>1,3</sup> · Djillali Bensaid<sup>1,2</sup> · Ibrahim Ameri<sup>3</sup> · Smain Mesbah<sup>1</sup> · Yarub Al-Douri<sup>3</sup> · José Coutinho<sup>4</sup>

Received: 28 March 2017 / Accepted: 11 April 2017  
© Springer Science+Business Media New York 2017

**Abstract** The structural, magnetic, electronic and optical properties of Terbium-based binaries (TbX) (X = N, O, S and Se) in two cubic structures NaCl and CsCl have been investigated. This study is carried out by Full-Potential linearized Muffin-Tin orbitals (FP-LMTO) method in the framework of the functional theory of density (DFT) implemented in the lmtart code. The presence of *f*-state electrons in these induced high-correlation materials led us to study these systems using local density approximation (LDA) for the paramagnetic state and spin local density approximation (LSDA) for the ferromagnetic state within two cubic structures. We have demonstrated that these binaries are stable in the ferromagnetic state in the cubic phase of NaCl, which allows us to deduce the magnetic moments of these components. From the electronic band structures and density states, we have concluded that TbX (X = N, O, S and Se) are metallic in the NaCl phase. The results obtained in this work show that the theoretical parameters of the ground

state, structure of the bands, density of the states (DOS) and optical properties agree well with other available theoretical and experimental data.

**Keywords** Ab initio · FP-LMTO · Structural properties · Electronic properties · Magnetic properties

## 1 Introduction

In the recent years the study of structural phase transformation and mechanical properties of binary rare earth (RE) monochalcogenides and monopnictides have received considerable attention due to their intricate electronic structures and their diverse and unusual properties, in respect of structural and phonon properties [1]. These compounds possess partially filled *f*-electron orbital. The *f*-electrons in the rare-earth ion are highly delocalized and under pressure they interact strongly with the conduction band and *p* states of the neighbouring anion. In this regard many theoretical as well as experimental researches have been carried out to understand the role of *f* electrons particularly under pressure [2].

Many works have been devoted to the rare earths with the pnictogens which are located in the fifteenth column of the periodic table of chemical elements such as nitrogen-N, phosphorus-P, arsenic-As and antimony-Sb, these binaries belong to the family of rare earth monopnictides. Another family of binary rare earths that defines the bond between the earth and chalcogens atoms such as sulfide-S, selenide-Se, tellure-Te and including O-monoxide, these binaries belong to the family of rare earth monochalcogenides [3]. The electronic configurations of these chemical elements are presented as follows: [N]-[He]  $2s^2 2p^3$ , [O]-[He]  $2s^2 2p^4$ , [S]-[Ne]  $3s^2 3p^4$ , [Se]-[Ar]  $3d^{10} 4p^4 4s^2$  and [Tb] -

✉ Mohammed Ameri  
lttsameri@yahoo.fr  
<http://www.univ-sba.dz/lpcma>

<sup>1</sup> Laboratory Physico-chemistry of Advanced Materials, University of Djillali Liabes, BP 89, Sidi-Bel-Abbes, 22000, Algeria

<sup>2</sup> Institute of Science and Technology, University BELHADJ Bouchaib, BP 284, Ain-Temouchent, 46000, Algeria

<sup>3</sup> Physics Department, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbes, Sidi-Bel-Abbes, 22000, Algeria

<sup>4</sup> University of Aveiro Campus Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

[Xe]  $4f^9 6s^2$  [4, 5], terbium can form trivalent ions by the loss of 6s electron and 5d electron [6, 7].

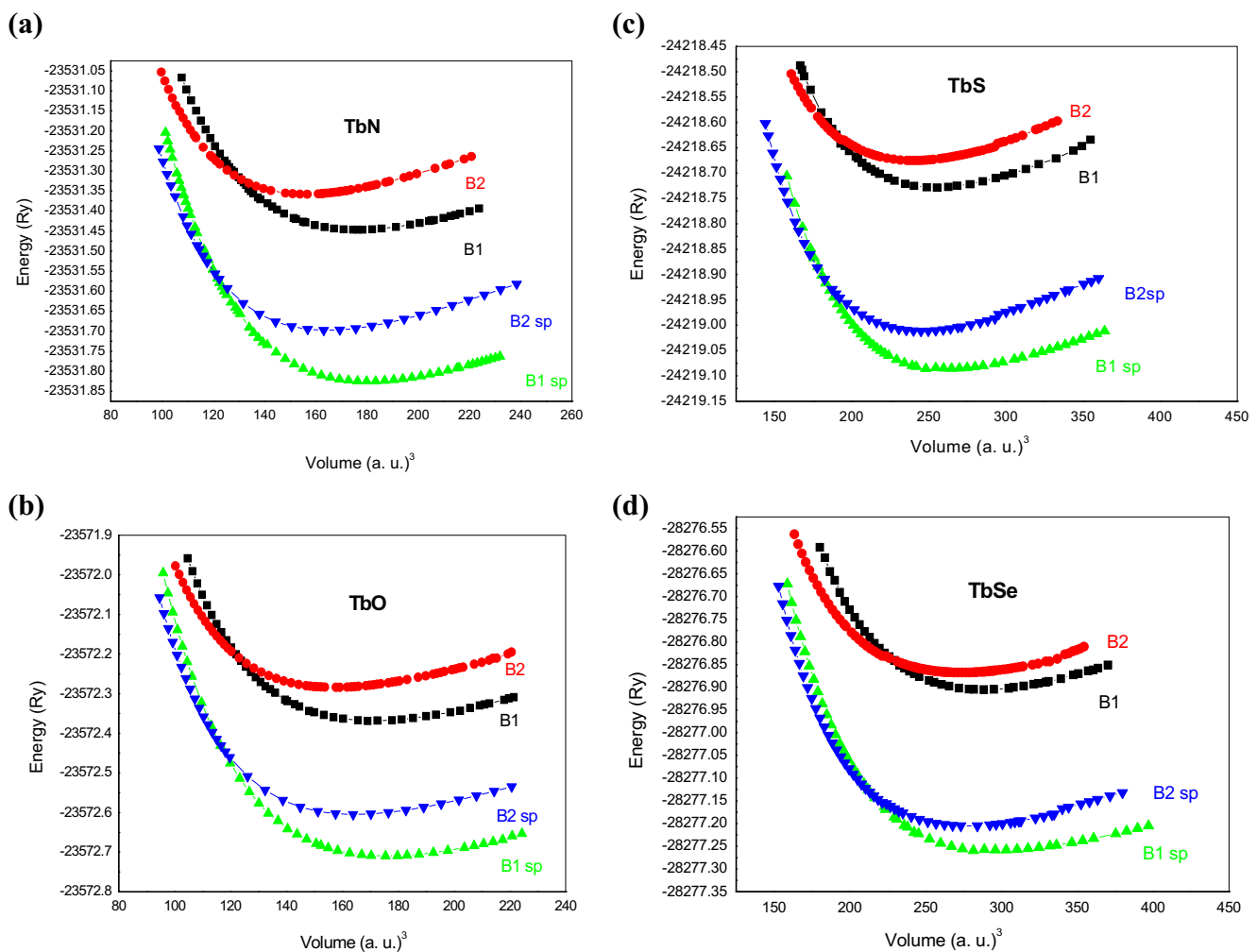
These materials have very important physical characteristics including complex magnetic structures, pressure-induced metal-insulating-metal transitions, unique valency fluctuations and unique Fermi surface properties [8]. The shell  $f$  of these components is stable at ambient conditions (normal), but with the application of the pressure (like the radiation-material interaction) nature of electrons  $f$  can change from localized to itinerant, leading to significant changes in the structural physical properties of these compounds [9, 10].

The aim of this work is to study the physical properties like structural, electronic, magnetic and optical ones of binary compounds TbX (X = N, O, S and Se) in two possible cubic phases NaCl (B1) and CsCl (B2) within density functional theory (LSDA). These materials have a very

broad technological scope especially in spinotronic applications, because they behave in various ways, from metallic or semi-metallic behavior to semiconductor behavior [11]. This paper is divided into; Section 2 presents the computational method, while the results and discussion are given in Section 3. The conclusions are summarized in Section 4.

## 2 Computational Method

For our study, we adopted the method of linearized Muffin-Tin orbitals (FP-LMTO), based on the linearized planar wave method implemented in the LMTART code [12, 13], which manages the states of the core, semi-core and valence combined with the spheres rays Muffin-Tin [14], we recall this method is based on the foundations of density functional theory (DFT) [7–15]. The contribution of the



**Fig. 1** a Variation of the total energy with volume among two structures B1, B2 with and without spin of TbN. b Variation of the total energy with volume among two structures B1, B2 with and without spin of TbO. c Variation of the total energy with volume among two

structures B1, B2 with and without spin of TbS. d Variation of the total energy with volume among two structures B1, B2 with and without spin of TbSe

**Table 1** Calculated equilibrium lattice constant ( $a_0$ ), bulk modulus ( $B$ ), pressure derivate of bulk modulus ( $B'$ ) of TbN, TbO, TbS, TbSe with B1 and B2 structures with and without spin polarization

Material	Structure	Reference	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{Gpa})$	$B'(\text{Gpa})$
TbN	B1	Present (LDA)	4.71046	181.892	4.11
		Present (LDA+SP)	4.74456	198.172	4.43676
	Autres calculs	Theoretical	4.81 <sup>a</sup> , 5.05 <sup>b</sup>	171.08 <sup>h</sup> , 165.57 <sup>a</sup> , 150 <sup>b,h</sup> , 241 <sup>d</sup> , 155.53 <sup>h</sup>	6.63 <sup>f</sup> , 4.67 <sup>a</sup>
		Experimental	4.92 <sup>b</sup> , 4.933 <sup>k</sup> , 4.922 <sup>j</sup>	176 <sup>l,h</sup>	
	B2	Present (LDA)	3.59573	188.108	4.11934
		Present (LDA+SP)	3.65309	200.54	4.39434
Autres calculs	Theoretical	2.93 <sup>a</sup>	161.42 <sup>a</sup>	4.65 <sup>a</sup>	
TbO	B1	Present (LDA)	4.66487	185.148	4.26682
		Present (LDA+SP)	4.70782	187.072	4.73283
	B2	Present (LDA)	3.6016	179.228	4.46492
		Present (LDA+SP)	3.6458	176.12	4.31051
TbS	B1	Present (LDA)	5.32334	111.888	3.9973
		Present (LDA+SP)	5.38614	101.528	4.3279
	Autres calculs	Theoretical	5.516 <sup>c</sup>		
	B2	Present (LDA)	4.1436	96.792	4.18879
Present (LDA+SP)		4.17995	109.964	3.65051	
TbSe	B1	Present (LDA)	5.54449	101.676	3.95373
		Present (LDA+SP)	5.60877	86.728	4.16201
	Autres calculs	Theoretical	5.741 <sup>c</sup>		
	B2	Present (LDA)	4.3263	82.732	4.4456
		Present (LDA+SP)	4.3502	92.796	4.46186
Autres calculs	Theoretical	5.711 <sup>i</sup>			

a:[6], b:[22], c:[24], d:[18], f:[25], i:[26], j:[28], l:[29], k:[27], h:[30]

exchange and correlation energy was described by the local density approximation (LDA) for the paramagnetic state and the local spin density approximation (LSDA) for ferromagnetic state. For the band structure and the electronic properties, we chose the LSDA approach [16, 17]. Knowing that the most stable phase that a material acquire is that has

the total energy lowest value, it is proposed to determine the most stable structure at equilibrium. The calculation of the total energy allows us to have the static equilibrium properties and to determine some parameters namely the network parameter, the compressibility modulus  $B$  and its derivative  $B'$ . We find for our materials the NaCl-B1 phase is the most

**Table 2** Calculated magnetic moments of several sites and TbX(X=N, O, S, Se) of NaCl distribution

Site	TbN	TbO	TbS	TbSe
Tb	5.951128	5.538244	5.554202	5.510151
Autres calculs	5.98153 <sup>a</sup> , 5.97 <sup>b</sup>			
N	0.5428789 E-01	x	x	x
Autres calculs	0.3609 E-01 <sup>a</sup> , 0.1 E-01 <sup>b</sup>			
O	x	-0.6354388 E-03	x	x
S	x	x	-0.3330072 E-01	x
Se	x	x	x	0.3047392 E-01
Interstitial site	0.1045288 E-01	-0.6982666 E-01	-0.7586594 E-01	-0.7436615 E-01
Autres calculs	0.3679 E-01 <sup>a</sup>			
Total	6.015868	5.467968	5.446233	5.405322
Autres calculs	6.05441 <sup>a</sup> , 6.00 <sup>b</sup>			

a: [6], b: [22]

stable at zero pressure (at equilibrium), found that TbX ( $X = N, O, S$  and Se) binaries are stable in the ferromagnetic NaCl phase. Also, the obtained theoretical results give a better orientation of the binary rare earth compounds which crystallize in the NaCl type structure.

The ground state properties and the nature of electronic states in different phases allow us to understand the role of

electrons  $f$ . The band structure calculation and the density of states (TbN, TbO, TbS and TbSe) were made.

The rare earths elements have mainly remarkable spectral properties, largely related to the electrons of the internal sublayer  $4f$ . Thus, when a lanthanide surrounded by ligands is excited by strong rays [18], the excitation of the ligand may be transferred to an excited state of the lanthanide ion

**Fig. 2** **a** Up and down spin band structure for pseudo-cubic TbN along the high symmetry axes of the Brillouin zone of B1 distribution. **b** Up and down spin band structure for pseudocubic TbO along the high symmetry axes of the Brillouin zone of B1 distribution. **c** Up and down spin band structure for pseudo-cubic TbS along the high symmetry axes of the Brillouin zone of B1 distribution. **d** Up and down spin band structure for pseudo-cubic TbSe along the high symmetry axes of the Brillouin zone of B1 distribution

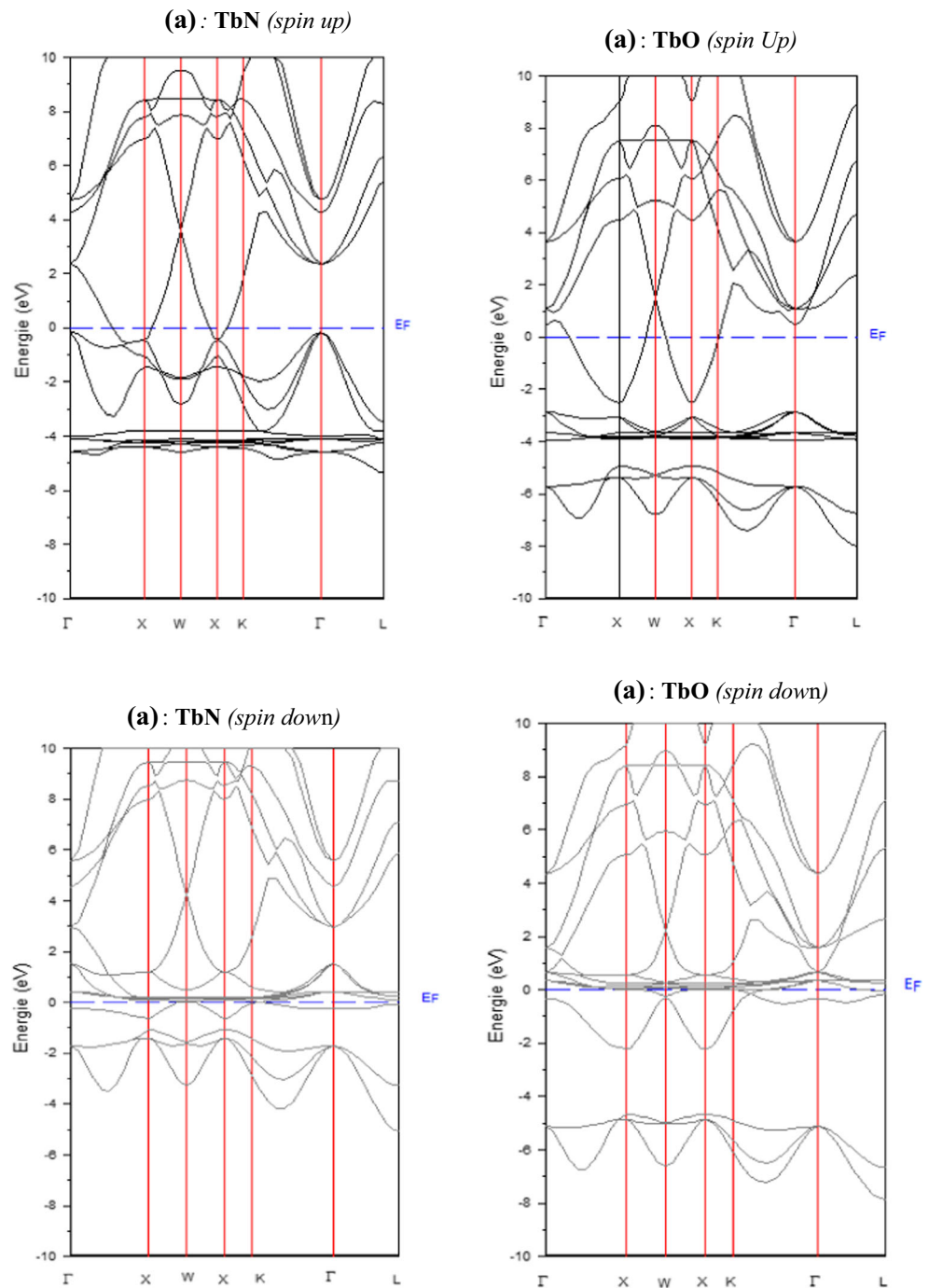
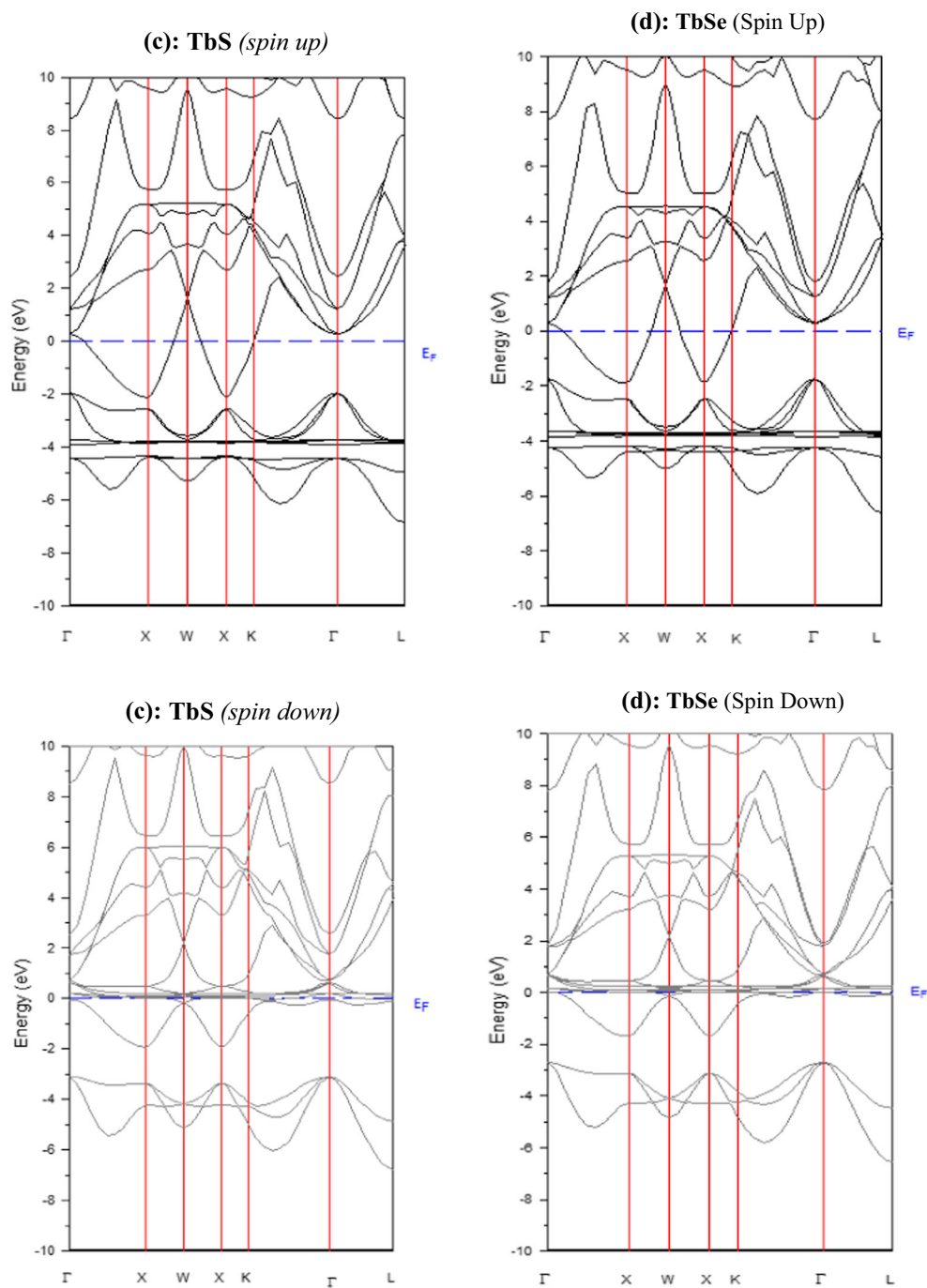


Fig. 2 (continued)



which de-energizes by emitting light, with emission peaks of wavelengths in the visible range, very fine and specific depending on the element [19, 20].

Rare earths are essential vitamins for the development of new technologies and, in particular, green technologies, they are used to improve energy yields of magnets, batteries, glass, and computers.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Structural Properties

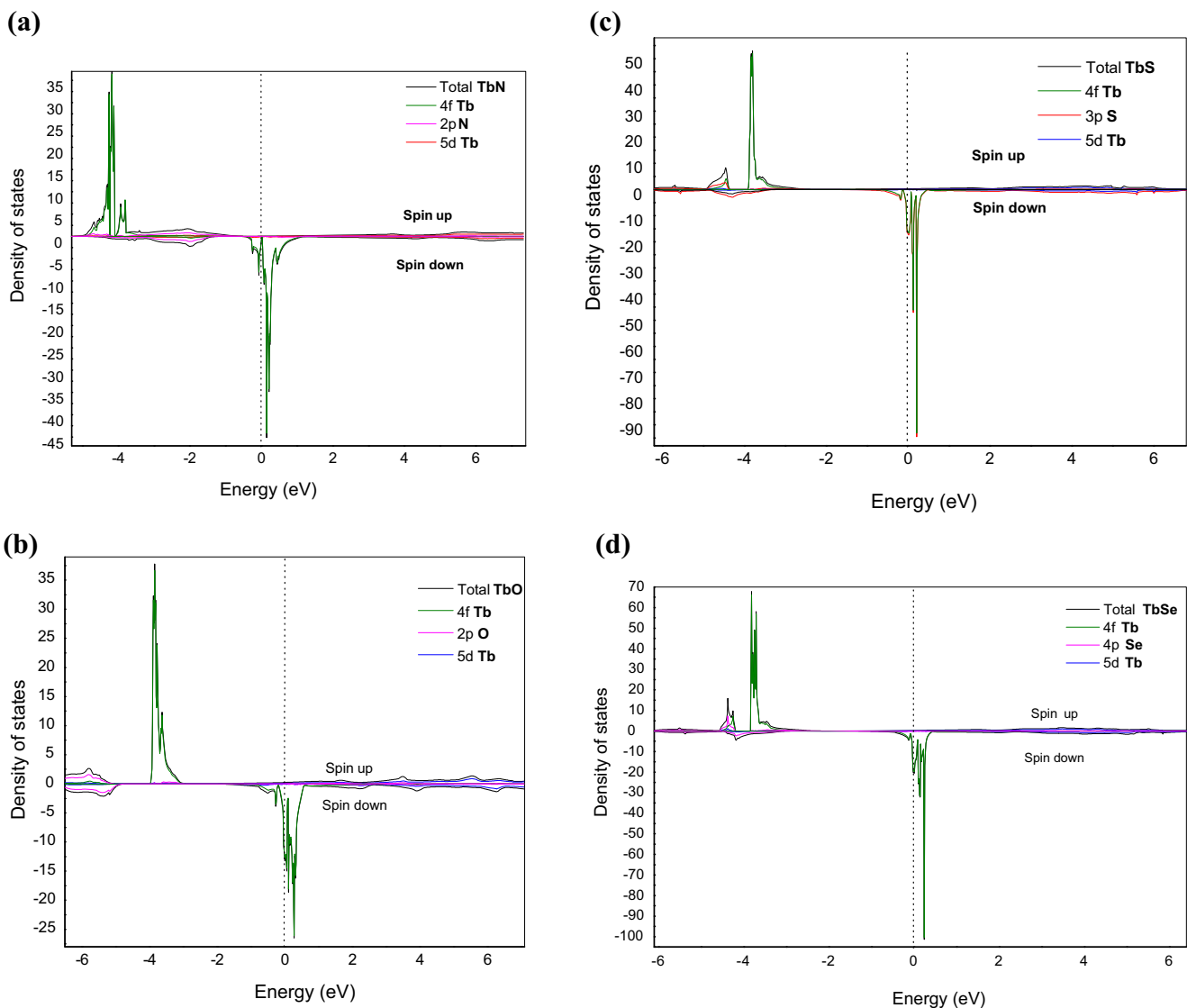
The magnetic stability and structural properties of TbX (X=N, O, S and Se) in two phases NaCl and CsCl phases are described. We have checked the magnetic stability through

the nonmagnetic (NM) and ferromagnetic (FM) phases via fitting to the Murnagan's equation of state (EOS) of the total energy versus volume [21].

Recall that the calculations are performed using the FP-LMTO method with in LDA approximation for the two structures B1 and B2 with and without spin-polarized (SP). The coordinates of the Wyckoff positions and the space group for each structure are; NaCl (B1): (Tb: 0, 0) (X: 1/2, 1/2, 1/2), spatial group  $Fm\bar{3}m$  (225); CsCl (B2): (Tb: 0, 0) (X: 1/2, 1/2, 1/2), spatial group  $Pm\bar{3}m$  (221), respectively [23]. The curves illustrating the variation of the total energy as a function of the volume for the four TbX binaries (X = N, O, S and Se) in the two phases with and without SP as shown in Fig. 1.

One can define the ground state properties like the equilibrium lattice constant  $a_0$ , the bulk modulus B and its pressure derivative  $B'$ . These parameters of TbX (X=N, O, S and Se) are listed in Table 1. These results are systematically compared with experimental and theoretical results. This underestimation is generally attributed to LSDA. It can be clearly seen that the B1 structure with spin is the most energetically stable at zero pressure.

The mesh parameters ( $a_0$ ) of structure B1 for TbN, TbO, TbS and TbSe are illustrated 4.71046, 4.66487, 5.32334 and 5.54449 Å, respectively. Thus, we see in Table 1, that the lattice constant values for B1 structure with and without spin are in good agreement with the experimental one.



**Fig. 3** **a** DOS for the ferromagnetic TbN calculated within the LSDA of B1 distribution. **b** DOS for the ferromagnetic TbO calculated within the LSDA of B1 distribution. **c** DOS for the ferromagnetic TbS

calculated within the LSDA of B1 distribution. **d** DOS for the ferromagnetic TbSe calculated within the LSDA of B1 distribution

The values of  $B$  of the structure B1 for TbN, TbO, TbS and TbSe without SP are 181.892, 185.14, 111.888 and 101.676 GPa, respectively, and with SP that are 198.172, 187.072, 101.528 and 86.728 GPa, respectively.

The same for  $B'$  of the structure B1 for TbN, TbO, TbS and TbSe without SP was given in (Table 1), its values are 4.11874, 4.26682, 3.9973 and 3.95373 GPa respectively. While, values of  $B'$  for the B1 structures with SP are 4.43676, 4.7328, 4.3279 and 4.1620 GPa, respectively.

In the Table 1 for structure B1:  $a_0$  decreases in this order  $O \rightarrow N \rightarrow S \rightarrow Se$  and  $B$  with  $B'$  decreases in order  $TbSe < TbS < TbN < TbO$ . 3.2. Electronic and magnetic moment properties

We have studied the magnetic properties, in particular the total magnetic moment of each compound and each atom. We have found that the magnetic moment of Tb contributes largely to the total magnetic moment of the elementary cell, where the magnetic moments of pnictogen and chalcogens as N, O, S and Se are negligible as seen in Table 2.

Our calculated total magnetic moment is the sum of the spin and orbital moments at perfect ordering of N, O, S and Se atoms. A large part of the moments is delocalized into magnetic atom. The magnetic moment of 5.95  $\mu_B$  for N atoms was obtained in spin-polarized calculation in good agreement with others, 5.98  $\mu_B$  and 5.97  $\mu_B$  [22].

The computed spin-polarized band structures for TbX at the equilibrium lattice constant along the high symmetry directions in the first Brillouin zone are depicted in Fig. 2. These spectra are calculated for spin-up and spin-down within the LSDA; as can be seen, the conduction-band and valence-band states overlap and they have no forbidden energy gap at the Fermi level in both spin up and spin down.

The bands can be thought of as the collection of the individual energy levels of electrons surrounding each atom. The wave functions of the individual electrons, however, overlap with those of electrons confined to neighboring atoms.

Figure 2 shows the band structure for pseudo-cubic along the high symmetry axes of the Brillouin zone of B1 structure.

The energy is plotted as a function of the wave-number,  $k$ , along the main crystallographic directions in the crystal, since the band diagram depends on the direction in the crystal. The energy band diagrams contain multiple completely-filled and completely-empty bands. In addition, there are multiple partially-filled bands. The plotted energy range is from -10 eV and 10 eV. The Fermi level is set to zero in both cases.

For further elucidate, we have also calculated the total and partial densities of states (DOS). As was illustrated in

**Fig. 4** **a** Calculated frequency dependent dielectric function and electron energy loss spectrum, the imaginary part  $\varepsilon_i(\omega)$ , real part  $\varepsilon_r(\omega)$  of the dielectric function  $\varepsilon(\omega)$  and energy-loss spectrum for cubic TbN. **b** Calculated frequency dependent dielectric function and electron energy loss spectrum, the imaginary part  $\varepsilon_i(\omega)$ , real part  $\varepsilon_r(\omega)$  of the dielectric function  $\varepsilon(\omega)$  and energy-loss spectrum for cubic TbO. **c** Calculated frequency dependent dielectric function and electron energy loss spectrum, the imaginary part  $\varepsilon_i(\omega)$ , real part  $\varepsilon_r(\omega)$  of the dielectric function  $\varepsilon(\omega)$  and energy-loss spectrum for cubic TbS. **d** Calculated frequency dependent dielectric function and electron energy loss spectrum, the imaginary part  $\varepsilon_i(\omega)$ , real part  $\varepsilon_r(\omega)$  of the dielectric function  $\varepsilon(\omega)$  and energy-loss spectrum for cubic TbSe

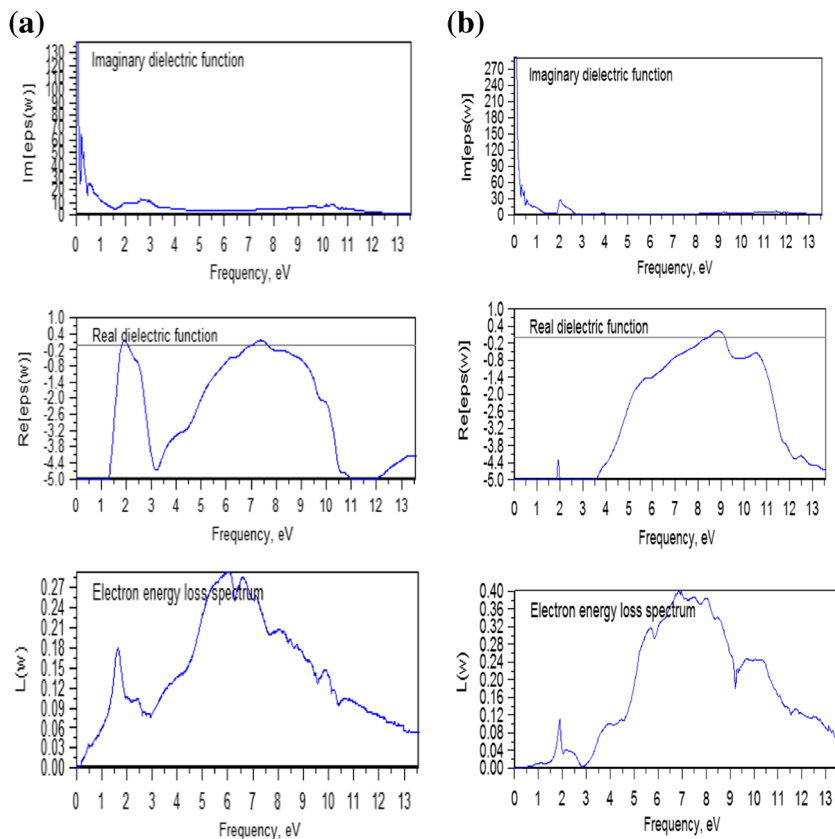


Fig. 4 (continued)

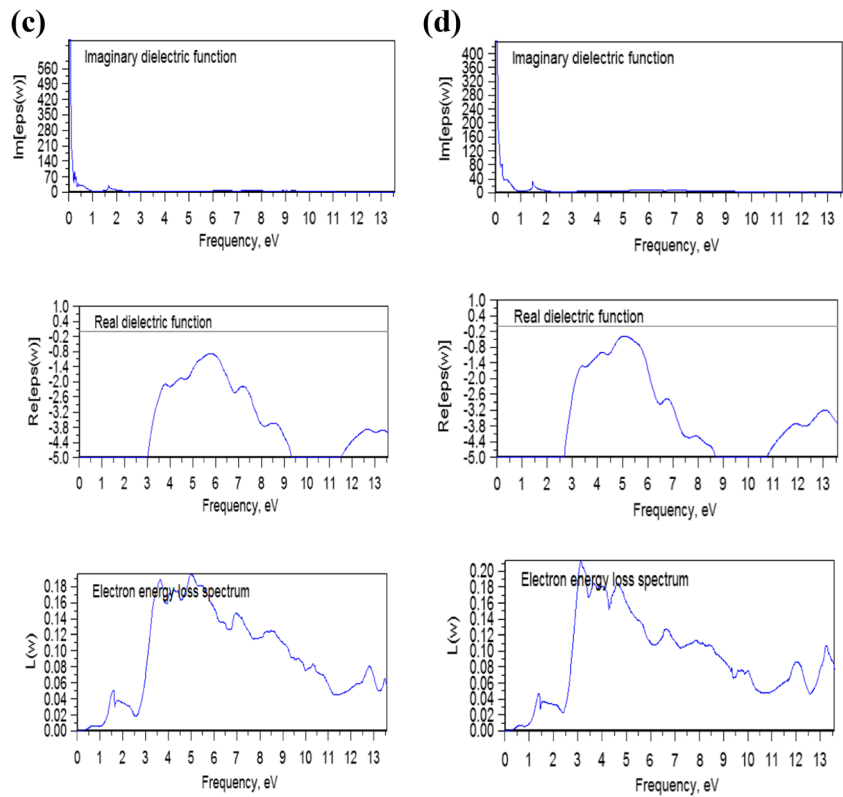


Fig. 3, the electronic charge densities of TbN, TbO, TbS, TbSe in cubic structure B1. The Fermi level is located at energy equals zero, the metallic character is observed in the phase NaCl for all compounds. Our calculations for total DOS of TbN yield main structure at  $-5.3$  eV and  $7.4$  eV above the Fermi level. The plotted energy range above Fermi level for TbO, TbS and TbSe is from  $-6.5$  eV and  $7.1$  eV,  $-6.3$  eV and  $7.3$  eV and  $-6.1$  eV to  $6.4$  eV, respectively.

### 3.2 Optical Properties

The optical properties can be described by the dielectric function:  $\epsilon_r(\omega) - i\epsilon_i(\omega)$  that allow to describe the optical properties of the medium at all phonon energies ( $E$ ).

The effects of using  $k$  points in the BZ have already been discussed in the earlier work by Khan et al. [25]. These are performed under local density approximation (LDA) in the (FP-LMTO), and calculated the frequency dependent imaginary dielectric function, real dielectric function, and electron energy loss spectrum [11].

The profiles for the imaginary part of the dielectric function has five peaks denoted by E1, E2, E3, E4 and E5. The peak position of E1 is located at  $0.175$  eV, E2 is located at  $0.2$  eV, E3 is located at  $0.33$  eV and E4 is located near  $0.5$  eV but E5 is located at  $2.0$  eV from transition N  $2p$  VB to the transition from Tb  $4f$  CB, respectively as shown in Fig. 4a.

While, the profiles for the imaginary part of the dielectric function has four peaks. Peaks E1 and E2 are  $3.93$  eV,  $5.82$  eV from transition O  $2p$  VB to the transition from Tb  $4f$  CB, respectively, and E3, E4 are  $9.29$  eV,  $11.68$  eV from transition O  $2p$  VB to the transition from Tb  $5d$  CB as illustrated in Fig. 4b.

And, five peaks for the imaginary part of the dielectric function. Peaks E1 and E2 are  $3.86$  eV,  $4.19$  eV from transition S  $3p$  VB to the transition from Tb  $4f$  CB, respectively. Peaks E3, E4 and E5 are  $6.98$  eV,  $9.74$  eV and  $10.59$  from transition S  $3p$  VB to the transition from Tb  $5d$  CB as displayed in Fig. 4c.

Finally, Fig. 4d shows five peaks for the imaginary part of the dielectric function. Peaks E1 and E2 are  $3.456$  eV,  $4.28$  eV from transition Se  $4p$  VB to the transition from Tb  $4f$  CB, respectively. Peaks E3, E4 and E5 are  $6.97$  eV,  $8.7$  eV and  $9.35$  from transition Se  $4p$  VB to the transition from Tb  $5d$  CB.

### 4 Conclusions

Using the DFT based FP-LMTO approach inLSDA, the structural, magnetic, electronic and optical properties of TbX ( $X = N, O, S$  and Se) for the two cubic structures NaCl and CsCl were investigated. The main conclusions can be summarized as follows:



- We have found that their structural stabilities are of the B1-NaCl type in the ferromagnetic state for all these compounds. The calculated lattice constants are in good agreement with the available theoretical and experimental data.
- Another part of this work is oriented towards the electronic properties, in particular the band structure and the density of states (DOS). The structure of the calculated spin-polarization band for TbX has an almost semi-metallic character for the four compounds.
- We have also studied the magnetic properties, in particular the total magnetic moment of each compound, and each atom, and we have found that the magnetic moment of Tb contributes largely to the total magnetic moment of the elementary cell.
- For the optical properties, in general we have found good results despite the unavailability of experimental and even theoretical results for some compounds. Concludes that the LSDA of FP-LMTO method seems very suitable for the study of Terbium binaries.

## References

1. Bhardwaj, P., Singh, S.: Proceedings of the World Congress on Engineering 2011, Vol III WCE. London (2011)
2. Kanchana, V., Vaitheeswaran, G., Svane, A., Heathman, S., Gerward, L., Staun Olsen, J.: Acta crystallographica section b structural science, crystal engineering and materials ISSN 2052-5206, received 12 September 2013, Accepted 5 May (2014)
3. Bhardwaj, R.: Mater. Sci.-Poland **34**(1), 45–52 (2016). Published Online: 2016-04-27DOI: doi:[10.1515/msp-2016-0026](https://doi.org/10.1515/msp-2016-0026)
4. Vaitheeswaran, G., Kanchana, V., Heathman, S., Idiri, M., Le Bihan, T., Svane, A., Delin, A., Johansson, B.: Phys. Rev. B **75**, 184108 (2007)
5. Singh, M., Gour, A., Singh, S.: Acta Physica Polonica A **123**(4), (2013)
6. Dergal, S., Merad, A.E., Brahmi, B.N.: Columbia international publishing. Amer. J. Mater. Sci. Technol. **2**, 40–49 (2013)
7. Kaurav, N., Kuo, Y.K., Joshib, G., Choudhary, K.K., Varshney, D.: High Press. Res. **28**(4), 651–663 (2008)
8. Sahu, P.C.H., Chandra Shekar, N.V.: Pramana- J. Phys. **54**(5), 685–708 (2000). Indian Academy of Sciences
9. Ameri, M., Belkharroubi, F., Ameri, I., Al-Douri, Y., Bouhaf, B., Boufadi, F.Z., Touia, A., Boudia, K., Mired, F.: Mater. Sci. Semicond. Process. **26**, 205–217 (2014)
10. Petit, L., Tyer, R., Szotek, Z., Temmerman, W.M., Svane, A.: J. Phys. **12**, 113041 (2010). 20pp
11. Zellat, K. et al.: Computational investigation of electronic and optical properties of Si, Ge and Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys using the FP-LMTO method augmented by a plane-wave basis. Amer. J. Condensed Matter Phys. **2**(1), 1–10 (2012)
12. Krogh Andersen, O.: Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975)
13. Weyrich, K.H., Brey, L., Christensen, N.E.: Phys. Rev. B **38**(2), (1988)
14. Bensaid, D., Benkhetou, N.-E., Kourdassi, A.: J. Modern Phys. **2**(7) (2011). Paper ID 5825, 9 pages
15. Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
16. Singh, S.K., Verma, U.P.: J. Phys. Conf. Ser. **640**, 012029 (2015)
17. Verma, A.S.: African Phys. Rev. **3**, 0003 (2009)
18. Kocak, B., Ciftci, Y.O., Colakoglu, K., Deligoz, E.: Phys. B: Condensed Matter **405**(19), 4139–4144 (2010)
19. Louhibi-Fasla, S., Achour, H., Kefif, K., Ghalemb, Y.: Physics Procedia **55**, 324–328 (2014)
20. Natali, F., Ruck, B.J., Plank, N.O.V., Trodahl, H.J., Granville, S., Meyer, C., Lambrecht, W.R.L.: Progress Mater. Sci. **58**, 1316–1360 (2013)
21. Sieve, B., Chen, X.Z., Henning, R., Brazis, P.: Contribution from the department of chemistry, center for fundamental materials research, and department of physics. J. Am. Chem. Soc. **123**, 7040–7047 (2001)
22. Larson, P., Lambrecht, W.R.L., Chantis, A., van Schilfgaarde, M.: Phys. Rev. B **75**, 045114 (2007)
23. Aerts, C.M., Strange, P., Horne, M., Temmerman, W.M., Szotek, Z., Svane, A.: Phys. Rev. B **69**, 045115 (2004)
24. Swanson, H.E., McMurdie, H.F., Morris, M.C., Evans, E.H.: National bureau of standards monograph 25 - section 5 Issued August 31 (1967)
25. Xue, D., Betzler, K., Hesse, H.: J. Phys.: Condens. Matter **12**, 3113 (2000)
26. Schobinger-Papamantellos, P., Niggli, A., Fischer, P., Kaldis, E., Hildebrandt, V.: J. Phys. C Solid State Phys. **7**(11), (1974)
27. Wachter, P.: Physical properties of some stoichiometric rare earth nitride single crystals. Adv. Mater. Phys. Chem **5**, 96–131 (2015)
28. Hulliger, F.: Handbook Phys. Chem. Rare Earths **4**, 153–236 (1979)
29. Rukmangad, A., Aynyas, M., Sanyal, S.P.: Indian J. Pure Appl. Phys. **47**, 114–118 (2009)
30. Singh Yadav, D., et al.: J. Pure Appl. Ind. Phys. **6**(12), 221–227 (2016)