



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté de sciences et SNV
Département de sciences de la matière

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la matière
Chimie
Chimie des matériaux

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Khaoula LATELLI

Le :

Effet de pression sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'oxyde d'holmium : Etude *ab initio*.

Jury :

<i>M. Karima BOUNAB</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Président</i>
<i>M. Rachid MAKHLOUFI</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Abdelhakim CHADLI</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Biskra</i>	<i>Rapporteur</i>

Année universitaire : 2021/2022

Dédicace

Je dédie mon travail à :

À mon très cher père, ma très chère mère, sans lesquelles ce travail n'aurait jamais atteint son niveau.

À mes frères et mes sœurs, en son nom et lieu.

À toute ma famille latelli.

À mes amis et tous ceux qui me sont chers.

Ma chère amie, mon binôme : M.hasnai.

Remerciement

Je tiens à remercier Allah qui m'a donné la force de faire ce modeste travail.

*Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers ma directeur de mémoire, le **Docteur Abdelhakim CHADLI**, pour ses conseils avisés tant sur le traitement de mon sujet de mémoire que pour son soutien moral. J'ai apprécié la rigueur de son encadrement ainsi que les longs moments passés à corriger ce manuscrit de mémoire. Je le remercie pour ces qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques qui m'ont été très précieuses. Merci pour votre disponibilité permanente et votre soutien durant cette année. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour lui et toute sa famille.*

*Ainsi, je remercie les membres du jury **Dr. Karima Bounab** et **Dr. Rachid Makhloufi** qui ont accepté d'évaluer mon travail, je leurs présente toute mes gratitude et mes profonds respects.*

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des enseignants de département de sciences de la matière à l'université de Biskra en particulier ceux de la filière de chimie, pour leurs encadrement tout au long de mes cinq années de formation.

Je souhaite exprimer enfin mes gratitude et mes vifs remerciements à toute la famille et mes amis pour leur soutien.

Merci à tous.

Khaoula

Liste des abréviations

APW: Ondes Planes Augmentées, En anglais: Augmented Plane Wave.

DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, En anglais: Density Functional Theory.

DOS: Densités des Etats, En anglais: Density Of States.

E_{XC}: Energie d'échange-corrélation, En anglais: Exchange-Corrélation energy.

FM: ferromagnétique.

FP-LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total.

En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Wave.

GGA: Approximation du Gradient Généralisé.

En anglais: Generalized Gradient Approximation.

HF: Hartree-Fock.

KS: Kohn et Sham.

LAPW: Ondes Planes Augmentées Linéarisées.

En anglais: Linearized Augmented Plane Wave.

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals.

LDA: Approximation de la Densité Locale.

En Anglais: Local Density Approximation.

MBJ: Potentiel de Becke et Johnson modifié« En anglais:Modified Becke-Johnson.

MRC: La Magnétorésistance Colossale « En anglais: Colossal Magneto Résistance CMR.

MT: Muffin-Tin.

OA: Orbitale atomique.

OM: Orbital moléculaire.

R_{MT}: Rayon de Muffin-tin.

SCF: Champs Auto-Cohérente, En Anglais: Self-Consistent Field.

t: Facteur de tolérance, En anglais: Tolérance factor.

TB-mBJ: Potentiel de Becke et Johnson (Tran-Blaha modifié).

En anglais: Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel.

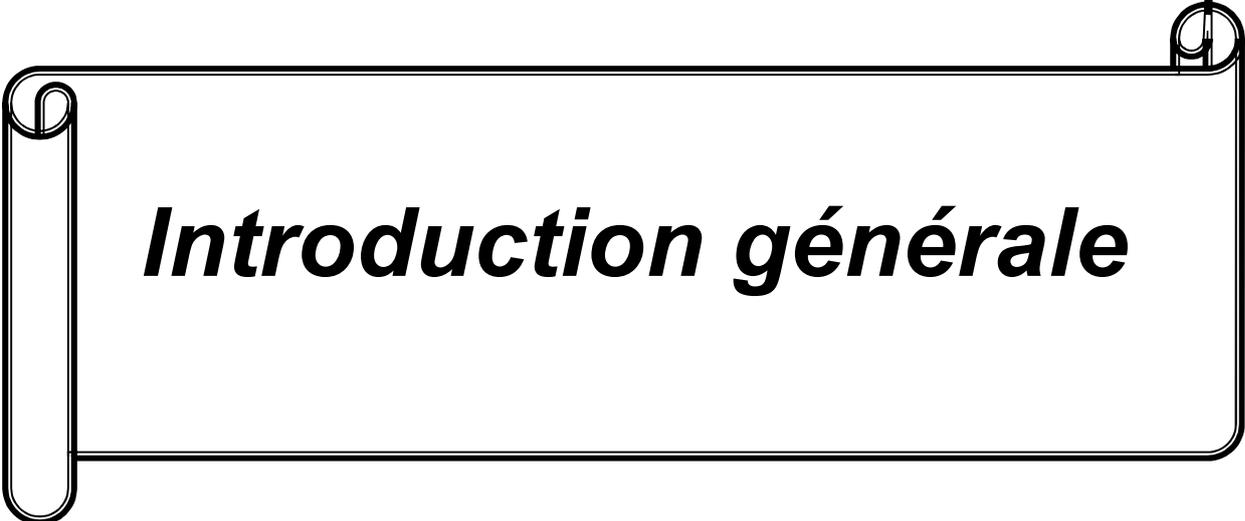
TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle.

En anglais: Total / Partial density of states.

Table de matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralité sur les oxydes de terres rares	4
I-Introduction	4
II -Présentation des terres rares	4
2-Usages et consommation	6
III -Les oxydes de terres rares	7
1-L'importance des oxydes des terres rares	7
2-variété d'oxydes de terres rares	8
3-Simplicité et complexité des oxydes de terres rares	8
4-Propriétés des oxydes des terres rares	9
4-1-Les propriétés électriques	9
4-2-Propriétés magnétiques	11
4-3-Propriétés spectroscopiques	12
4-4- Propriétés du transport atomique	13
5-Utilisation des oxydes des terres rares	14
6-L'oxyde d'holmium (Ho₂O₃)	16
Références	17
Chapitre II : Le cadre théorique	20
I. Introduction	20
II. Fondements de la chimie quantique	20
II.1 Equation de Schrödinger	20
II.2 Opérateur Hamiltonien	21
III. Approximations de bases	22
III.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	22
III.2. L'approximation des électrons indépendants	23
III.2. L'approximation LCAO	24
III.3. L'approximation orbitale	24
IV. Méthodes de calcul	26
IV.1. La méthode de Hartree-Fock	27
IV.2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT	28
a. La densité électronique	29
b. Théorèmes de Hohenberg et Koh	29

c. Equation de Kohn-Sham	30
d. Résolution des équations de Kohn-Sham	32
- Approximation de la densité locale LDA	33
- Approximation du gradient généralisé GGA	34
L'approximation mBJ (potentiel de Becke et Johnson modifié) :	34
IV.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	36
- La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW+LO)	38
- Avantages de la méthode LAPW	38
- Le code Wien2K	39
Référence	41
Chapitre III : Etude des propriétés électronique et magnétique de l'oxyde Ho₂O₃	44
I. Introduction	44
II.1. Détail de calcul	45
II.2. Test de convergence	46
III. Les propriétés structurales de Ho₂O₃	49
IV. Propriétés électroniques de Ho₂O₃	51
a. La structure de bande	51
b. Densité d'états électroniques DOS	54
c. la densité électronique :	54
V. Propriétés magnétiques de Ho₂O₃	56
Références	58
Conclusion générale	60



Introduction générale

Introduction Générale

Les matériaux magnétiques font partie intégrante de notre vie de tous les jours. Ils sont en effet à la base de nombreuses applications aussi bien dans le domaine de l'énergie, avec la production et la distribution d'électricité, que dans le domaine du stockage et du traitement de l'information, avec les disques durs et autres supports de stockage, ou encore dans le domaine médical, avec l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

Dans le contexte de miniaturisation introduit en 1959 par R. Feynman lors de son fameux discours sur l'approche top-down, "There is plenty of room at the bottom", la volonté de ramener à l'échelle moléculaire les principes du magnétisme a donné naissance, au début des années 1990, au magnétisme moléculaire. Ce domaine, qui fait aujourd'hui encore l'objet d'une intense activité de recherche, consacrée en particulier à l'étude *ab initio* des propriétés électro-magnétiques de la matière à l'état solide.

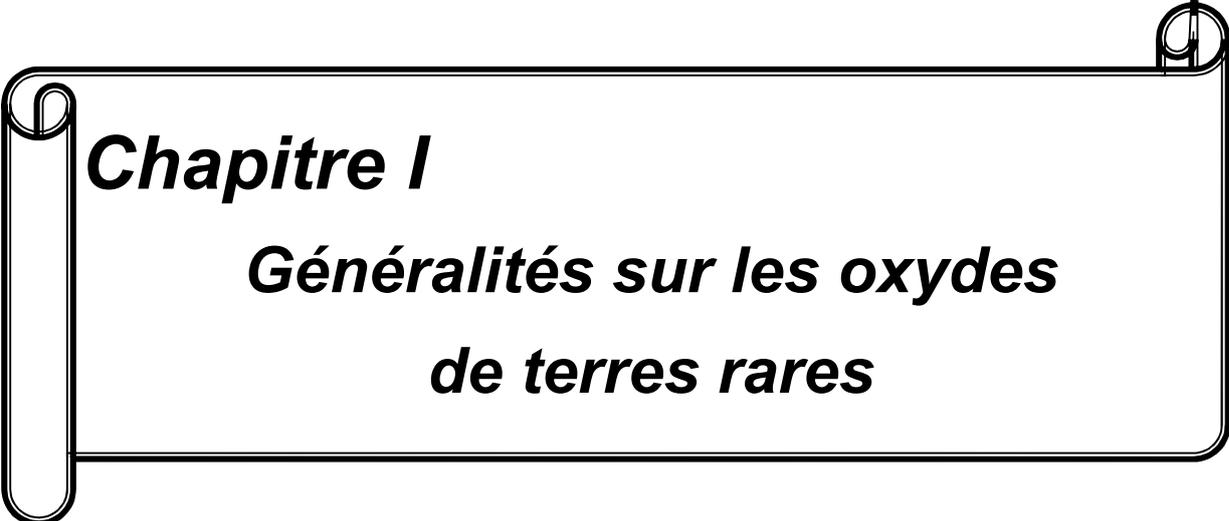
Depuis une dizaine d'années, les ions lanthanide sont en effet employés avec succès pour la synthèse de composé-aimants. Possédant une forte anisotropie intrinsèque de même que des états de spin élevés, ces ions sont des candidats de choix pour la synthèse de molécules caractérisées par une forte anisotropie magnétique, une barrière pour le renversement du moment magnétique allant d'une dizaine à quelques centaines de nombres d'onde et une relaxation lente du moment magnétique. Ces Propriétés sont liées notamment à la coexistence du couplage spin-orbite et de l'interaction de champ cristallin dans les complexes à base d'ions lanthanide.

La plupart des matériaux à base de terres rares ont été produits à partir d'oxydes de terres rares R_2O_3 ou RBO_3 (R : élément de terre rare ; La - Lu, Sc, Y et B : métal de transition). Ces oxydes ont des applications industrielles immenses et dans divers domaines, à savoir les formulations de catalyseurs (comme dans la catalyse automobile), dans les industries liées au verre (fabrication du verre, décoloration ou coloration, polissage du verre et autres applications similaires), ainsi la fabrication d'aimants permanents représente près de 70 % de l'utilisation des oxydes de terres rares.

D'autres applications industrielles importantes concernent l'industrie métallurgique (utilisée comme additif dans les alliages métalliques Fe ou Al), la céramique (notamment dans le cas du Y), les applications liées à l'éclairage (sous forme de phosphore), en tant que composants d'alliage de batterie, ou en piles à combustible à oxyde, entre autres. De plus, mais non moins importantes, il existe des applications à petite échelle, telles que les utilisations biomédicales de systèmes nano-particulaires contenant des oxydes de terres rares

pour le traitement du cancer ou comme marqueurs de détection tumorale, ou comme écrans solaires cosmétiques pour la protection de la peau.

Dans le cadre de notre travail, on s'intéresse à une étude théorique par la DFT en utilisant la méthode des ondes planes FP-LAPW des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'oxyde de holmium Ho_2O_3 en fait rationaliser du comportement électronique et magnétique de notre oxyde. Le manuscrit est subdivisé après cette introduction en trois chapitres, dans le premier chapitre, un rappel bibliographique sur les oxydes de terres rares : la structure et quelques propriétés physico-chimique. Le chapitre deuxième contient le cadre théorique, et présente les fondements théoriques de l'outil de la simulation quantique utilisé, à savoir la méthode FP-LAPW basée sur la fonctionnelle de la densité DFT. Le troisième chapitre consacré aux résultats obtenus pour le composé étudié par la méthode utilisée FP-LAPW, à savoir les propriétés structurales électroniques, magnétiques et aussi l'effet de pression sur le gap énergétique et le moment magnétique de notre composé.



Chapitre I

Généralités sur les oxydes de terres rares

I. Introduction

Les Terres Rares (RE : en anglais Rare Earth) ont été découvertes à partir de la fin du 18^{ème} siècle, mais les différents éléments de ce groupe n'ont été découverts et séparés que progressivement au cours du 19^{ème} siècle, le dernier élément à en être isolé étant le lutétium, en 1907. Leurs usages ont été très limités jusqu'aux années 1960 (ferrocérium des pierres à briquet), puis divers usages technologiques ont commencé à apparaître dans les années 1970 (europium pour les écrans cathodiques couleur, lasers, etc.) puis se sont diversifiés et étendus [1].

II. Présentation des terres rares

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (noté de façon générique Ln par la suite) constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de $Z=57$ (lanthane) au $Z=71$ (lutécium), situés tous dans une même ligne du tableau périodique, auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). L'yttrium (colonne IIIb, 5^{ème} période) se trouve dans le tableau périodique immédiatement au dessus des lanthanides. Ayant la même valence, le même rayon ionique, et la même électronégativité que le dysprosium, l'holmium et l'erbium [2,3]. Elle est essentiellement caractérisée par la présence de sous-couches insaturées $5d^1$ et $4f$ et d'une sous-couche saturée $6s^2$. À partir du xénon, gaz rare qui précède les lanthanides, la configuration électronique s'écrit :



Les éléments des Terres Rares n'ont pas de rôles biologiques connus et n'ont pas de toxicité aux doses d'exposition usuelles, et à partir du lanthane jusqu'au lutétium, les éléments suivants proviennent du remplissage de la sous-couche $4f$ par quatorze électrons successifs. Ils sont donc classés dans la même case de la classification périodique des éléments. L'existence de la sous-couche $4f$ non saturée confère aux lanthanides des propriétés magnétiques et optiques remarquables : moments magnétiques très élevés, en particulier pour **Tb**, **Dy**, **Ho**, **Er**, spectres d'absorption et d'émission à bandes fines, etc. Ces propriétés sont à l'origine de nombreuses applications, en particulier en électronique (luminescence, magnétisme) [1]. D'autres caractéristiques et propriétés physiques des oxydes sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 1 : Les éléments des terres rares

Symbole	Dénomination	N.A (Z)	Masse atomique
Sc	Scandium	21	44,96
Y	Yttrium	39	88,91
La	Lanthane	57	138,91
Ce	Cérium	58	140,12
Pr	Praséodyme	59	140,91
Nd	Néodyme	60	144,24
Pm	Prométhium	61	(145 $\bar{7}$)
Sm	Samarium	62	150,35
Eu	Europium	63	151,96
Gd	Gadolinium	64	157,25
Tb	Terbium	65	158,92
Dy	Dysprosium	66	162,50
Ho	Holmium	67	164,93
Er	Erbium	68	167,26
Tm	Thulium	69	168,93
Yb	Ytterbium	70	173,04
Lu	Lutétiun	71	174,97

Tableau 2: Les propriétés physiques des oxydes des terres rares : [4]

Element	Formule de l'oxyde calciné à l'air	Densité de l'oxyde	Forme cristalline de l'oxyde	Température de fusion de l'oxyde (°c)
Sc	Sc ₂ O ₃	3,85	Cubique	2400
Y	Y ₂ O ₃	4,8 à 5,0	Cubique	2415
La	La ₂ O ₃	6,51	hexagonale	2250
Ce	CeO ₂	7,3	Cubique	1950
Pr	Pr ₆ O ₁₁	6,57	hexagonale	2200
Nd	Nd ₂ O ₃	7,24	hexagonale	2272
Sm	Sm ₂ O ₃	7,43	Cubique	2325
Eu	Eu ₂ O ₃	7,42	Cubique	2050
Gd	Gd ₂ O ₃	7,4	Cubique	2340
Tb	Tb ₂ O ₇	7,87	Cubique	2200
Dy	Dy ₂ O ₃	7,8	Cubique	2340
Ho	Ho ₂ O ₃	8,45	Cubique	2360
Er	Er ₂ O ₃	8,6	Cubique	2355
Tm	Tm ₂ O ₃	8,6	Cubique	2400
Yb	Yb ₂ O ₃	9,2	Cubique	2346
Lu	Lu ₂ O ₃	9,42	Cubique	2490

2-Usages et consommation

Les différents éléments des Terres Rares ont des secteurs d'utilisations variés, avec un large éventail de tonnages et de taille des marchés selon les éléments [1].

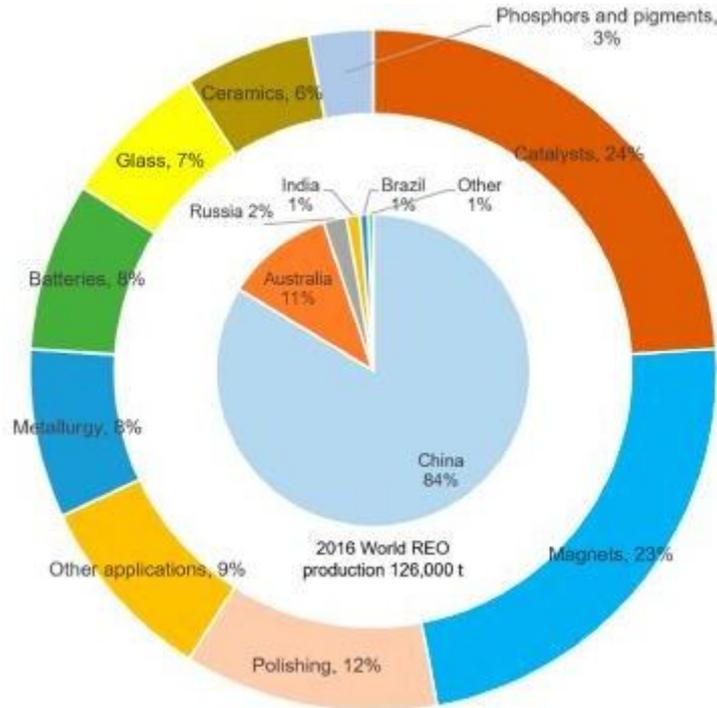


Figure 01 : La distribution de la production et de la consommation mondiale de terres rares en 2015, les données de consommation obtenues [5], les données de production adaptées [6].

III. Les oxydes de terres rares

1. L'importance des oxydes de terres rares

De nos objets personnels tels qu'un lecteur de disque compact portable à un super ordinateur ou un énorme accélérateur de destruction d'atomes, de nombreux matériaux de terres rares jouent un rôle crucial dans tels systèmes. Une automobile est un ensemble de masse de terres rares. C'est parce que les ions de terres rares présentent des propriétés uniques. Notons ici l'utilité des terres rares pour les aimants permanents et des matériaux luminescents pour les systèmes de télévision et d'éclairage.

La plupart des matériaux de terres rares ont été produits à partir d'oxydes de terres rares. Les oxydes mixtes de terres rares de type pérovskite sont bien connus pour les supraconducteurs à haute température, les matériaux ferroélectriques ou les procédés de raffinage des métaux des terres rares qui ont besoin de leurs oxydes comme matériaux de départ.

Les oxydes de terres rares sont importants pour l'industrie du verre, par exemple, non seulement les composants en verre mais aussi le polissage de surface. La plupart des oxydes de terres rares sont généralement stables et chimiquement actifs. Comme on le voit ci-dessous, les sesquioxydes de type C R_2O_3 , sont liés à la structure de fluorite CaF_2 ou RO_2 , à partir de laquelle les sesquioxydes de type C sont dérivés en éliminant un quart des anions

oxydes. En d'autres termes, les sesquioxydes de type C ont beaucoup de défauts qui peuvent agir comme des chemins de diffusion efficaces pour les réactifs lors de réactions chimiques.

2. Variété d'oxydes de terres rares :

Les états d'oxydation des ions de terres rares dans les oxydes peuvent être compris en termes de potentiels de réduction. Généralement, l'état trivalent est le plus stable en solution aqueuse et par conséquent, les sesquioxydes R_2O_3 existent pour tous les ions de terres rares. Cependant, certaines conditions permettent des oxydes inférieurs ou supérieurs.

Bien entendu, la composition de tout oxyde de terre rare dépend de la température, du potentiel d'oxygène et qu'il soit en équilibre ou non, bien que la stabilité de l'état de valence d'un ion donné en solution aqueuse soit une bonne référence rapide pour la stabilité des oxydes.

Les sesquioxydes R_2O_3 cristallisent sous trois formes, structures de type A (hexagonale), de type B (monoclinique) et de type C (cubique), selon le rayon ionique de l'ion de terre rare. Les ions de terres rares plus légers, de La^{3+} à Nd^{3+} donnent la forme A. Ces ions se sont avérés former la structure de type C, mais cette observation semble être due à la stabilisation des impuretés ou à une phase métastable.

Un exemple d'oxyde de type B est donné par Sm_2O_3 . D'autres sesquioxydes de terres rares donnent les oxydes C-type. Les oxydes supérieurs où le rapport oxygène/métal x dans les oxydes est compris entre 1,5 et 2,0 sont observés pour le cérium, le praséodyme et le terbium. Ces oxydes exhibent des dioxydes de type fluorite, ce qui ne signifie pas nécessairement $x = 2,0$ mais généralement la valeur x est légèrement inférieure à 2,0.

Encore une fois, la composition de ces oxydes dépend de la température, du potentiel d'oxygène et de l'état physique, et bien évidemment de leur mode et conditions de préparation et de traitement.

3. Simplicité et complexité des oxydes de terres rares :

Il est inévitable d'avoir certains types de défauts dans les solides, en particulier dans les oxydes de métaux de transition et les oxydes de terres rares, car les molécules d'oxygène, qui est un contre-composant de l'oxyde métallique, sont très volatiles même à basse température et peuvent s'échapper facilement du solide.

Plus fondamentalement, le terme d'entropie d'état requiert l'existence de défauts. La plupart des phénomènes de transport dans les solides, par exemple la diffusion d'ions, sont contrôlés par des défauts. Au dernier siècle, la connaissance des défauts d'un solide, en particulier d'un oxyde, a été explorée de manière approfondie. La contribution de **Schottky** et **Wagner** a réussi à cerner le problème sur une base quantitative et à promouvoir la découverte du transistor semi-conducteur. L'idée de non-stœchiométrie a été développée par **Berthollet**.

La façon dont l'existence d'un défaut ponctuel dans un composé est : une distribution statistique aléatoire ou la structure liée ? Les données expérimentales sont le meilleur moyen d'explorer la vérité. Les observations indirectes et directes de l'arrangement des atomes d'un solide sont une méthode expérimentale puissante. La théorie et les techniques de diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons ont été développées pour l'observation indirecte de la structure atomique d'un composé (14) et la microscopie électronique à haute résolution a été développée pour l'observation directe de l'arrangement des atomes d'un composé au niveau atomique [7].

4. Propriétés des oxydes des terres rares :

Les oxydes des terres rares possèdent une ionicité importante, ce qui les rapproche des halogénures d'alcalins, mais leur moindre sensibilité à la contamination permet d'envisager des études expérimentales plus approfondies.

Ces matériaux sous forme de nanoparticules font déjà l'objet d'études en raison de leurs propriétés spectroscopiques, mais en raison des méthodes de synthèses employées, principalement chimiques, où la contamination est importante, peu d'études fondamentales poussées ont été réalisées. Ces différentes caractéristiques font des oxydes de terre rares des matériaux d'étude particulièrement intéressante [2, 3].

4.1. Les propriétés électriques :

La conductivité(σ) des sesquioxydes de terres rares diminue avec l'augmentation du numéro atomique (Z) selon *le tableau 3* [8] avec une conduction de type **p**. Une coupure apparaît à **550-600 °C** (T_B : break température) dans relation de **log σ vs. $1/T$** pour la plupart des oxydes de terres rares. En revanche, l'augmentation de l'énergie d'activation avec l'augmentation de Z a été observée simultanément avec une diminution de la conductivité. Une augmentation considérable de la conductivité ionique a été observée pour les oxydes de terres rares à des températures plus élevées du point d'inflexion (T_B) mentionnés. Les contributions électroniques et ioniques à la conductivité électrique ont été étudiées et de la dépendance à la pression d'oxygène, il a été conclu que la conduction ionique est principalement due sites vacants d'oxygène.

Tableau 3. Données sur la conductivité électrique des sesquioxydes de terres rares (R₂O₃).

R	T _B (°C)	E ₁ (eV) (T<T _B)	E ₂ (eV) (T<T _B)	σ 400°C (*10 ⁹ Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	σ 650°C (*10 ⁹ Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
La	270	0,7	1,05	230	1700
Pr	320	0,4	0,95	300	3450
Nd	-	-	1,15	25	1450
Sm	560	0,6	1,28	20	880
Eu	570	0,6	1,35	5	150
Gd	560	0,5	1,57	5	130
Tb	280	0,4	0,95	3	200
Ho	575	0,7	1,61	5	160
Yb	605	0,5	7,5 :11,61	3	50
Y	-	-	1,10	-	55

« T_B est la température de rupture dans les tracés log - 1/T. »

En général, la conductivité des oxydes de terres rares est faible et particulièrement faible pour les terres rares plus lourdes oxydes. Les sesquioxydes de terres rares sont des conducteurs mixtes où l'espèce conductrice principale est bien l'électron avec une certaine contribution de l'ion. La conductivité des oxydes de terres rares se situe entre **10⁻⁹** et **10⁻¹Ω⁻¹cm⁻¹**.

L'ionicité des oxydes calculée à partir de l'équation (1).

$$\text{Ionicité} = \exp(-0,1131/r_{\text{cation}^2}) \dots\dots\dots (1)$$

Tableau 4. L'ionicté des oxydes de terres rares calculée au moyen de l'équation (1).
(Réimprimé avec permission [9].

Oxyde	Ionicté
Sc ₂ O ₃	0,842
Y ₂ O ₃	0,875
La ₂ O ₃	0,917
Pr ₂ O ₃	0,904
Nd ₂ O ₃	0,901
Sm ₂ O ₃	0,893
Eu ₂ O ₃	0,889
Gd ₂ O ₃	0,887
Tb ₂ O ₇	0,877
Dy ₂ O ₃	0,875
Ho ₂ O ₃	0,872
Er ₂ O ₃	0,867
Yb ₂ O ₃	0,858
Lu ₂ O ₃	0,855

4.2. Propriétés magnétiques

Des mesures de sensibilité magnétique (χ) ont été effectuées en les oxydes de lanthanides, principalement pour les sesquioxydes tels que **Eu₂O₃**, **Gd₂O₃** et **Dy₂O₃** plage de température comprise entre **300** et **1300 K** et jugée satisfaisante Théorie de **Van Vleck** .Dans le sesquioxyde de terres rares de type **C**, il existe deux ensembles de positions d'atomes métalliques [10] tel que présenté dans **Fig. 2** [11].Chaque atome de métal est coordonné par six oxygènes au lieu du huit pour le cube d'angle en fluorite.

Deux d'entre eux sont absents la diagonale de la face et les résultats dans un site **C₂** ; Pour l'autre série de huit, les deux postes vacants apparaissent aux extrémités opposées de la diagonale du corps pour former un site **S₆**.

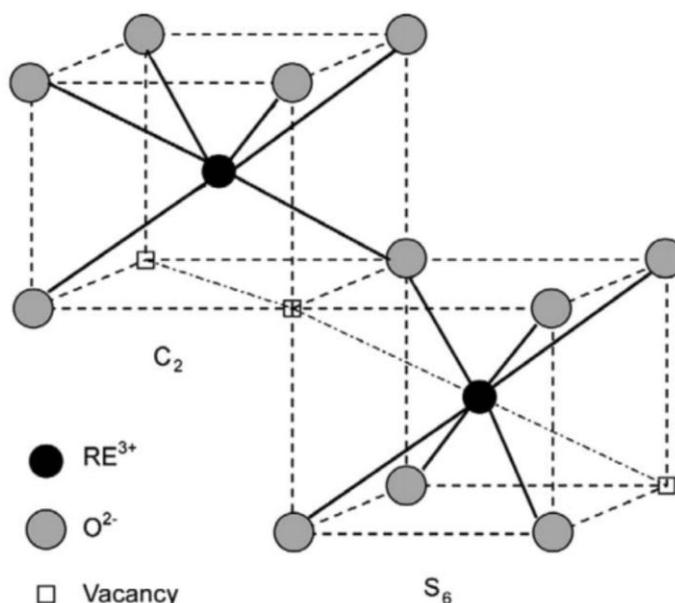


Figure 2: Présentation schématique des deux sites RE à six coordonnées dans les oxydes de terres rares de type C cubiques, [11]

4.3. Propriétés Spectroscopiques

Tous les oxydes stœchiométriques apparaissent de couleur blanche ou pastel clair sauf pour la PrO_2 et TbO_2 qui est de couleur noire ou brun rougeâtre. Les oxydes tels que CeO_x , PrO_x et TbO_x sont bleu foncé, noir et brun foncé, respectivement. La couleur des oxydes varie distinctement avec l'écart du rapport stœchiométrique sauf pour la PrO_2 et la TbO_2 .

Les couleurs des sesquioxydes substœchiométriques existent toutes sombres. Certaines caractéristiques optiques ont été examinées par Eyring [10] et Röhler [12].

Les spectres des oxydes changés de manière régulière avec une augmentation de la teneur en oxygène qui est en bonne conformité à la relation de phase proposée. Les spectres de réflectance diffuse de onze sesquioxydes de terres rares ont également été demandés à des fins d'identification [13]. Analyse qualitative non destructive des ions trivalents de terres rares peuvent être réalisés avec les spectres dans la région proche infrarouge. Les oxydes de terres rares de haute pureté ont été largement appliqués comme point de départ matériaux de divers matériaux fonctionnels. La détermination des terres en haute pureté les oxydes de terres rares deviennent une tâche importante mais difficile.

La spectrophotométrie dérivée d'ordre supérieur a été utilisée pour détermination de Dy, Ho et Er dans des oxydes de terres rares de haute pureté. [14]. Cette méthode est simple et fiable et peut détecter des terres rares de 0,001 à 0,2 %. Les spectres Raman des monocristaux Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Ho_2O_3 et Yb_2O_3 avec C type. Les oxydes cubiques de type C

de R_2O_3 ($R=Eu-Lu$, ainsi que Y , In et Sc) conviennent matériaux de luminescence à haute efficacité grâce à la structure étendue isomorphisme de la phase cubique de type C . Un site est la symétrie point C_2 où l'ion terre rare existe au centre d'un treillis cubique déformé avec deux postes d'oxygène sur une face en diagonale. L'autre est le site S_6 qui possède une symétrie d'inversion et deux vacances d'oxygène apparaît sur une diagonale de la maille. Aussi la force du champ cristallin paramètre N_v augmente de façon monotone avec la diminution du rayon ionique du terre rare ($R=Gd-Lu, Y, Sc$)[11].

4.4. prospérités de transport atomique

Les oxydes de lanthanides liés à la fluorite montrent une diffusion très inhabituelle caractéristique. Jusqu'à ce que la température de la moitié du point de fusion (appelé la température de Tammann), la mobilité atomique dans l'oxyde solide ne devient pas significative. Dans ces oxydes de lanthanides, cette valeur est d'environ $1200\text{ }^\circ\text{C}$ [17]. Autour la température de Tammann est atteinte, les atomes métalliques dans les oxydes de lanthanide juste commencer à migrer dans les oxydes comme cela est généralement évident par les températures requises pour réactions à l'état solide.

Dans les systèmes d'oxyde de fluorite, la mobilité relativement élevée de l'oxygène a été signalée et les données suggèrent que le nombre de transfert ionique d'oxyde est presque égal à $971\text{ }^\circ\text{C}$ [18]. La migration de l'oxygène est encore plus élevée que dans la structure fluorite telle que la zircone stabilisée par calcia (CSZ). Malgré la forte mobilité des oxydes dans les oxydes de terres rares à des températures aussi basses que $300\text{ }^\circ\text{C}$, les oxydes sont pour la plupart des composés thermodynamiques stables, dont les températures de fusion se situent autour de $2500\text{ }^\circ\text{C}$ [19]. Le transport d'anions d'oxyde diminue rapidement à mesure que le numéro atomique du lanthanide dans l'oxyde augmente.

La diffusion de l'oxygène dans les monocristaux (cristaux presque simples ou jumelés) de

Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 et Lu_2O_3 ont été étudiés parp un technique du thermo bilan est présentée dans *le tableau 6* [20].

Les données en supposant que tous les sites d'anions inoccupés sont remplis d'oxygène dissous ions. En d'autres termes, cela signifie que les 16 ions oxygène sont dissous dans chaque unité cellule. Les valeurs de l'énergie d'activation pour la diffusion de l'oxygène dans les sesquioxides sont également énumérées dans le tableau.

La technique TPS (Transient Plane Source) s'est révélée efficace pour mesurer la conductivité thermique, la diffusivité de la poudre d'oxyde de terres rares comme l'oxyde de gadolinium, l'oxyde de samarium et l'oxyde d'yttrium.

Les résultats expérimentaux de conductivité thermique ainsi que la diffusivité thermique des trois oxydes de terre sont présentés au tableau 7.

Tableau 6. Paramètres de diffusion et énergie d'activation pour la diffusion de l'oxygène dans les sesquioxydes de terres rares.

oxyde	D_0 (cm ² .sec ⁻¹)	E_a (cal.mol ⁻¹)
Sc ₂ O ₃	7.72*10 ⁻⁴	38300
Y ₃ O ₃	6.06*10 ⁻⁶	19580
Dy ₁ O ₃	1.63*10 ⁻⁵	26240
Ho ₂ O ₃	7.18*10 ⁻³	40530
Er ₂ O ₃	1.31*10 ⁻⁴	30120
Tm ₂ O ₃	1.14*10 ⁻²	45560
Lu ₂ O ₃	1.88*10 ⁻⁴	29760

Tableau 7. Valeurs expérimentales et théoriques de la conductivité thermique effective et de la diffusivité thermique de différents oxydes de terres rares.

oxide	Mesh No	Porosity	conductivité Thermique W m ⁻¹ .k ⁻¹			Thermal
			λ_{meas}	$(\lambda_{TD})_{meas}$	$\lambda_{théo}$	diffu
Gd ₂ O ₃	200-240	0.58	0.068	0.1937	0.0610	0.130
	240-300	0.54	0.069		0.0687	0.132
	Above300	0.51	0.071		0.0750	0.135
Sm ₂ O ₃	200-240	0.65	0.064	0.2270	0.0560	0.125
	240-300	0.61	0.064		0.0645	0.133
	Above300	0.57	0.072		0.0736	0.139
Y ₂ O ₃	200-240	0.53	0.088	0.2262	0.0820	0.130
	240-300	0.50	0.088		0.0899	0.139
	Above300	0.46	0.098		0.0996	0.135

5. Utilisation des oxydes des terres rares

Les oxydes de terres rares ont diverses applications, notamment : phosphore à haute efficacité, électrode sélective, technologie de capteur, varistor, imagerie in vivo et couches tampons supraconducteurs [21]. Les oxydes de métaux des terres rares, y compris Sc. et Y ainsi que les lanthanides, sont fréquemment utilisés comme catalyseurs et/ou Cependant, il n'existe que quelques rapports systématiques sur l'activité catalytique intrinsèque des oxydes de terres rares pures connu que les OR pures possèdent des caractéristiques

catalytiques attrayantes; par exemple, ils favorisent la réaction d'élimination de Hoffmann dans déshydratation de 2-alcools comme le 2-butanol [22]. Ytterbium(III) Yb_2O_3 , est le catalyseur le plus sélectif pour la formation des oléfines: 4-méthyl-1-pentène et 1-butène sont formés dans la déshydratation du 4-méthyl-2-pentanol et du 2-butanol, respectivement. On sait que La_2O_3 et Sm_2O_3 activent le méthane pour la réaction de couplage oxydative [23].

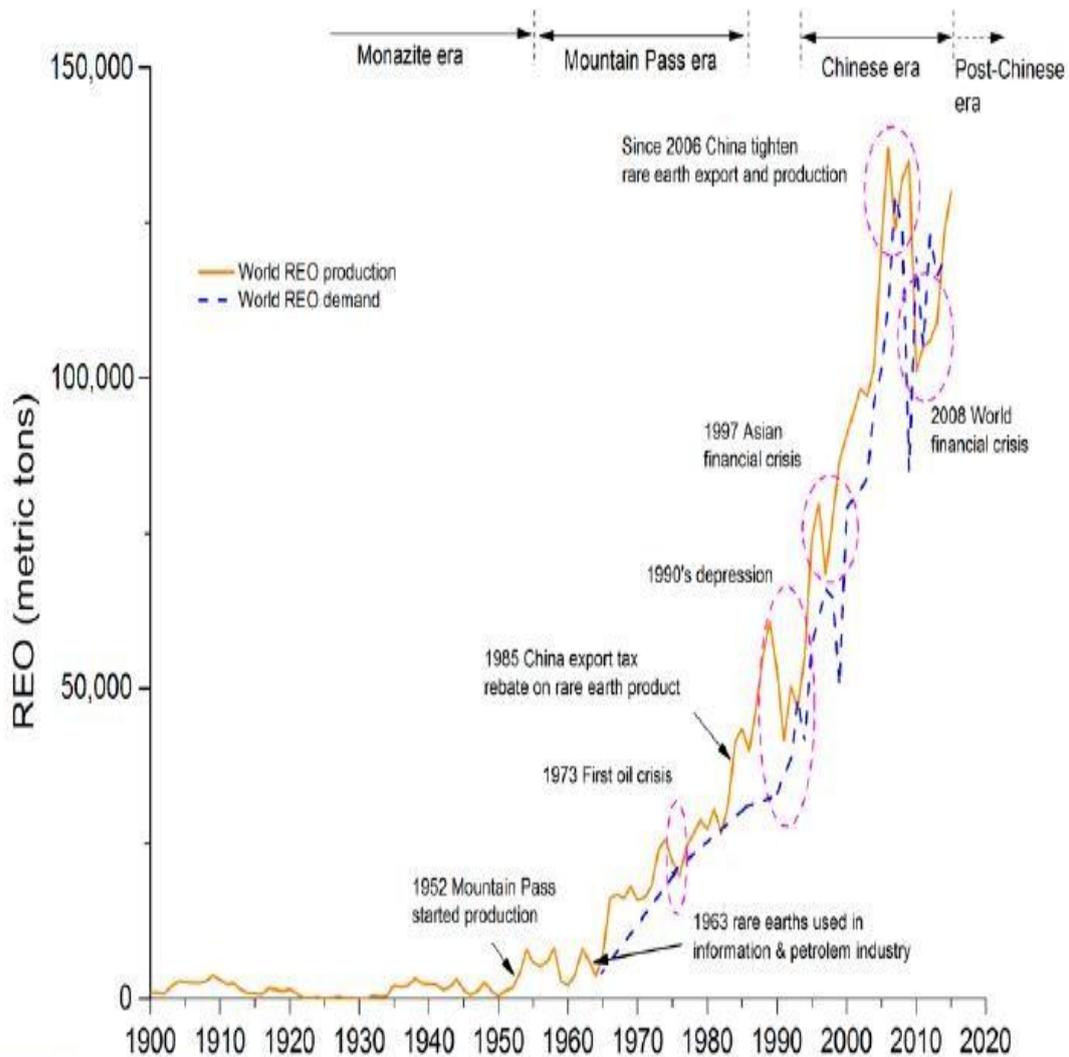


Figure 04 : Production et demande mondiales d'oxydes de terres rares, les données obtenues à partir de [24].

5. L'oxyde d'holmium (Ho_2O_3)

L'oxyde d'holmium (Ho_2O_3) est l'un des très remarquables oxydes de terres rares à étudier pour ses utilisations comme catalyseurs et outils d'étalonnage de longueur d'onde [25,

26]. Jusqu'à présent, une approche de décomposition thermique a été utilisée pour produire Ho_2O_3 [27]. Des nanocristaux d'oxyde d'holmium (Ho_2O_3) ont été préparés par une précipitation simple. technique d'application du dépôt chimique par bain ; L'effet de la température de réaction ($\sim 20^\circ$ C et des échantillons à 90° C) sur les propriétés morphologiques, structurales et certaines propriétés optiques ont été étudiées.

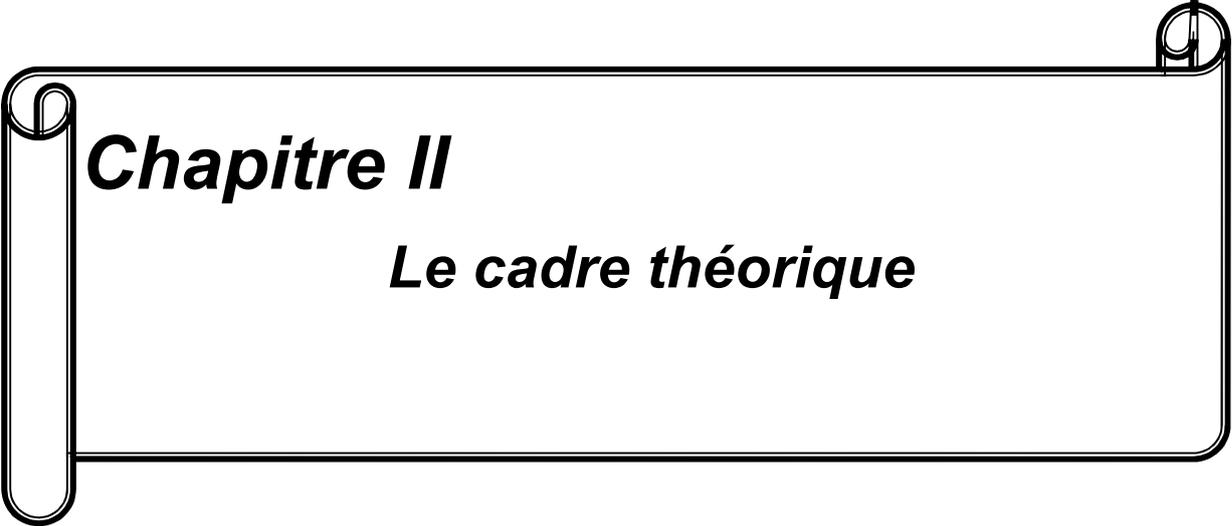
Les échantillons de poudre de Ho_2O_3 ont été analysés en appliquant SEM, FTIR, XRD et absorbance techniques. La morphologie cristalline montre des différences dans les joints de grains ainsi que porosité et emballage granulaire. L'étude des nanomatériaux tels que certains des oxydes de terres rares présente une raison particulière liée à leur structure, comportement morphologique et optique en fonction de la gamme de rapports dans cette direction.

En particulier, l'oxyde d'holmium (Ho_2O_3), est un important oxyde de métal de terre rare, avec des applications comme matériau de base dans la construction de dispositifs de mémoire, de matériaux optiques et films de détection de pH [28] En outre, il a été rapporté que les applications optiques et chimiques présentent une large gamme de propriétés [29]. Pour la préparation de Ho_2O_3 nanocristallin, une variété de techniques, à la fois physiques et chimiques, ont été développées. Pour en citer quelques-uns, nous avons une méthode de diffusion sur gel [30] décomposition thermique [31], méthode hydrothermale [32], sono chimique méthode [33] et technique de frittage par courant électrique pulsé [34].

Références

- [1] K. Bru, P. Christmann, J.F. Labbé, G. Lefebvre. Panorama .France. BRGM /RP-65330 , 3 , (2014)
- [2] L. Levy, Y. Sahoo, K. S. Kim, E. J. Bergey, and P. N. Prasad. Chem. Mater, 14 ,3715,(2002).
- [3] R. P. Andres, R. S. Averback, W. L. Brow, L. E. Brus, W. A. Goddard, A. Kaldor, S. G. Louie, M. Moscovits, P. S. Peercy, S. J. Riley, R. W. Siegel, and Y. Wand. F. Spaepen. J. Mater. Res. 4 ,704, (1989).
- [4] A. Leveque, P. Maestro. Terres rares. Paris. Rhône-Poulenc, 2, (2004)
- [5] Development of a Sustainable Exploitation Scheme for Europe's Rare Earth Ore Deposits. Available Online.
- [6] U.S. Geological Survey. Minerals Year Book—Rare Earths. Available online: (2017).
- [7] G. Adachi et al . Binary Rare Earth Oxides . Netherlands. Kluwer Academic Publishers. 111–133,(2004)
- [8] G.V.S. Rao, S. Ramdas, P.N. Mehrotra, and C.N.R. Rao, *J. Solid State Chem.*, **2**, 377 (1970).
- [9] N.W. Grimes and R.W. Grimes, *J. Phys. Condens. Matter*, 10, 3029 (1998).
- [10] L. Eyring , Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland, Amsterdam .3, 337 (1979).
- [11] E. Antic-Fidancev, J. Holsa, and M. Lastusaari, *J. Alloys Comp*, **341**, 82 (2002).
- [12] J. Rohler, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland, Amsterdam.10, 453 (1987).
- [13] W.B. White, *Appl. Spectro*. **21**, 167, (1967).
- [14] M. Anbu, T.P. Rao, C.S.P. Iyer, and A.D. Damodaran, *Chem. Anal*, **41**, 781 (1996).
- [15] J. Gouteron, J. Zarembowitch, and A-M. Lejus, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **289**, 243 (1979).
- [16] L. Laversenne, Y. Guyot, C. Goutaudier, M.Th. Cohen-Adas, and G. Boulon, *Opt. Mater.*, **16**, 475.
- [17] R.G. Haire and L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland, Amsterdam, Vol.18, p 413 (1994).
- [18] F. Millot and P. de Mierry, *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 797 (1985).
- [19] J.-P. Coutures, R. Verges, and M. Foex, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.*, **12**, 181 (1975).
- [20] M.F. Berard, C.D. Wirkus, and D.R. Wilder, *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 643 (1968).
- [21] A.J. Lundeen, R.V. Hoozer, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 3386–3389.
- [22] J.M. Trillo, S. Bernal, *J. Catal.* 66 , 184–190, (1980).

- [23] M. Kennedy, N.W. Cant, *Appl. Catal.* 75 ,321–330, (1991).
- [24] P. EURARE, Development of a Sustainable Exploitation Scheme for Europe's Rare Earth Ore Deposits,2,(2017)
- [25] J.A. Vaccari, G.S. Brady, H.R. Clauser, *Materials Handbook*, (2002).
- [26] S. Mortazavi-Derazkola, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, Novel simple solvent-less preparation, characterization and degradation of the cationic dye over holmium oxide ceramic nanostructures, *Ceramics International*, 41 ,9593-9601,(2015).
- [27] K.G.L. Eyring, B. Hyde, *Rare Earth Research III*, Gordon and Breach, New York, 153, (1965).
- [28] B.M.A. Zied, A.M. Asiri, Genesis of nanocrystalline Ho_2O_3 via thermal decomposition of holmium acetate: structure evolution and electrical conductivity properties, *J. Rare Earths* 37 , 185–192, (2019) .
- [29] G.A.M. Hussein, B.A.A. Balboul, G.A.H. Mekhemer, Holmium oxide from holmium acetate, formation and characterization: thermoanalytical studies, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* , 56, 263–272, (2000).
- [30] B. Want, F. Dar, Growth and characterization of holmium oxalate heptahydrate crystals, *J. Crystall. Proc. Technol.* 2 , 137–141, (2012).
- [31] M.N. Abdusalyamova, F.A. Makhmudov, E.N. Shairmardanov, I.D. Kovalev, P.V. Fursikov, I.I. Khodos, Y.M. Shulga, Structural features of nanocrystalline holmium oxide prepared by the thermal decomposition of organic precursors, *J. Alloys Compd.* 601 ,31–37, (2014).
- [32] H.I. Lee, S.W. Lee, C.K. Rhee, Y. Sohn, Paramagnetic Ho_2O_3 nanowires, nano-square sheets, and nanoplates, *Ceram. Int.* 44, 17919–17924, (2018).
- [33] S.Z. Ajabshir, S.M. Derazkola, M.S. Niasari, Sono-synthesis and characterization of Ho_2O_3 nanostructures via a new precipitation way for photocatalytic degradation improvement of erythrosine, *Int. J. Hydrogen Energy* ,42 ,15178–15188, (2017).



Chapitre II

Le cadre théorique

I. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes D'électron et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [1].

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Pour décrire un matériau, il faut savoir ces propriétés (électroniques, structurales, optiques...), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent. 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 [2].

Au cours de ce chapitre, nous allons discuter les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont les suivantes. L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) consiste à la séparation des mouvements nucléaires et électroniques.

L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules indépendantes amène à faire l'approximation de Hartree-Fock qui se révèle à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin orbitales mono électroniques, alors qu'en DFT c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

II. Fondements de la chimie quantique

II.1 Equation de Schrödinger

Considérons un système constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}f = f \quad (\text{I-1})$$

Dans laquelle :

- \hat{H} : est l'opérateur *Hamiltonien* qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et Potentielle des particules (électrons et noyaux).
- ψ : La fonction d'onde du Cristal.
- E : L'énergie totale du système.

II.2 Opérateur Hamiltonien

L'*Hamiltonien* \hat{H} est défini par :

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

- T_n est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} \quad (\text{I-3})$$

Où M_i est la masse du noyau i à distance R_i .

- V_{n-n} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-4})$$

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

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-5})$$

- V_{e-e} est l'énergie de répulsion entre les électrons :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-6})$$

- T_e est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} \quad (\text{I-7})$$

Telle que m est la masse de l'électron qui se trouve à distance r_i .

Donc Hamiltonienne totale écrit :

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \\ & -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-8}) \end{aligned}$$

L'équation de Schrödinger **(I.1)** contient $3(Z+1)N\alpha$ variables, $N\alpha$ étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égal à 2.10^{22} . Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

III. Approximations de bases

III.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'équation **(I.1)** peut être simplifiée de la fait que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [3]. L'Hamiltonien décrit dans l'équation **(I.1)** peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [4]. La fonction d'onde nucléaire s'écrit :

$$f(\vec{r}, \vec{R}) = f_n(\vec{R}) f_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I} - 9)$$

De ce fait, l'*Hamiltonien* se réduit à un Hamiltonien électronique.

- L'énergie cinétique du gaz d'électron T_e .
- L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{e-e} .
- Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{ex} .

Soit :

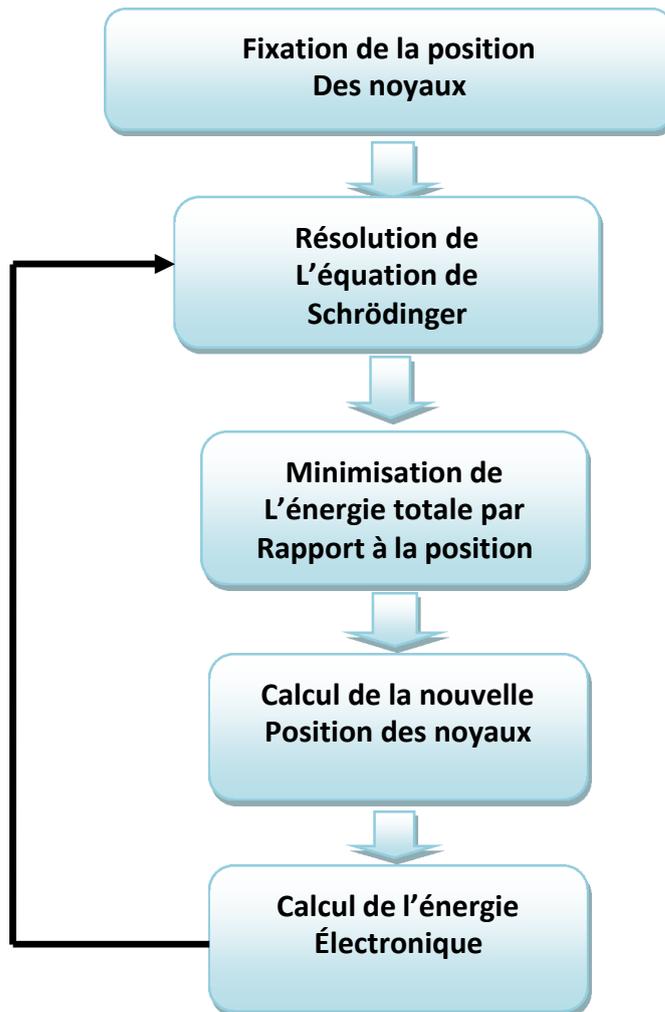
$$H_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{ex} \quad (\text{I} - 10)$$

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}_e f_e = E_e f_e \quad (\text{I} - 11)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{m_e} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \right] \psi = E \psi \quad (\text{I-12})$$

L'équation obtenue (I-10) est plus simple que l'originale (I-2), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [5].



Mise en oeuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer

III.2. L'approximation des électrons indépendants

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, l'approximation à un électron consiste à globaliser les interactions individuelles électron-électron et à écrire que chaque électron évolue dans un potentiel moyen (ou champ moyen) résultant de la présence de l'ensemble des autres électrons. Cette approximation donc ramène le problème de plusieurs électrons en interaction à celui d'un seul électron. Le modèle est qualifié de particules indépendantes car

l'interaction entre deux particules n'existe plus. Toutes les méthodes qui adoptent l'approximation à un électron s'appuient sur le modèle de particules indépendantes à fin d'écrire l'équation de Schrödinger à un seul électron (mono-électronique) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I} - 13)$$

Où $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l'*i*ème électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\varphi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique. On peut alors définir un Hamiltonien électronique approché :

$$\hat{H}_{el, \text{approche}} = \hat{H}_{el}(1) + \hat{H}_{el}(2) + \dots + \hat{H}_{el}(n) \quad (\text{I} - 14)$$

La conséquence de cette approximation est alors que la fonction d'onde totale peut être considérée comme le produit des solutions mono-électroniques de cette équation, on écrit [6] :

$$f_{total} = f(1) \cdot f(2) \cdot \dots \cdot f(n) \quad (\text{I} - 15)$$

III.2. L'approximation LCAO

La détermination analytique des orbitaux est en générale impossible. On applique alors le principe des variations pour chercher des orbitales approchées dont la forme mathématique est facilement manipulable. L'approximation la plus répandue consiste à considérer que les orbitales moléculaires peuvent en bonne approximation être simulées par des Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques des atomes constituant la molécule. Elle porte la dénomination CLOA en français, LCAO en anglais. C'est évidemment une approximation, mais les calculs montrent qu'elle est raisonnable et fournit des résultats qualitativement corrects.

On écrit une orbitale moléculaire (OM) ϕ_i comme une somme d'orbitales atomiques (OA) pondérées par des coefficients numériques :

$$\phi_i = \sum_p c_{pi} \cdot x_p \quad (\text{I} - 16)$$

Où x_p les sont les orbitales atomiques des deux atomes.

Les c_{pi} sont les coefficients LCAO. Ils sont tels que l'énergie électronique calculée est la plus basse possible [7].

III.3. L'approximation orbitale

La fonction d'onde électronique ψ (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), ψ est une fonction à $(2n) + 3$ variables que l'on note communément $(1, 2, \dots, 2n)$.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [3], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $(1, 2, \dots, 2n)$ en un produit de $2n$ fonctions monoélectroniques, de sorte que :

$$\psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad \text{ou l'indice } i \text{ désigne l'orbitale } i$$

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera $\alpha(s)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit:

$$\psi(r, s) = \psi(r)\chi(s) \quad \text{(I-17)}$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement. Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde polyélectronique la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\psi = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \Phi_3(3) \dots \Phi_{2n}(2n) \quad \text{(I-18)}$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe

d'exclusion de Pauli [8]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin ½), un spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons IL vient, par exemple:

$$f(1, 2, \dots, k, \dots, 2n) = -f(1, k, \dots, 2, \dots, 2n) \quad (I - 19)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, 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 la spin-orbitale i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [9] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » :

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{2n}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{2n}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_{2n}) & \phi_2(x_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (I - 20)$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ Est le facteur de normalisation ; $2n$ étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (I - 20) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

IV. Méthodes de calcul

Les recherches théoriques et expérimentales dans le domaine des sciences des matériaux ont connu un grand progrès, grâce à l'apport précieux de la physique numérique, qui a permis la découverte de techniques de calculs performantes. Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories.

- ✓ les méthodes empiriques utilisant les données expérimentales.
- ✓ les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- ✓ Les méthodes ab-initio (de premier Principe), utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques des solides [10].

❖ Méthodes ab initio

Les paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ne sont pas utilisés. Les calculs sont généralement plus complexes nécessitant de gros moyens informatiques. Les calculs ab-initio proviennent, soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) utilisant la fonction d'onde pour décrire le système quantique, soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise la densité électronique. Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul [11].

IV.1. La méthode de Hartree-Fock

L'approximation introduite par Hartree en 1928, l'approximation d'*Hartree* basée sur l'hypothèse d'électrons libres, c'est-à-dire qu'il considère que chaque électron évolue dans le champ créé par les autres électrons. Cela se traduit par un produit de fonctions d'onde comme une fonction totale du système :

$$f = f_1(\mathbf{r}_1) \cdot f_2(\mathbf{r}_2) \cdot \dots \cdot f_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I} - 21)$$

En 1930, Fock a corrigé la méthode de Hartree qui ne respecte pas le Principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [12], c'est-à-dire cette équation ne prend pas en compte le Principe d'exclusion de Pauli [13].

L'approximation de Hartree-Fock [12] a été introduite pour résoudre ce problème en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger. IL s'agit d'une fonction d'onde multiélectronique exprimée comme un déterminant de Slater [14], contenant N fonctions d'onde mono-électroniques pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\mathbf{f}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \mathbf{f}_1(x_1) & \dots & \mathbf{f}_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{f}_1(x_N) & \dots & \mathbf{f}_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I} - 22)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ EST un facteur de normalisation [15].

Ce déterminant qui permet de calculer les fonctions d'onde se minimisant l'énergie totale 9+6d'onde mono-électronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2me} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right] \mathbf{f}_i(\vec{r}) = E \mathbf{f}_i(\vec{r}) \quad (\text{I} - 23)$$

$V_x(r)$ Est le terme de Fock définit par son action sur une fonction d'onde $i(r)$

$$V_x(\vec{r}) f_i(\vec{r}) = \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\mathbf{f}_j(\vec{r}') \mathbf{f}_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I} - 24)$$

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore lacorrélation existante entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. D'autres méthodes ont apparu pour améliorer cette approximation mais d'après leurs résultats, ils sont applicables beaucoup plus en chimiequantique [16], tandis qu'en solide, elles sont moins précises. Les méthodes utilisant lathéorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'avèrent bien plus adaptées.

IV.2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

C'est aux débuts de la mécanique quantique et avec les travaux de Thomas [17] et Fermi [18] qu'avait apparu l'idée d'utiliser la densité électronique au lieu de la fonction d'onde commec'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. Thomas et Fermi ont essayéd'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique enreprésentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Les resultantsobtenus étaient inférieurs à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échangecorrélation. En 1930 Dirac [19] a proposé d'ajouter un terme de correction représentant leseffets d'échange à la fonctionnelle de Thomas-Fermi. Le terme de Dirac provient de la densitéd'énergie d'échange de gaz homogène d'électrons. Malgré cette

amélioration, l'expression de l'énergie totale lui manque un terme supplémentaire qui doit inclure les effets de corrélation électronique.

Le modèle de Thomas-Fermi est intéressant dans le sens où il constitue le premier pas vers une théorie où le calcul compliqué de la fonction d'onde de $3N$ coordonnées spatiales est remplacé par celui d'une fonction plus simple qui est la densité électronique dépendant uniquement de 3 coordonnées. L'approche de Hohenberg et Kohn a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

✓ Fondements théoriques de la DFT

a. La densité électronique

En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique $\rho(r)$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace.

$$\{\rho(\vec{r}) \rightarrow \infty\} = 0$$

$$\{\int \rho(\vec{r}) dr = N_e$$

$\rho(r)$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire dr défini par r . Ainsi, la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que $\rho(r)$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique.

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats [20].

b. Théorèmes de Hohenberg et Koh

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur les théorèmes de *Hohenberg* et *Kohen* [21] : un système composé de N électrons qui circulent dans un potentiel extérieur fixe V_{ex}

b.1. Théorème 1

Hohenberg et Kohen ont représenté V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité des électrons $\rho(r)$, par conséquent la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$.

Avec :

$$F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{I-25})$$

$F_{HK}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohen.

$V_{ext}(\mathbf{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

V_{ee} est l'interaction électron-électron.

b.2. Théorème 2

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état Fondamental.

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (\text{I-26})$$

Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle.

C. Equation de Kohn-Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il nemanque plus que la façon de calculer cette densité. En 1965 Kohn et Sham [21] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée genial est de remplacer le système de particules réelles par un système équivalent à particules indépendantes, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité.

Ainsi le système de départ est remplacé par un système fictif de particules indépendantes plongées dans un potentiel moyen. Le minimum d'énergie du système fictif de Kohn-Sham correspond à l'état fondamental souhaité pour lequel on obtient la densité associée.

La densité de Kohn-Sham s'écrit en fonction des N fonctions d'ondes des particules libres :

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

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique. La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr \quad (\text{I} - 28)$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \int |\nabla \varphi_i(r)|^2 dr \right) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int |\nabla \varphi_i(r)|^2 dr \quad (\text{I} - 29)$$

E_H l'énergie d'Hartree.

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I} - 30)$$

E_{XC} l'énergie d'échange-corrélation

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{eff}} \right) \varphi_i(r) = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{I} - 31)$$

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V^H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{I} - 32)$$

$V_{XC}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I} - 33)$$

Dans cette expression (I - 32), E_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons.

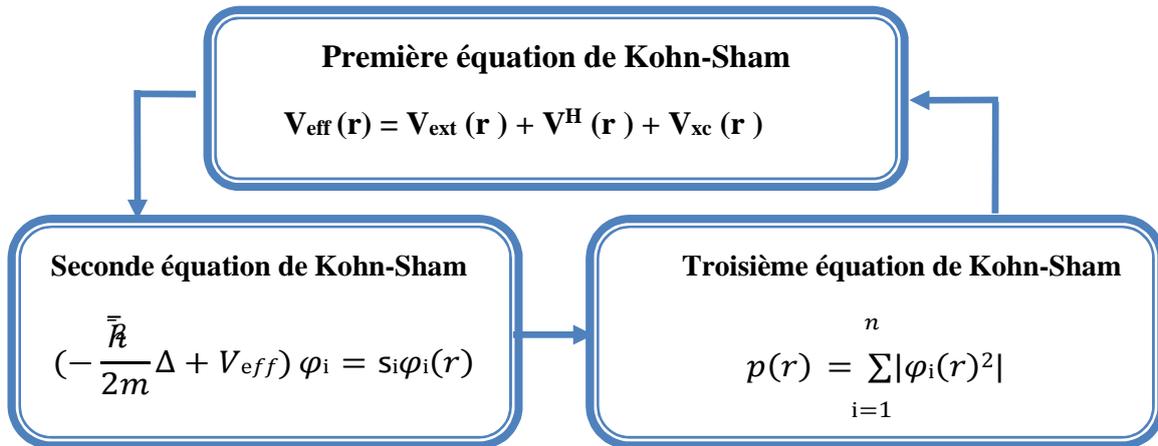


Figure I-1 : Interdépendance des équations de Kohn- Sham

d. 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) :

$$\mathbf{f}_i(r) = \sum C_{ji} \phi_i(r) \quad (\text{I} - 34)$$

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

$$(H - s_i S) C_i = 0 \quad (\text{I} - 35)$$

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - a) \rho_{in}^i + a \rho_{out}^i \quad (\text{I} - 36)$$

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

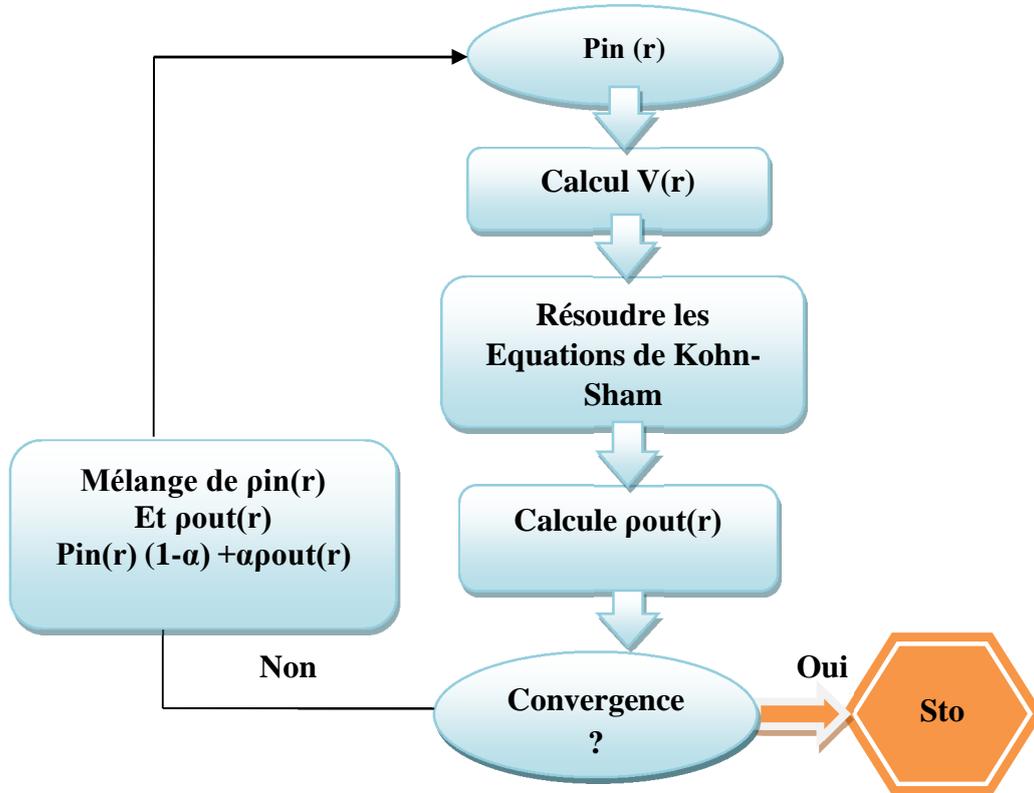


Figure I-2 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

❖ **Approximation de la densité locale LDA:**

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ Kohn et Sham proposaient dès 1965, l'approximation de la densité locale (LDA) [22], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I} - 37)$$

Dans laquelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme r . Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta(\rho(\vec{r})s_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I} - 38)$$

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = s_X^{LDA}[\rho] + s_C^{LDA}[\rho] \quad (\text{I} - 39)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [23] :

$$s_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{I} - 40)$$

❖ Approximation du gradient généralisé GGA :

La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée qui consiste à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient [24] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho, \rho] = \int s_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I} - 41)$$

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

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. À titre d'exemple ces dernières tendent à améliorer les énergies totales [25,26]. 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 [27].

❖ L'approximation mBJ (potentiel de Becke et Johnson modifié) :

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2me} \nabla^2 + V_{eff,\sigma} \right] \phi_{i,\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_{i,\sigma} \phi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{I} - 42)$$

$\phi_{i,\sigma}(\vec{r})$ Sont les fonctions d'onde mono électronique.

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

$$V_{eff,\sigma}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc,\sigma} \quad (\text{I} - 43)$$

$V_{eff,\sigma}^{KS}$ Est la somme du potentiel externe, le potentiel de Hartree et le terme d'échange-corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange-corrélation nécessite des approximations.

Les fonctionnelles approximatives les plus généralement utilisées pour les solides sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA). Bien que LDA et GGA sont des approximations fiables pour le calcul de nombreuses propriétés des solides liées à l'énergie de l'état fondamental, comme les constantes élastiques, La stabilité des différentes structures, le volume théorique et le module de compressibilité, elles ne sont pas toujours suffisantes pour une description correcte de diverses propriétés. Telles que la structure de bandes pour beaucoup de semi-conducteurs et isolants.

Récemment, Tran et Blaha ont proposé une approximation alternative pour améliorer le calcul du gap énergétique en modifiant le potentiel de Becke-Johnson. La fonctionnelle de Tran et Blaha [28] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides). La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [28] est comme suit :

$$V_{x;\sigma}^{mbj}(r) = V_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \frac{\sqrt{2t_\sigma(r)}}{\rho_\sigma(r)} \quad (\text{I} - 44)$$

Avec :

$$\begin{aligned} \rho_\sigma(r) &= \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 && \text{La densité électronique.} \\ t_\sigma &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\nabla \psi_{i,\sigma}|^2 && \text{La densité d'énergie cinétique.} \\ V_{x;\sigma}^{BR}(r) &= - \frac{1}{b_\sigma(r)} [1 - e^{X_\sigma(r)}] && \text{Le potentiel de Becke-Roussel.} \\ &&& \text{avec } X_\sigma(r) = \frac{1}{2} \frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)} \end{aligned}$$

Le potentiel de Becke-Roussel est introduit pour minimiser le potentiel coulombien. $X_\sigma(r)$ est déterminée par une équation non-linéaire impliquant ρ_σ , ρ_σ , $2\rho_\sigma$ et t_σ . La fonction b_σ est donnée par :

$$b_{\sigma} = \left[\frac{x^3 e^{-x\sigma}}{8\pi\rho\sigma} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I} - 45)$$

En conclusion, l'approximation mBJ fait élargir le gap énergétique, et donc s'approcher bien de l'expérience [29], contrairement aux approximations LDA et GGA qui donnent des gaps étroits. Les gaps obtenus par la mBJ couvrent un intervalle de différents systems qui s'étend des semi-conducteurs à petits gaps jusqu'aux isolants à larges gaps. On note que le potentiel modifié de Becke et Johnson (BJ) est un potentiel d'échange qui prend en considération l'échange des trous. Le potentiel d'échange BJ a été implémenté, d'une manière auto-cohérente, dans le code Wien2k [30,31].

IV.3. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater a développé en 1937 la nouvelle méthode APW (Augmented Plane Wave) [32] dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unitaire sera divisée en deux types de régions :

1. Des sphères appelés « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon r_0 . (*Région I*)
2. Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères. (*Région II*).

Dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les spheres atomiques « Muffin-tin » (*région I*)
- Des ondes planes pour la région interstitielle (*région II*).

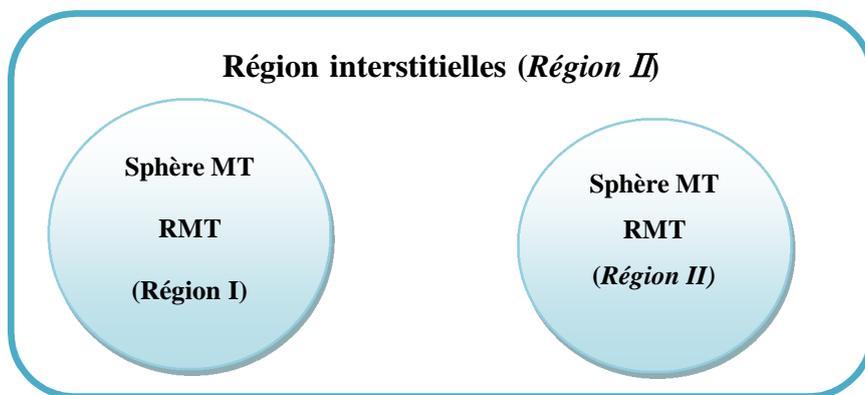


Figure II-1 : Division des cellules atomiques unitaires en sphères Muffin Tin (S) de rayon R_{MT} (II) et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{I} - 46)$$

r : Représente le rayon de la sphère Muffin-Tin.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphériques Y_{lm} .

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques. La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{I} - 47)$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

V_l : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{I} - 48)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I - 48) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que :

- ✓ Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ✓ Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E est correspond à la valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [33].

Pour assurer la continuité de la fonction r à la surface de la sphère MT , les Coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes plane existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [34], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_G C_{Jl} (|K + \mathcal{R}_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{I-49})$$

J_l : La fonction de **Bessel** et C sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW).

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

Pour l'énergie E_l , Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifie que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (&) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [35], ainsi que de Koelling et Abrman [36]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivés par $U_l(r) Y_{lm}(r)$ rapport à l'énergie.

❖ **La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW+LO)**

Le développement de la méthode (LAPW) en orbitales locales consiste à modifier les Orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [37] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\Phi(r) = \left\{ \sum_{lm} A_{lm}^{l0} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{l0} U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{l0} U_l(r, E_{2,l}) Y_{lm}(r) \quad r < R_{M.T} \right\}$$

(I-50)

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

❖ **Avantages de la méthode LAPW:**

Les avantages de la méthode LAPW sont [38]:

- 1- il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découlement des ondes planes et des orbitales locales.
- 2- dans les sphères, les fonctions de base de la méthode LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques.
- 3- les bandes d'énergie précises à un point k donné sont obtenues avec une seule Diagonalisation.
- 4- la convergence est obtenue plus rapidement.
- 5- le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

❖ **Le code Wien2K**

Historiquement, le code de simulation WIEN a été développé par P. Blaha et K. Schwartz de l'institut de chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K. Le code Wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes indépendants qui sont liés par le C- SHEL SCRIPT.

La procédure de calcul passe par :

a- Initialisation

Dans l'initialisation, la première étape est de créer un fichier d'entrée *case.struct*. Ce fichier contient tous les détails de la structure telle que le type du réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions des atomes à l'intérieur de la cellule. Après avoir généré le fichier *case.structon* peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. Les programmes nécessaires sont:

- ❖ *NN* : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.
- ❖ *LSTART* : Un programme qui génère les densités atomiques et Détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.
- ❖ *SYMMETRY* : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, Détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion *LM* pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
- ❖ *KGEN* : Il génère une maille *k* dans la zone de *Brillouin*.
- ❖ *DSTART* : Il génère une densité de départ pour le cycle *SCF* par la Superposition des densités atomiques générées dans *LSTART*.

b- Calcul auto-cohérent

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de Convergence soit vérifiée. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

- ❖ *LAPW0* : Génère le potentiel à partir de la densité.
- ❖ *LAPW1* : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs Propres.
- ❖ *LAPW2* : Calcul les densités de valence.
- ❖ *LCORE* : Calcul les états du coeur et les densités.
- ❖ *MIXER* : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

Alors en partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densités atomiques, *Wien2k* va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés à partir de la densité électronique (programme *LAPW0*), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (*LAPW1*). Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (*LAPW2*), (ainsi que la densité de charge des états de coeur (*LCORE*)). La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme *MIXER* qui

va réunir les densités de charge pour les électrons de coeur, de semi-coeur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, *LAPW1*, *LAPW2* et *LCORE* sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La Fig. III.3 résume le fonctionnement et la structure de *Wien2k*.

Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul. Tout d'abord il convient de déterminer une énergie ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de coeur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8 Ry séparerait ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est $R_{M,T}^{\min} \times K_{max}$ qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de K . Les vecteurs K qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{max} . Le paramètre $R_{M,T}^{\min} \times K_{max}$ permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un

Nombre de vecteurs de Bloch assez important.

Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à *Wien2k* d'avoir accès à diverses propriétés physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale...) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States (*DOS*)), la structure de bandes.

Référence:

- [1] I. H. Calderon, Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors, in II-VI semiconductors materials and their Applications, Taylor and Francis New York, 113-170 (2002).
- [2] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. 5^e édition Dunod (1972).
- [3] P. Kiréev. La physique des semi-conducteurs. 2^e édition, édition Mir. Moscou, (1975)
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457(1927).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89(1928).
- [6] H. Zaari, Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux : Cas de ZnTe, CdFe₂O₄ et MgB₂, Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc (2015).
- [7] Plumb, W.; Harris, G.M. Inorg. Chem. 1964, 3, 542
- [8] (a) Slater, J.C. Phys. Rev. 1930, 48, 35. (b) Slater, J.C. Adv. Quantum Chem. 1972, 6, 1
- [9] Hirst, D.M. A computational Approach to Chemistry, Blackwell Scientific Publications, John P. Simons Ed. 1990
- [10] M. Kolane, Structure électronique et propriétés magnétiques de nitrures de métaux de transition : Etude de premier principe, Mémoire de Master, Université M'Hamed Bougarade Boumerdes, Boumerdes (2017).
- [11] A. Kherrouba, Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Constantine (2010).

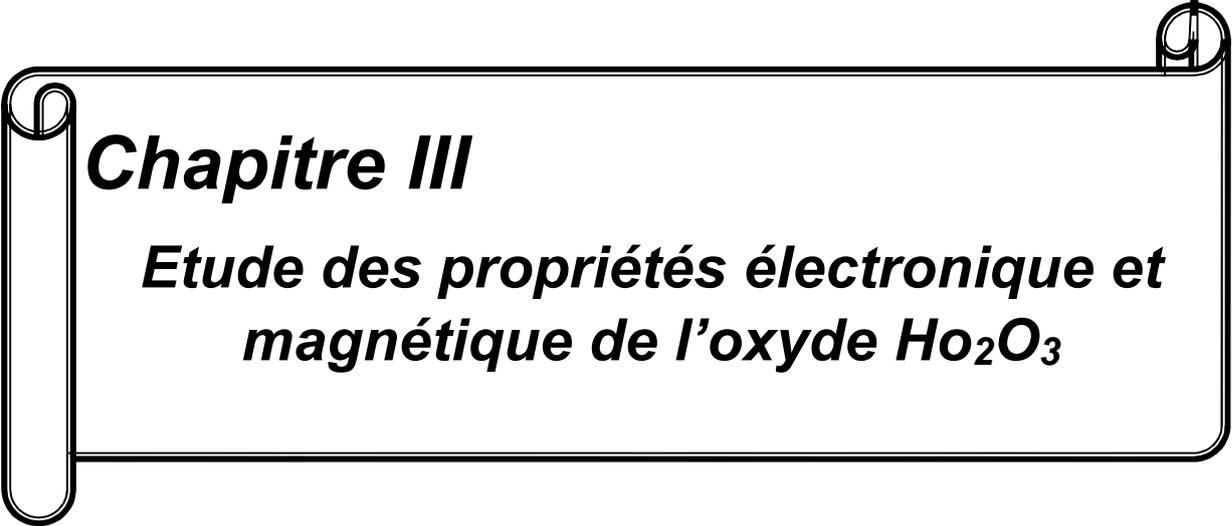
- [12] V. Fock, *Z.Phys.*, 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [13] W. Pauli Jr., *Z. Phys.* 31, 765 (1925).
- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [15] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 34, 1293 (1929).
- [16] Szabo, A. Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*. Mineola, New York: Dover Publishing (1996).
- [17] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23,542 (1927).
- [18] E. Fermi, *Z. phys.* 48, 73 (1928).
- [19] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26 (1930) 376.
- [20] M. Khaiat, Etude ab-intio principes des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de pérovskite SrTiO₃ de type-cubique, Mémoire Master, Université Mohamed Boudiaf Msila, Msila (2019).

- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [22] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561.
- [23] P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23 (1927) 542.
- [24] N. Elyashar and D.D. Koelling, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5362.
- [25] A. Boumaza, *Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar* (2014).

- [26] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671
- [27] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4978.
- [28] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson. *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1997.
- [29] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [30] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, *J. Phys. Condens. Mater* 19, (2007) 196208.
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal properties (Vienna University of Technology, Austria, 2008
- [32] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).

- [33] M. B. Kanoun. *These de doctorat. Université de Tlemcen.* (2004).

- [34] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [35] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [36] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9881.
- [37] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6388.
- [38] S. benotmane, Etude Abinitio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de SrTiO₃, Mémoire Master, Université Dr. Tahar Moulay de Saida, Saida (2013).



Chapitre III

***Etude des propriétés électronique et
magnétique de l'oxyde Ho₂O₃***

I. Introduction

Les oxydes R₂O₃ à savoir Y₂O₃, HoO₃, ... ont la structure de Tl₂O₃ (CC-Ia3). Les 48 atomes d'oxygène occupent les sites (48 e) (x, y, z). Pour les atomes métalliques se répartissent sur deux sites : 8 atomes occupent les sites (8 b) (¼, ¼, ¼) et les autres 24 atomes occupent les sites (24 d) (u, 0, ¼) [1].

Les atomes (8 b) forment un sous réseau cubique, l'entourage en oxygène est octaédrique, l'atome de Ho est le centre de symétrie de l'octaèdre et les 6 atomes d'oxygène sont situés à la même distance du centre de l'octaèdre.

Les atomes (24 d) forment 3 sous réseaux cubiques distordus, chacun des atomes est entouré d'un octaèdre d'atomes d'oxygène, mais l'atome métallique n'est pas le centre de symétrie de l'octaèdre et ses distances aux atomes d'oxygène qui l'entourent ne sont pas identiques.

Paulinh et Shappel (1932) ont déterminés les paramètres (u, x, y, z) pour le bixbyite (Fe, Mn)₂O₃ : u= -0.03, x= 0.385, y=0.145 et z=0.380, valeurs qui rendent les atomes d'oxygène équidistants aux atomes métalliques. Alors que Dachs (1956) a proposé des valeurs nettement différentes [1]:

u= -0.034, x= 0.375, y=0.162 et z=0.400. Autres valeurs approchées ont été aussi proposées un an plus tard par Villain (1957) pour l'oxyde de Ytteruim Y₂O₃ :

u= -0.034, x= 0.396, y=0.155 et z=0.383.

La détermination des paramètres (u, x, y, z) par diffraction des rayons X était toujours difficile car la section efficace des atomes d'oxygène est faible par rapport aux atomes métalliques, aussi La détermination des paramètres (u, x, y, z) exige une connaissance précise des amplitudes de diffusion des atomes métalliques. Nous avons été amenés à préciser celles de l'oxyde d'Holmium Ho₂O₃, en partant des données expérimentales de l'un des prototypes disponibles [1].

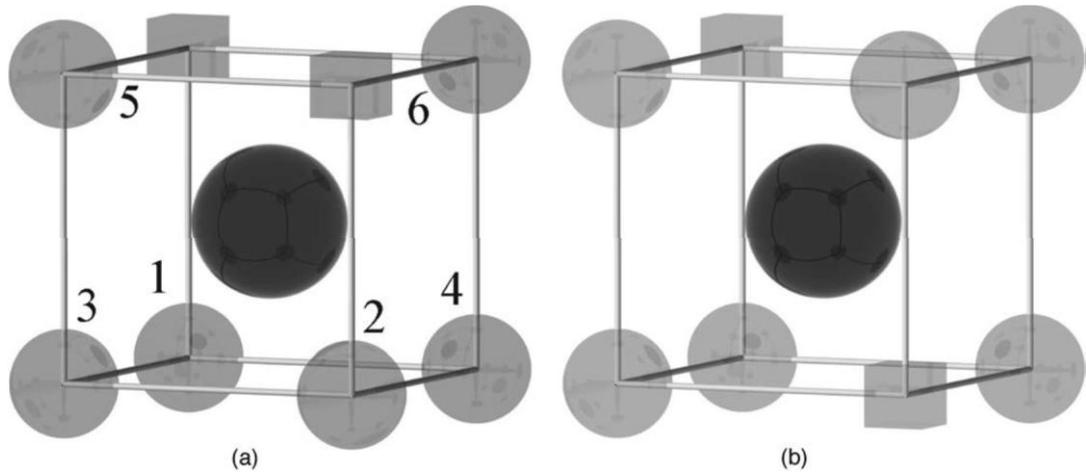


Figure III.1. Les deux sites cationiques de la bixbyite A₂O₃ cubique.

II.1. Détail de calcul

Ce chapitre traite les différents résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales et électroniques de ce composé **Ho₂O₃** dans la structure. Dans le cadre de la DFT [2], les méthodes de type ab initio autorisent la prédiction des différentes propriétés physiques des matériaux. Les modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des différentes mesures expérimentales les plus pertinentes même sous pression, ainsi de prédire de nouveaux effets et de concevoir des nouveaux matériaux. Pour cela les calculs sont effectués par la méthode des ondes planes linéairement augmentées (**FP-LAPW**) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité implantés dans le code **Wien2k** qui nous décrit dans le chapitre précédent, en utilisant l'approximation **GGA** et l'approche **TB-mBJ** pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. D'ailleurs, les avantages résident dans le fait qu'il peut traiter un grand nombre d'atomes. Notre travail est reparti en 3 étapes :

1. Etude de convergence.
2. Détermination des propriétés structurales de nos composés par l'optimisation de paramètres de réseaux, le volume de la maille élémentaire et l'énergie de l'état fondamental.
3. L'étude des propriétés électroniques telle que la structure de bande d'énergie et l'effet de pression sur le gap, la densité d'états électroniques.

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [2] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3] implémenté dans le code Wien2k [4]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans le cadre des approximations suivantes:

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [5].
- Pour améliorer les gaps énergétiques : L'approximation mBJ (modified Becke - Johnson) [6].
- Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :
 - Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon RMT.
 - La région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques Sphériques à l'intérieur des sphères Muffin-Tin pour une valeur maximale de l_{max} et en Série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure $RMT * K_{max}$ (RMT est le plus petit Rayon de Muffin-Tin et le K_{max} est la valeur de coupure pour les ondes planes).

Les valeurs des paramètres importants utilisés dans nos calculs ont été déterminées par Des tests de convergence. Ceci fait intervenir le nombre de points spéciaux dans la Zone de Brillouin ainsi que le paramètre de coupure $RMT * K_{max}$.

Le paramètre de coupure $RK_{max} = RMT_{min} * K_{max}$, RMT_{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

II.2. Test de convergence

Dans la méthode (FP-LAPW), la maille unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon RMT, (ii) la région interstitielle (la région restante). La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des différents paramètres importants, qui influent directement sur la précision et le temps du calcul :

1- Les rayons de Muffin-tin (RMT), donnés en unités atomiques (u.a). Le choix des RMT est basé sur deux critères :

- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons dans la sphère (Muffin-tin).
- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Les valeurs de *RMT* utilisées pour Ho O sont 2.3 et 1.65.

2- Le nombre de points *k* (K_{pt}) considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

3- Le paramètre de coupure $R.K_{max}=R_{MT_{mik}} * K_{max}$, d'où : R_{MT}

$_{mik}$ est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

Comme mentionné avant, et dans ce genre de calculs, pour avoir une bonne performance de calculs et par conséquent une bonne précision de résultats, les deux paramètres RK_{max} et K_{pt} , doivent obéir aux tests de convergence ($E = f(k_{pt})$ et $E = f(Rk_{max})$) afin de les désigner soigneusement en assurant la convergence de l'énergie totale du système avec plus de précision.

- Test 01 ; Après la détermination du nombre de points k , on fixe cette dernière à la valeur de 36 et on varie RK_{max} de 5 à 7.00, et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe $E = f(Rk_{max})$ présentée sur la figure (III.1).
- Test 02; on fixe la valeur de RK_{max} égale à 6.5 et on varie les valeurs du nombre de points k_{pt} allant de 16 à 124, et pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe $E = f(k_{pt})$ présentée sur la figure (III.2) qui montre la variation de l'énergie en fonction des valeurs du nombre de points k .

Remarque: Tous les résultats des différents cycles SCF, sont obtenus avec une condition de convergence de l'ordre de $10^{-4}Ry$ ($\Delta E = 0.0001Ry$).

Tableau III.1: L'étude de convergence de E vs R ($n_{kpt}=76$).

Grile	Kpt	E(Ry)
6 6 6	16	-320642.2525
7 7 7	24	-320643.3695
8 8 8	36	-320641.3124
9 9 9	48	-320642.4412
10 10 10	64	-320642.2371
11 11 11	76	-320644.3925
12 12 12	96	-320644.9913
13 13 13	124	-320645.4770

Tableau III.2: L'étude de convergence de E vs n_{kpt} ($RK_{max}= 6.5$).

R_{kmax}	$E(\text{Ry})$
5	-320639.8592
5.25	-320641.3852
5.5	-320642.4612
5.75	-320643.2392
6	-320643.7672
6.25	-320644.1632
6.5	-320644.3452
6.75	-320644.3745

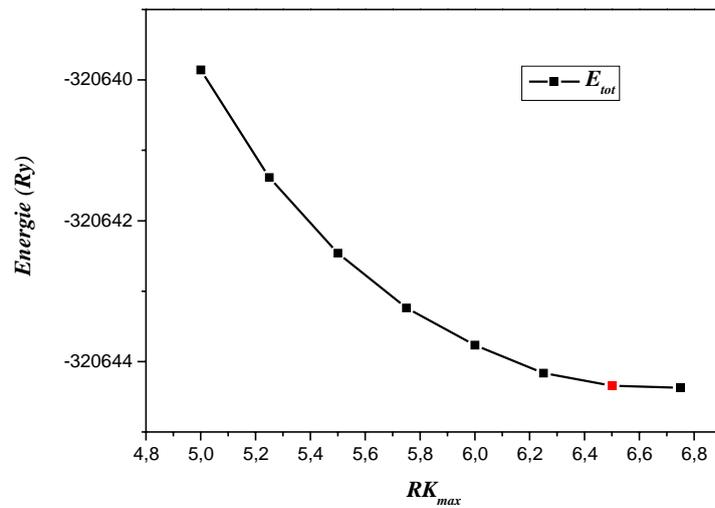


Figure III. 1: Etude de la convergence de l'énergie en fonction de $R * K_{max}$ (RK_{max}).

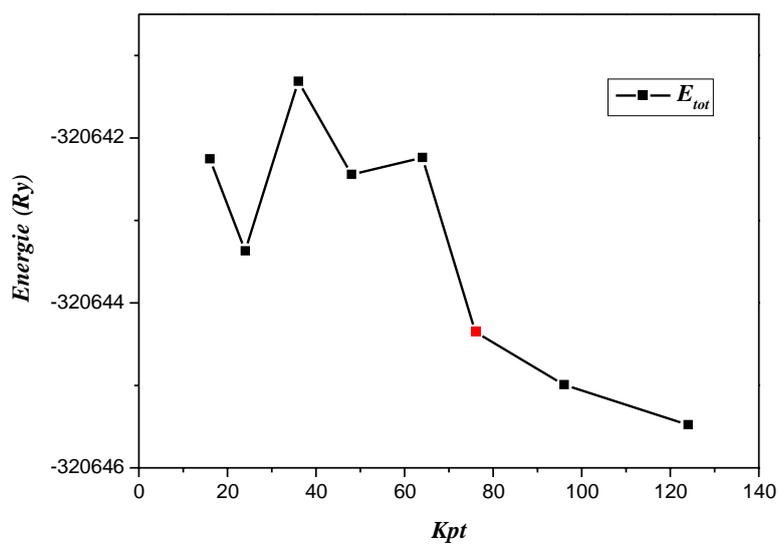


Figure III. 2: La Convergence de l'énergie en fonction de nombres des points k .

D'après les résultats présentés dans les deux figures III.1 et III.2, on peut conclure sans aucune ambiguïté que les valeurs des paramètres RK_{max} et k_{pt} choisit sont 6.5 et 76 respectivement pour le calcul des propriétés structurales, magnétiques et électroniques.

III. Les propriétés structurales de Ho₂O₃

Une étape très importante dans un calcul *ab initio* réside dans la détermination des propriétés structurales d'un matériau pour acquérir le plus d'informations sur leurs propriétés du point de vue microscopique, en obtenant ces informations (paramètre d'équilibre), cela, nous permet de comprendre d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, thermodynamiques, magnétiques, optiques etc....).

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

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

Où E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre, B et B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre ET sa dérivée par rapport à la pression. Le module de compressibilité est donné par [7]:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

La dérivée du module de compressibilité est donnée par [7]:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P}$$

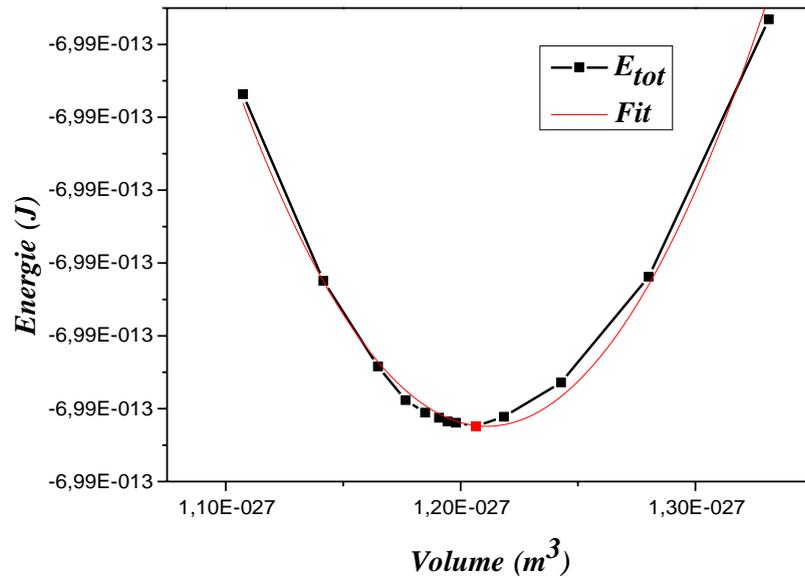


Figure III.3. La variation de l'énergie en fonction du volume Pour Ho₂O₃ calculée par l'approximation GGA.

Tableau III.3. Paramètres de maille et positions atomiques expérimentales et calculées, dans la phase (FM).

Atomes	Expérimental [1]			Calculé (FM)		
	x	y	z	x	y	z
Ho(1)	¼	¼	¼	¼	¼	¼
Ho(2)	0,034	0	¼	0,037	0	¼
O(1)	0,375	0,162	0,400	0,383	0,159	0,389
Paramètre a (Å)	10,610			10,645		
Volume (Å³)	1194,389			1206,249		

Les résultats regroupés dans le tableau III.3 montrent que le paramètre de maille a est surestimé par rapport aux données expérimentales de 0,035 Å pour la phase ferromagnétique. Nous notons que le volume unitaire à l'équilibre est supérieur de 1% à celui expérimental, conformément aux tendances générales d'un calcul GGA qui surestime le volume de la maille à l'équilibre. Pour les positions atomiques, nous notons qu'une variation négligeable existe entre les données expérimentales et calculées pour les différents atomes d'holmium et d'oxygène.

IV. Propriétés électroniques de Ho₂O₃

L'analyse de la structure électronique sous forme des densités d'états en fonction des énergies (DOS), pour les matériaux, nous permet de prédire les types des hybridations et la nature des liaisons. Il nous permet, aussi, de suivre la distribution des électrons dans les différents niveaux d'énergie comme la position par rapport au niveau de Fermi, la largeur des bandes de valence, de conduction et la bande interdite.

En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons des outils complémentaires que sont la densité de charge, la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

Le teste de l'efficacité de la simulation et les modèles se fait en comparant les résultats obtenus par cette dernière avec les résultats expérimentaux, parmi les propriétés qui sont difficile à les simulés, les propriétés électroniques des matériaux jusqu'à ce jour. Les techniques de calculs de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui, un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer, des expériences très couteuses ou même irréalisables au laboratoire. Parmi les méthodes ab-initio, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui est fiable, en les comparants avec les mesures expérimentales et théoriques. La relation de dispersion $E(k)$ présente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs et les isolants, grâce à cette relation on peut déterminer la nature du gap.

a. La structure de bande

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et le bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs.

La structure de bande d'un matériau peut être déterminée en se basant sur des calculs ab initio après avoir optimiser la structure, en utilisant un nombre de point k le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, et inférieur à k-points utilisé pour le calcul de l'énergie du système.

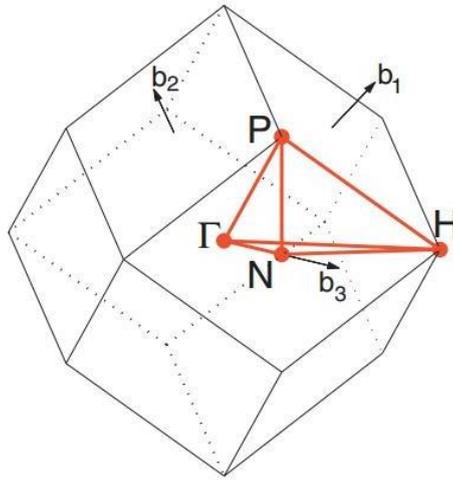


Figure III.4. Zone de Brillouin de BCC maille. Path: Γ -H-N- Γ -P-H [8].

La Figure III.4. montre la zone de Brillouin liée à la structure cubique, avec les points- k de haute symétrie (Γ -H - N - Γ -P-H) utilisées dans le calcul de la structure de bande exécuté dans la présente étude. Les calculs des structures de bande du composé Ho_2O_3 ont été réalisés suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associée à la structure BCC, calculées à 0 GPa avec les paramètres de maille optimisés en utilisant les deux approximations GGA et la TB-mBJ, pour les spins up et down dans la configuration ferromagnétique (FM).

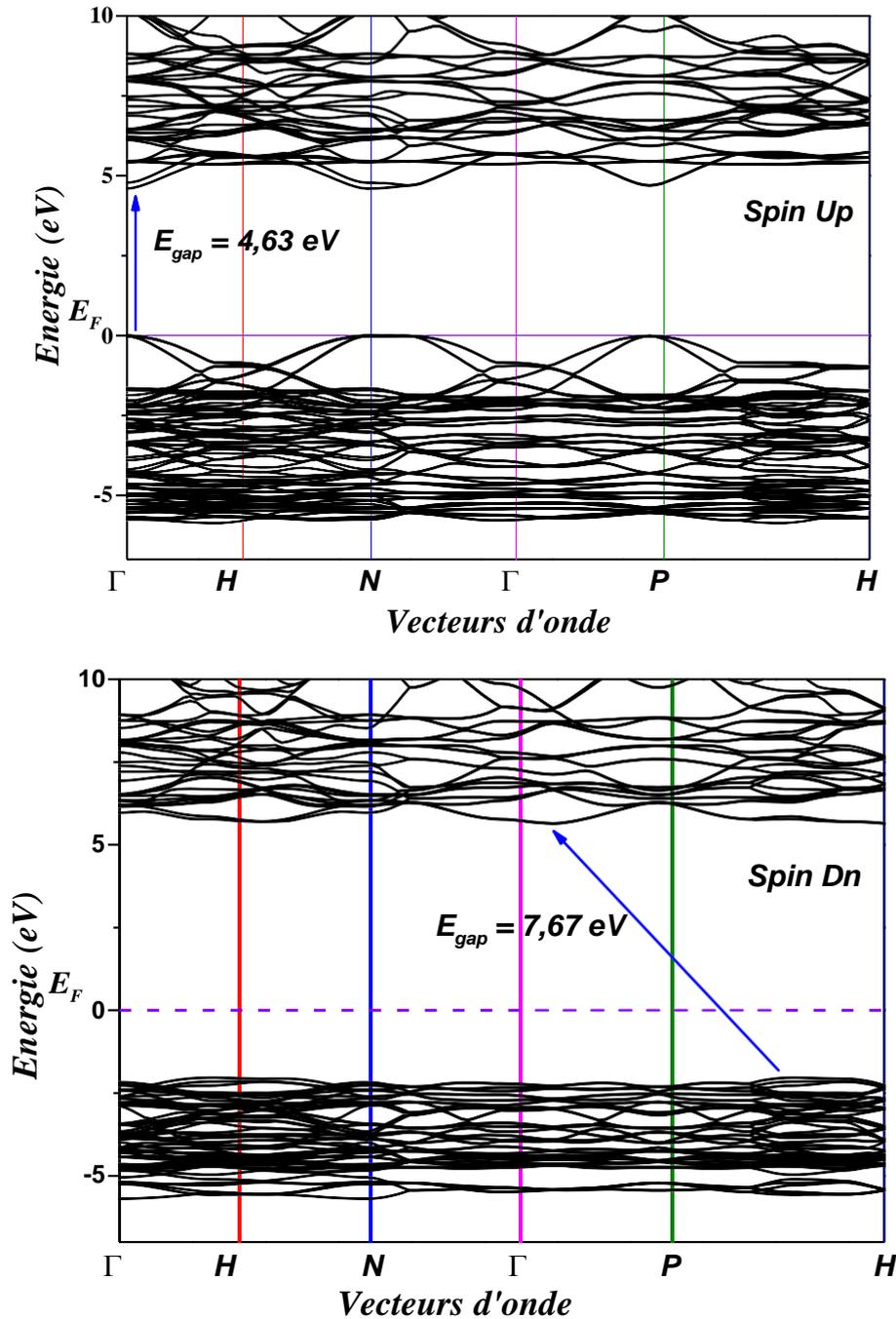


Figure III.5: Structures de bande calculées de Ho_2O_3 en utilisant GGA+mBJ.

Pour la configuration ferromagnétique et dans la structure de bande de spin up, le haut de la bande de valence (BV) est situé au point H et le bas de la bande de conduction (BC) est situé au point Γ , ce qui indique que le Ho_2O_3 a une bande interdite directe de $E_g = 4.63$ eV. Pour le spin down, on remarque une bande interdite indirecte est d'environ 7.67 eV et elle se situe entre point H (BV) et Γ (BC).

- **Effet de pression :**

En effectuant des calculs FP-LAPW pour étudier la variation de l'énergie de gap en fonction de pression hydrostatique (volume) appliquée sur le composé considéré en utilisant l'approximation GGA+mBJ. Pour cela nous avons varié le volume de la maille unitaire selon les pourcentages différents à partir du volume optimal obtenu. Nous avons obtenu des valeurs de E_g variant entre 4.42 et 4.63 eV.

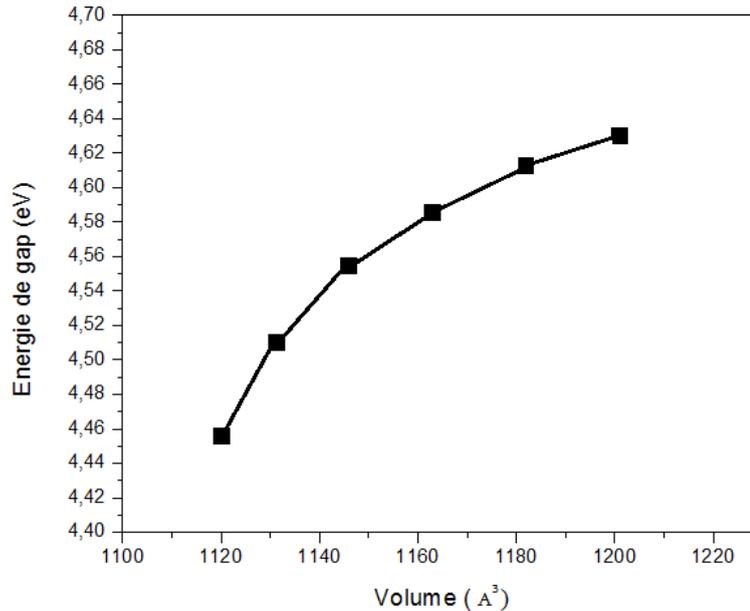


Figure III-6 : La variation d'énergie de gap en fonction du volume unitaire.

b. Densité d'états électroniques DOS

La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS), on peut déterminer le caractère prédominant de chaque région. En tenant compte de la polarisation de spin (les spins up et down), les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de la phase ferromagnétique et antiferromagnétique sont calculées à leurs états d'équilibre par les deux approximations GGA et TB-mBJ. Les résultats projetés entre -10 et 10 eV sont illustrés sur la figure III.7.

Le niveau de Fermi (E_F) est pris à une énergie de 0 eV. On remarque que les courbes du GGA et TB-mBJ se ressemblent avec une légère différence, donc on constate que

l'utilisation de la GGA ou de la TB-mBJ n'influe pas de façon appréciable sur l'aspect des densités d'états.

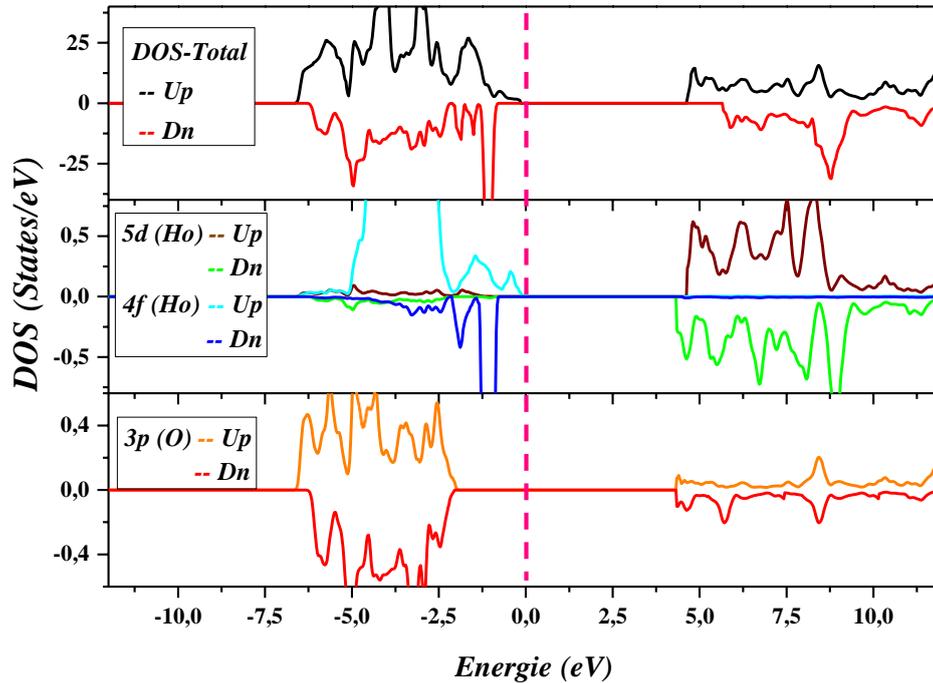


Figure III.7. Densité d'états Totale et Partielle des états de Ho_2O_3 calculée par GGA+TB-mBJ pour les spins up et dn dans la phase FM.

D'après la figure III.7, on peut constater que le caractère magnétique est bien visible dans les densités d'état de notre matériau. En effet, les états de spins up et de spin down ne sont pas symétriques. Il en résulte un moment magnétique non nul pour l'oxyde Ho_2O_3 (voir propriétés magnétiques). En plus, cette figure illustre les densités d'état totales et partielles calculées pour Ho_2O_3 dans la phase FM. La bande de valence (VB) s'étend de -10 à 0 eV, le supérieur de la bande de valence de -6 à -1 (de -6 à -2 eV pour TB-mBJ) est principalement constitué de 2p (O) avec une très forte contribution des états 5d (Ho) et une légère contribution des états 4f (Ho).

c. la densité électronique :

La description de la densité de charge est une propriété importante dans le solide. Il est bien connu que le caractère de la liaison dépend fortement de la densité de charge totale de valence. La densité de charge électronique c'est la probabilité de trouver un électron de charge "e" dans une région de l'espace. La figure III.8 présente la distribution (contour) de charge le long un plan aléatoire contenant le maximum des atomes Ho et O.

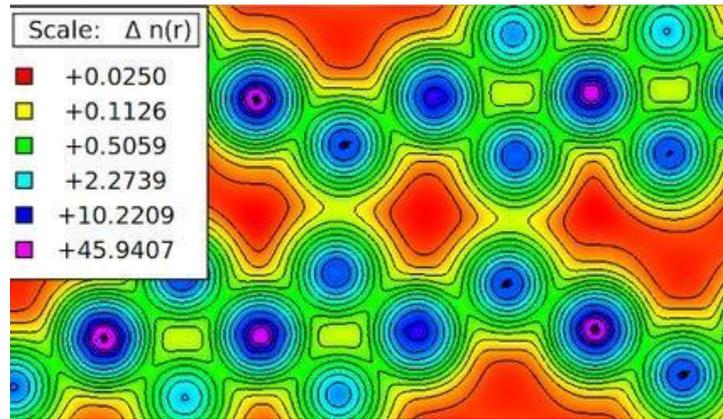


Figure III.8. La densité de charge de Ho_2O_3 .

À partir de cette figure, qui montre la répartition des charges (cartes ou contours de charge) dans un plan avec le code XCrysden pour Ho_2O_3 . D'après les contours de la densité de charge, il semble que la liaison entre Ho_2O_3 soit typiquement ionique alors que les liaisons Ho-O ont un caractère covalent-ionique. Ceci est tout à fait évident à partir de la répartition de la charge au milieu de la liaison Ho-O. Comme d'autres pérovskites ferroélectriques, le type d'hybridation qui existe entre les orbitales Ho-5d et O-2p met l'accent sur la forte interaction covalente à caractère ionique entre les atomes Ho et O. Ces types d'hybridation affaiblissent le potentiel à courte portée, stabilisant la propriété ferroélectrique.

V. Propriétés magnétiques de Ho_2O_3

La structure optimisée de la configuration ferromagnétique a été analysée pour déterminer les propriétés magnétiques de Ho_2O_3 , le moment magnétique total et partiel de Ho_2O_3 ont été obtenus en utilisant la GGA. Le moment magnétique dans les matériaux résulte de la somme des moments partiels des différents éléments plus le moment de la zone interstitielle. Le moment magnétique total obtenu dans les deux approximations utilisées a une valeur élevée et entière de $67 \mu\text{B}$ par maille et $8 \mu\text{B}$ par formule.

Le magnétisme dans ce composé est dû exclusivement à l'élément Ho car c'est le principal contributeur au moment total. La valeur du moment partiel de Ho est $3.873 \mu\text{B}$ calculé par la GGA. Les valeurs des moments magnétiques interstitiels, partiels et totaux sont présentées dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Le moment magnétique total et partiel (μB) de Ho_2O_3 par maille élémentaire.

	<i>Zone Interstitielle</i>	M_{Ho}	M_{O}	<i>Moment Total</i>
<i>Calculé</i>	2,67	3,873	0,119	8,103/Formule
				67,494/Maille
<i>Expérimental [9]</i>	/	3,94	2,13	/

Effet de pression sur le moment magnétique

Dans le but de d'étudier l'effet de la pression sur le moment magnétique de notre matériau de la phase ferromagnétique, nous avons effectué des calculs FP-LAPW sur des différents volumes (pressions) et on a calculé le moment magnétique correspondant en utilisant l'approximation GGA.

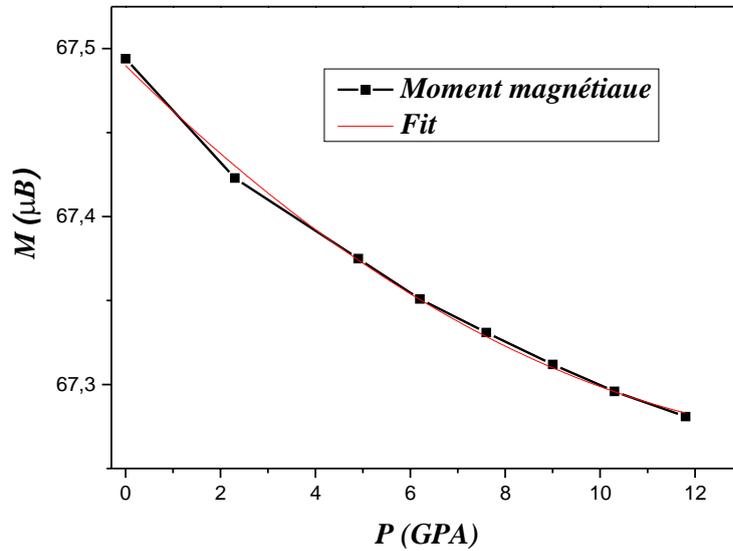


Figure III.9. La variation du moment en fonction de la pression.

La figure III.9, présente la variation du moment en fonction du volume, on constate une variation du moment magnétique proportionnelle avec le volume et inverse avec la pression, ce qui reflète la présence d'une réactivité magnétique de notre matériau vis à vis une pression appliquée.

Références:

- [1] Fert Albert, Structure de quelques oxydes de terres rares, Bulletin de Minéralogie, 85-3, 267-270, (1962).
- [2] O. K. Andersen, Phys. Rev. B: Condens. Matter, 12, 3060, (1975).
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864-870, (1964).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J, 147, 71, (2006).
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B45, 13244, (1996).
- [6] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401, (2009).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 30, 244, (1944).
- [8] W. Setyawan, S. Curtarolo, Computational Materials Science 49, 299-312, (2010).
- [9] A. Chadli, B. Lagoun, L. Aissani, *et al. Indian J Phys* (2021).
<https://doi.org/10.1007/s12648-021-02129-7>



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de compose de l'oxyde d'Holmium Ho_2O_3 , en utilisant une méthode *ab-initio* dite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et en utilisant deux approximation à savoir l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de modification Beck- Johnson (TB-mBJ) pour le but de déterminer le potentiel d'échange et de corrélation qui sont implémentée dans le code de calcul Wien2k.

Dans notre étude des propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre de maille à l'équilibre (a) et le volume unitaire à l'équilibre (V), nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Ce qui reflète la performance du code de calcul Wien2k et montre la fiabilité des calculs *ab initio*.

Le calcul de la largeur de la bande interdite (gaps énergétiques) de structure de bande sous l'effet de pression (volume) est quasi- linéaire où le gap augment avec l'augmentation de volume et diminué avec la pression (volume), ceci indique que sous pression le cristal devient ionique.

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur essentielle pour savoir les différentes interactions mise en jeu, ainsi le type des liaisons, on a pu remarquer est confirmer le comportement semi-conducteur et magnétique de notre oxyde, et aussi la présence d'une liaison covalente à caractère ionique Ho-O.

- L'utilisation de l'approximation mBJ apporte une amélioration pour le calcul du gap comparativement à la GGA.
- Les valeurs obtenues pour les gaps énergétiques en utilisant les approximations GGA sont en accord avec les résultats théoriques disponibles.

Résumé

Nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés structurales et électroniques des compose de l'oxyde d'Holmium Ho_2O_3 . Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation pour calculer les propriétés structurales. Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

L'étude de la structure électronique des cinq hydrures a été effectuée à travers le calcul des spectres de structure de bandes électroniques et les diagrammes de densité d'états électroniques totale et partielle. On a utilisé GGA et mBJ. Le calcul a montré l'existence d'un gap énergétique indirect et direct pour les cinq hydrures avec une améliorations considérable pour la structure de bandes en utilisant l'approximation mBJ par rapport l'approximation GGA.

Mots-clés: Matériaux de stockage de l'hydrogène, DFT; Hydrure

المخلص

أجرينا دراسة نظرية باستخدام تقريب الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT) لتحديد الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب (Ho_2O_3) استخدمنا تقريب الكثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) بغية حساب الخوص البنيوية. النتائج المتحصل عليها عند التوازن متوافقة مع النتائج العملية والنظرية المتوفرة.

تم إجراء دراسة التركيب الإلكتروني للهيدريدات الخمسة من خلال حساب عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية. حيث قمنا باستخدام GGA و mBJ وأظهر الحساب وجود فجوة طاقة غير مباشرة ومباشرة للهيدرات الخمسة مع تحسن للنتائج باستخدام تقريب mBJ على تقريب GGA.

كلمات مفتاحية: مواد تخزين الهيدروجين، دالة الكثافة، هيدريد