

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

HATRAF Isma

Spécialité : PHYSIQUE

Option : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

Intitulé

*Calcul ab-initio des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques des matériaux
cubiques de types spinelles*

Devant le jury composé de :

Président :

M^r. KHACHAI Houari

Pr. Université de Sidi Bel-Abbès

Examineurs :

M^r. KHENATA Rabah

Pr. Université de Mascara.

Co-Encadreur :

M^r. RACHED Djamel

Pr. Université de Sidi Bel-Abbès

Encadreur :

M^r. BALTACH Hady

Pr. Université de Mascara.

Année universitaire 2017-2018

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

La mémoire de mon papa, tu nous manques.

Ma très chère mère, que dieux te guérissent.

Mes chers frères et sœurs ainsi que leurs enfants.

A toutes ma famille.

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été mené au sein du Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématiques (LPQ3M) à l'Université de Mascara.

Une thèse est souvent considérée comme un travail personnel. cependant, c'est un travail qui ne peut être pleinement accompli sans le soutien pratique et moral d'amis et de collègues dévoués. et du dévouement il en faut pour pouvoir supporter l'humeur lumineuse d'un thésard en train de rédiger ! c'est pourquoi je tiens à remercier :

Mon directeur de thèse, le Professeur BALTACH Hadj pour son accueil, son soutien et pour la liberté qu'il m'a laissée dans mon travail. ainsi je remercie le professeur KHENATA Rabeh pour son aide précieuse, sans eux cette thèse n'aurait pas vu le jour.

Je remercie le Professeur RACHED Djamel, mon co-encadrant, pour son apport scientifique et également pour sa bonne humeur. Je le remercie aussi de m'avoir soutenu et encouragé dans mon travail.

Je suis très honoré que Monsieur, le Professeur KHACHAI Houari à l'Université de Sidi Bel-Abbès ait accepté de juger ce travail et aussi, d'être président du jury.

Je souhaite, en outre, présenter de vifs remerciements à Messieurs : le Professeur, KHENATA Rabah de l'Université Mascara et le Professeur RACHED Djamel de l'Université de Sidi Bel-Abbès pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce modeste travail, en acceptant de faire partie du jury.

Mes collègues de l'équipe LPQ3M pour leur active collaboration et leur bonne humeur et en particulier le Maître de conférence Taieb Seddik et le Maître de conférence Merabiha Omar, je vous dis merci.

Je tiens aussi à remercier, Monsieur Batouche Mouhamed pour son aide et un grand merci à ma chère sœur le Maître de conférence Hatraf Nesrine qui m'a beaucoup aidé.

Et bien sûr ma mère pour son soutien et sa patience, je remercie également ma famille, mes amis et tous les membres du laboratoire que je ne vous nomme pas, vous vous reconnaîtrez.

Résumé

L'objectif de cette étude est le calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et optiques des spinelles CdRe_2S_4 ($\text{Re}=\text{Ho}, \text{Er}$). Les calculs sont effectués à l'aide d'une onde plane augmentée (APW) à plein potentiel (FP) et d'une méthode orbitale locale (lo). Pour intégrer l'énergie de corrélation d'échange par rapport à la partie potentielle dans le calcul d'énergie totale, l'approximation de gradient généralisée (PBE-GGA) est mise en œuvre. Le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) par Trans-Blaha (TB) est également utilisé pour obtenir des résultats cohérents pour les calculs de structure de bande électronique. D'après les calculs obtenus pour le spinelle cubique de nos deux composées CdHo_2S_4 et le CdEr_2S_4 , on trouve que les valeurs calculées sont en bon accord avec les mesures expérimentales existantes. De plus, nos résultats montrent que nos composés présentent une nature ductile et une très forte anisotropie.

Mots clés : spinelle Terre rare; TB-mBJ; Structure de bande électronique; propriétés magnétiques; Propriétés optiques.

Abstract

The general goal of this study is the calculation of the structural, elastic, electronic, magnetic and optical properties of CdRe_2S_4 ($\text{Re}=\text{Ho}, \text{Er}$) spinel. Calculations are made using an augmented plane wave (APW) at full potential (FP) and a local orbital approach (lo). To integrate the exchange correlation energy with respect to the potential part in the total energy calculation, the generalized gradient approximation (PBE-GGA) is implemented. The modified Becke-Johnson (mBJ) potential by Trans-Blaha (TB) is also used to obtain consistent results for the electronic band structure calculations. According to the calculations obtained for the cubic spinel CdHo_2S_4 and CdEr_2S_4 , we find that the calculated values are in good agreement with the existing experimental measurements. In addition, our results show that our compound has a ductile nature and a very strong anisotropy.

Keywords: CdHo_2S_4 ; spinel Rare earth; TB-mBJ; Electronic band-structure; magnetic properties; Optical properties.

الملخص

إن الهدف من هذه الدراسة، هو حساب الخصائص الهيكلية، المرنة، الإلكترونية، المغناطيسية، والبصرية للإسبنيل المكعب CdRe_2S_4 (Re=Ho, Er). تمت الحسابات باستخدام موجة مستوية ومضخمة (APW) ذات جهد كامل (FP) من جهة وكذلك بطريقة مدارية محلية (lo) من جهة أخرى. من أجل دمج طاقة التبادل بالنسبة للجزء المحتمل في حساب الطاقة الكلية، تم تطبيق تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA). تم أيضا استخدام جهد باك جونسون (mBJ) المعدل من طرف (TB) من أجل الحصول على نتائج متناسقة لحسابات بنية الشريط الإلكتروني. وفقا للحسابات التي تم الحصول عليها للإسبنيل المكعب CdEr_2S_4 و CdHo_2S_4 ، نجد أن القيم المحسوبة تتوافق جيدا مع القياسات التجريبية الحالية. وبالإضافة إلى ذلك، تظهر نتائجنا أن المركبات المدروسة لديها طبيعة مادة قابلة للتمدد والسحب ولها تباين قوي جدا في الخواص.

كلمات البحث: CdHo_2S_4 ، لإسبنيل الأرض النادرة، TB-MBJ، هيكل الفقرة الإلكترونية، الخواص المغناطيسية؛ الخواص البصرية

Liste des Figures

Figure I.1 : Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche.....	7
Figure I.2 : Structure spinelle.	9
Figure I.3 : La structure spinelle de CdRe_2S_4 ($\text{Re}=\text{Ho}, \text{Er}$).....	11
Figure II.1: La largeur des bandes d ou f est beaucoup plus faible que celles des s ou p	28
Figure II.2 : Potentiel «Muffin-Tin».....	30
Figure II.3 : La structure du programme WIEN2k.....	38
Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume à l'état non-magnétique et ferromagnétique pour le matériau CdHo_2S_4	46
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume à l'état non-magnétique et ferromagnétique pour le matériau CdEr_2S_4	47
Figure III.3(a) : Structure de bande du composé CdHo_2S_4 en utilisant l'approximation GGA pour le spin-up et spin-down.....	58
Figure III.3(b) : Structure de bande du composé CdEr_2S_4 en utilisant l'approximation GGA pour le spin-up et spin-down.....	59
Figure III.3(c) : Structure de bande du composé CdHo_2S_4 en utilisant l'approximation TB-mBJ pour le spin-up et spin-down.....	60
Figure III.3(d) : Structure de bande du composé CdEr_2S_4 en utilisant l'approximation TB-mBJ pour le spin-up et spin-down.....	61
Figure III-4 : Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des deux composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 avec l'approximation GGA	64

Figure III.5 : les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des deux composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 avec l'approximation TB-mBJ65

Figure III.6 : l'absorption $\alpha(\omega)$ l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la partie réelle et imaginaire $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ respectivement calculées de la fonction diélectrique complexe pour le CdHo_2S_4 et le CdEr_2S_468

Liste des Tableaux

Tableau III.1 : Les valeurs : R_{MT} , $R_{MT}^*k_{max}$, G_{max} , I_{max} et k_{points} pour CdX_2S_4 (X= Ho, Er).....	44
Tableau III.2 : les paramètres structuraux à l'état non-magnétique et ferromagnétique pour nos deux composés $CdHo_2S_4$ et $CdEr_2S_4$	48
Tableau III.3 : Modules d'élasticité C_{ij} (GPa) pour nos deux matériaux.....	49
Tableau III-4 : Les propriétés mécaniques des deux composés $CdHo_2S_4$ et $CdEr_2S_4$	52
Tableau III.5 : Les moments magnétique total et partielle avec les deux approximations des composés $CdHo_2S_4$ et $CdEr_2S_4$	56
Tableau III.6 : les gaps d'énergie directe en (eV) des deux composés $CdHo_2S_4$ $CdEr_2S_4$	62

Table des Matières

Introduction Générale	2
Chapitre I : Généralités sur les spinelles	
I La structure spinelle	6
I.1 Description de la structure spinelle.....	6
I.2 Les différents types de spinelles	8
2.1 Spinelle normal.....	9
2.2 Spinelle mixte	9
2.3 Spinelle inverse	9
I.3 le spinelle CdRe_2S_4.....	9
Références	12
Chapitre II : Méthode de la fonctionnelle de la densité et la méthode de L'APW	
Et la méthode APW	
II.1 Méthode de la fonctionnelle de la densité et la méthode de L'APW.....	15
II.1.1 Historique	15
II.1.2 L'approche de Hartree-Fock.....	15
2.1 Avantages de la méthode	18
2.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	18
II.1.3 L'approche de Thomas-Fermi.....	19
II.1.4 L'approche de Kohn et Sham.....	20
II.1.5 Les principales méthodes de la DFT	22
5.1 Approximation de la Densité Locale (LDA).....	22
5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	23
5.3. Correction de l'auto-interaction (SIC).....	24

5.4 Approximation de la densité locale Spin (LSDA)	25
5.5 La LDA+ U	26
5.1 Formalisme de LDA+U	27
II.2 La méthode APW	30
II.2.1 Principe de la méthode FP-LAPW	32
II.2.2 La méthode LAPW+LO	33
2.1 Traitement des effets de couplage spin-orbite (SOC):	35
II.2.3. Le code WIEN 2K	36
3.1. Définition des programmes	36
Références	39
Chapitre III : Résultats et discussion	
III. Détails techniques.....	43
III.1 propriété structural	44
III. 2 propriétés élastiques	48
III.3 Les propriétés magnétiques	55
III.4 Les propriétés électroniques	56
2.1 La Structure de bande.....	57
2.2 Densité d'état.....	63
III. 5. Les propriétés optiques.....	66
5.1 Réflectivité optique	70
5.2 L'indice de réfraction.....	70
Références	73
Conclusion Générale	77

Introduction

Générale

Introduction Générale

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont intimement liées à la compréhension et à l'exploitation des systèmes d'électrons et de noyaux en interaction. La théorie quantique des solides, a pour objet l'étude de leurs propriétés physiques à partir de leurs constituants microscopiques. Il s'agit de décrire et de prédire les propriétés d'un solide à partir de sa structure microscopique, et des interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires.

Il est évident qu'il n'est pas possible de laisser une technologie aussi poussée et de tâtonner aveuglement pour trouver un chemin parmi l'infinité des alternatives qui se présentent. Ce chemin s'éclaircit par l'étude et la compréhension des différentes propriétés, il est nécessaire d'effectuer des simulations qui peut prédire l'étude du comportement là où l'expérience réelle est très coûteuse et difficilement réalisable. Cette étude est reliée aux méthodes de calculs *ab-initio*.

Les méthodes *ab initio* permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler en utilisant seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger (qui fait partie de la résolution des équations de la mécanique quantique).

Ces méthodes peuvent déterminer avec précision les propriétés optoélectroniques et structurales des matériaux.

Les méthodes *ab initio*, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) sont des méthodes appropriées à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elles apportent aux équations de la mécanique quantique.

Les progrès considérables des dix dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie et des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels devient parfaitement envisageable avec des moyens et délais raisonnables.

Ce sujet de thèse s'est focalisé sur les propriétés d'un matériau polycristallin (plus avantageux du point de vue économique) à structure cristalline cubique : le spinelle de sulfures ternaires de cadmium et de Terres Rares appelée aussi terre rares chalcogénures spinelle, de formule générale CdRe_2S_4 (ou Re représente les lanthanides) qui ont fait l'objet de nombreux travaux en raison de leurs propriétés optoélectroniques et magnétiques. [1-10] qui s'avère intéressantes, Cette famille de composés a été préparée et reconnue pour la première fois par Suchow et Stemple [11]. Dans certaines études, en ce qui concerne les propriétés électroniques [12,13], ces chalcogénures spinelles ont été signalés comme matériaux isolants avec des valeurs de la largeur de bande égales et supérieure de 2 eV, mettant en évidence leur potentiel pour des dispositifs d'application comme les LED, photoconducteurs, les cellules solaires photo-électrochimiques et photocatalyse [14].

Bien que certaines études expérimentales se trouvent dans la littérature sur nos composés CdRe_2S_4 (Re=Ho,Er), une étude théorique complète au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est rarement rapportée concernant ce type de matériau et particulièrement au sujet de ses propriétés optoélectronique, élastique et magnétiques. D'où notre choix.

Compte tenu de cela, le but du présent travail est d'étudier théoriquement, les propriétés structurales théoriquement, optoélectroniques, élastiques et magnétiques des spinelles CdHo_2S_4 , CdEr_2S_4 , en vue de fournir des données de référence pour les autres expérimentations afin de découvrir son potentiel pour des applications technologiques et de plus pour compléter les informations existantes sur ces composés.

La répartition de notre travail se déroulera comme suit :

- Le premier chapitre bibliographique, présente la structure spinelle depuis sa découverte à nos jours.
- Les fondements de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) ainsi qu'à la

méthode des ondes plane linéairement augmentées (FP-LAPW) est présentés au chapitre II.

- Les résultats obtenus des propriétés structurales, élastiques, magnétiques, électroniques et optiques pour le chalcogénures spinelles CdRe_2S_4 (Ho,Er) sont le sujet du dernier chapitre.

Enfin, nous résumons, par une conclusion tirée de cette étude.

Références

- [1] J. Flahaut, in "Progress Sci. Technol. Rare Earths" (L. Eyring, Ed.) Pergamon, Oxford Vol. III, Chap.6, 209 (1968).
- [2] J. Flahaut, L. Domange et M. Patrie, Bull. Soc. Chim. France, 35, 159 (1962).
- [3] O. Muller et R. Roy, "The Major Ternary Structural Families". K. Roy, Ed. Springer-Verlag, Berlin p.38, 1974).
- [4] S. Pokrzywnicki et A. Czopnik, Phys. Stat. Sol., b70, K85 (1975).
- [5] S. Pokrzywnicki, Phys. Stat. Sol., b71, K111 (1975).
- [6] W. Lugscheider, H. Pink, K. Weber et W. Zinn, Z. angew. Phys., 30 (1970).
- [7] L. Ben Dor et I. Shilo, J. Sol. State Chem., 35, 278 (1980).
- [8] L. Suchow et N.R. Stemple, J. Electrochem. Soc., 110, 187 (1963).
- [9] L. Suchow et N.R. Stemple, J. Electrochem. Soc., 111, 191 (1964).
- [10] F. Holtzberg, Acta Cryst. 16, A44 (1963).
- [11] A. Tomas, I. Shilo et M. Guittard, Mat. Res. Bull. 13, 857 (1978).
- [12] H. Fujii, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. Math. Phys. Chem. 36 (1972).
- [13] W.M. Yim, A.K. Fan et E.J. Stofko, J. Electrochem. Soc., 120, 441 (1973).
- [14] M. Bakker, F.H.A. Vollebregt et C.M. Plug, J. Sol. State Chem., 42, 11 (1982).

Chapitre I

Généralités sur les spinelles

Dans les dernières années des cristaux appelé spinelles attire l'attention des chercheurs ou leurs premières description a été réalisée en 1546 par Georg Bauer, dit Georgius Agricola. Le nom du spinelle dérive du latin Spina, « épine », en allusion à ses cristaux pointus à arêtes très nettes.

La Figure I.1 montre les cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche c'est-à-dire dans leur état brut.



Figure I.1 : *Cristaux de spinelle dans leur gangue de calcite blanche.*

I.1 La structure spinelle

Ce sujet de thèse s'est focalisé sur un matériau polycristallin (plus avantageux du point de vue économique) à structure cristalline cubique : le spinelle.

La structure spinelle fait l'objet de très nombreux travaux de recherche au niveau international depuis leurs observation en 1915 par Bragg et Nishikawa [1-3] .c'est un matériau bi-bande , transparent à la fois dans le domaine du visible et du moyen infrarouge (0.2 -6 μ m) [4] en plus d'être optiquement isotrope (structure cristalline cubique) , ce matériau présente de nombreux avantages : de bonne propriétés mécanique a haute température [5] , ainsi qu'une excellente stabilité

chimique [6] .le spinelle constitue donc une alternative directe par rapport aux autres matériaux déjà disponibles sur le marché.

Le spinelle est un minéral, oxyde de magnésium et d'aluminium $MgAl_2O_4$. Par analogie à ce minéral, la structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale AB_2O_4 , qui est de symétrie cubique appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (N° 227 dans les tables internationales) [7], Figure I. 2, Elle est construite à partir de l'arrangement cubique compact d'ions oxygène à l'intérieur duquel les cations se distribuent parmi les sites octaédriques (Oh ou 'site B') et tétraédriques (Td ou 'site A').

La maille élémentaire de la structure spinelle comporte 32 anions O^{2-} et 24 cations métalliques répartis au sein des 32 sites octaédriques et des 64 sites tétraédriques disponibles. Comme seuls la moitié des sites octaédriques et un huitième des sites tétraédriques sont occupés, 16 cations sont hexa-coordonnés et 8 cations sont tétra-coordonnés. Chaque maille élémentaire de formule générale $A_8B_{16}O_{32}$ est constituée de 8 motifs unitaires (ou octant) AB_2O_4 où A et B représentent des cations métalliques de valences différentes et sont répartis dans les sites Td et Oh selon la figure I.2. En conséquence, le paramètre de maille est important.

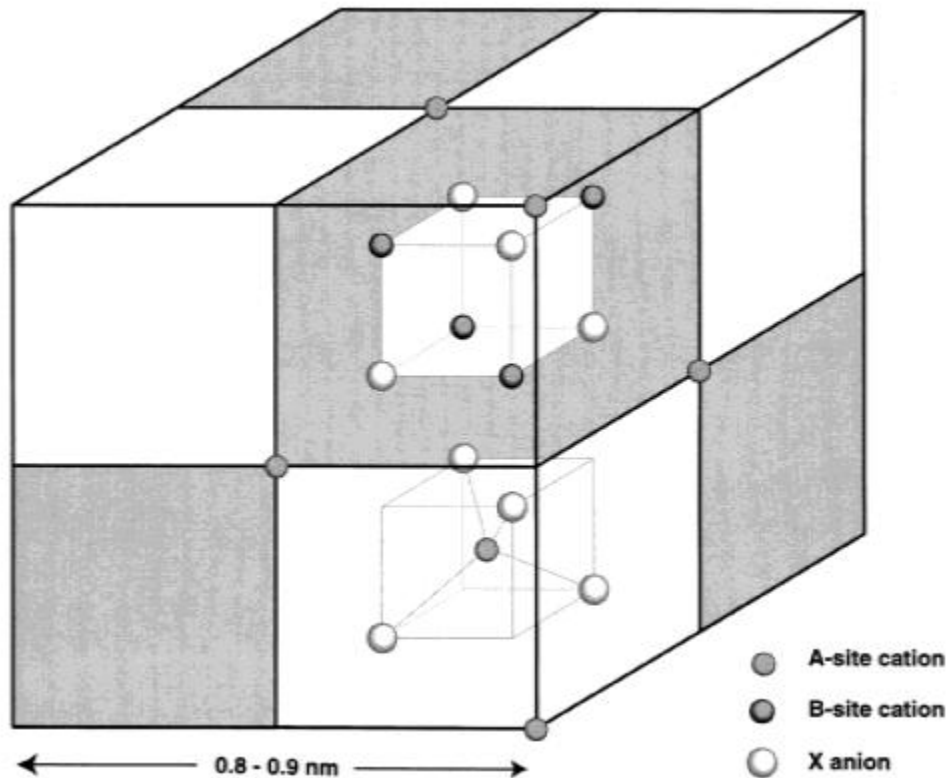


Figure I.2 : Structure spinelle. [8]

I.2 les différents types de spinelles.

L'existence au sein du réseau cubique à faces centrées des ions O^{2-} , de sites tétraédriques et octaédriques permet d'envisager des distributions ioniques variables entre ces sites non équivalents. Ces arrangements cationiques peuvent être décrits par un terme appelé degré d'inversion λ . Ce dernier correspond, dans le cas d'un spinelle 2-3 (AII B2 III O4), au pourcentage d'ions divalents AII placés en sites octaédriques.

La formule d'un tel oxyde s'écrit de la façon suivante (par convention d'écriture, les sites octaédriques sont représentés entre crochets):



Où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ($0 \leq \lambda \leq 0.5$)

I.2.1 Spinelle normal : $\lambda = 0$, A [B2] O4 dans ce cas tous les cations A occupent uniquement les sites tétraédriques.

I.2.2 Spinelle mixte : $0 < \lambda < 0.5$, le spinelle est statistiquement désordonné, ou les cations A et B occupent à la fois les sites tétraédriques et octaédriques tels que la distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques.

I.2.3 Spinelle inverse : $\lambda = 0.5$, B [AB] O4, dans ce cas la moitié des cations B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations B ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques. [9].

Il existe à ce jour une centaine de composés synthétiques ayant une structure spinelle, les oxydes, mais aussi la famille des sulfures ou les séléniures.

I.3 le spinelle CdRe₂S₄

Ces derniers temps, les composés ternaires avec la formule chimique CdRe₂S₄ ou (Re= Ho, Er) appelés terre rares chalcogénures spinelle ont créé beaucoup d'intérêt dans la recherche en raison de leurs propriétés optoélectroniques et magnétiques qui s'avère intéressantes [10-18].

Cette famille de composés a été préparée et reconnue pour la première fois par Suchow et Stemple [19]. Dans certaines études, en ce qui concerne les propriétés électroniques [20.21], ces chalcogénures spinelles ont été signalés comme matériaux isolants avec des valeurs de la largeur de bande égales et supérieure de 2 eV, mettant en évidence leur potentiel pour des dispositifs d'application comme les LED, photoconducteurs, les cellules solaires photo-électrochimiques et photocatalyse [22,23].

Parmi cette famille, le composé CdHo₂S₄ a été caractérisé d'abord par Fujii et al

[24]. et ils postulaient que c'est une structure spinelle intermédiaire. A l'inverse en utilisant le model diagramme de poudre aux rayons X, le CdHo_2S_4 est rapporté à cristalliser dans la structure spinelle normale [21]. Figure I.3. Et cette méthode, montre que seulement les composés avec L (lanthanides) = Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y et Sc, donc de plus petit rayon ionique, sont de type spinelle.

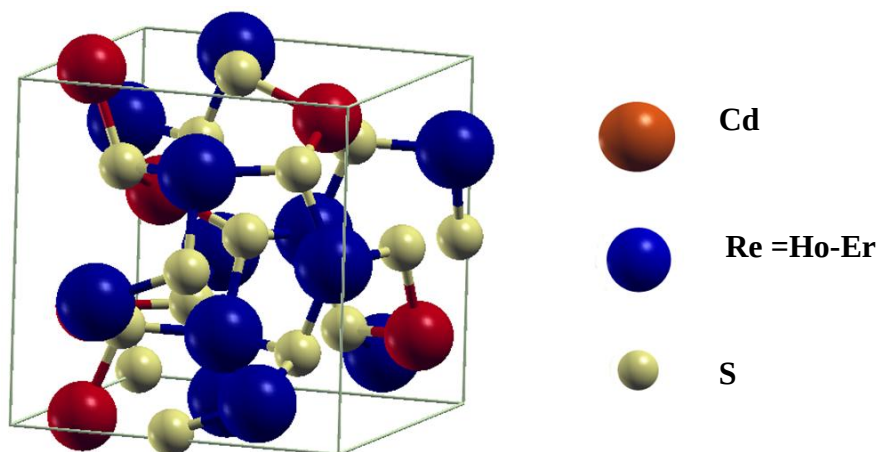


Figure I.3: La structure spinelle de CdRe_2S_4 ($\text{Re} = \text{Ho}, \text{Er}$).

Quelques années plus tard, B. Dor et al [25]. Ont étudié les propriétés structurales et magnétiques du composée CdRe_2S_4 et soulignent la structure vertébrale pour ce matériau et les états du sol ferromagnétiques.

D'autre part, en utilisant la microscopie électronique et de diffraction .Bakker et al [26]. ont confirmé la structure spinelle normale CdHo_2S_4 et ont observé une transition de cette structure à la structure Rocksalt à haute température.

De plus, O. Schevciw et al [27]. Mesuraient l'absorption optique et suggéraient un gap optique autour de 2,32 eV pour le composé CdHo_2S_4 .

Très récemment, les chalcogénures spinelle CdHo_2S_4 ont été expérimentalement préparé, par l'intermédiaire d'une voie à deux étapes, a montré la signature de la commande magnétique à une température de transition $T_c \approx 0.87 \text{ K}$

[28].on ce qui concerne le Cadmium-Erbium-Sulfuré CdEr_2S_4 a été obtenu par l'interaction de quantités stœchiométriques de CdS et Er_2S_3 dans Cs_2+He [15,29] à 1250°C .

References

- [1] R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer,–Materials Science and Technology-vol. 3B, Ed.VCH, (1994).
- [2] H. D. A Working Approach–Ed. Saunders Company, (1973).
- [3] C.A. Jouenne-Traité de céramiques et Matériaux -Ed. Septima, Paris (1990).
- [4] Harris, D.C., Materials for Infrared Windows and Domes SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, (1999).
- [5] Roy, D.W. and J.L. Hastert, Ceram. Eng. Sci. Proc,4 :p. 502-509, (1983).
- [6] Hing, P., Journal of Material Science, 1976. 11(10): p. 1919-(1926).
- [7] Sickafus, K. E., Wills, J. M. & Grimes, N. W. Journal of the American Ceramic Society, 82, 3279-3292 (1999).
- [8] M. Hoa LE TRONG, 18 décembre (2009).
- [9] J. Flahaut, in L. Eyring, Ed. Pergamon, Oxford ,Vol. III, Chap.6, 209, (1968).
- [10] J. Flahaut, L. Domange et M. Patrie, Bull. Soc. Chim. France, 35, 159 (1962).
- [11] O. Muller et R. Roy, K. Roy, Ed.p. 38, Springer-Verlag, Berlin (1974).
- [12] S. Pokrzywnicki et A. Czopnik, Phys. Stat. Sol., b70, K85 (1975).
- [13] S. Pokrzywnicki, Phys. Stat. Sol., b71, K111 (1975).
- [14] W. Lugscheider, H. Pink, K. Weber et W. Zinn, Z. angew. Phys., 30 (1970).
- [15] Ben-Dor L., Shilo I. J. Solid State Chem., 35(2), 278–285 (1980).
- [16] L. Suchow et N.R. Stemple, J. Electrochem. Soc., 110, 187 (1963).
- [17] F. Holtzberg, Acta Cryst. 16, A44 (1963).
- [18] A. Tomas, I. Shilo et M. Guittard, Mat. Res. Bull. 13, 857 (1978).
- [19] H. Fujii, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. Math. Phys. Chem. 36 (1972).
- [20] W.M. Yim, A.K. Fan et E.J. Stofko, J. Electrochem. Soc., 120, 441 (1973).
- [21] M. Bakker, F.H.A. Vollebregt et C.M. Plug, J. Sol. State Chem., 42, 11 (1982).
- [22] A. Tomas, M. Guymont, M. Guittard, R. Portier, D. Gratias et J. Flahaut

Meeting on Multinary Semiconducting Compounds, Roma (1984).

[23] W.R. Busing, Acta Cryst. A27, 683 (1971).

[24] P. Beeker et P. Coppens, Acta Cryst., A31, 417 (1975).

[25] R.D. Shannon et C.T. Prewitt, Acta Cryst., B25, 925 (1969).

[26] J. Rigoult, A. Tomas et C. Guidi Morosini, Acta Cryst., A35, 587 (1979).

[27] A. Tomas, M. Guymont, M. Gultard, D. Gratias, M. Portier et J. Flahaut
Acta Cryst B42, 364 (1986).

[28] A. Tomas, L. Brossard et M. Guittard, J. Sol. State Chem., 34, 11 (1980).

[29] Fujii H., Okamoto T., Kamigaichi T. J. Phys. Soc. Jap., 32(5), 1432 (1972).

Chapitre II

Méthode de la fonctionnelle de la densité

II.1 Méthode de la fonctionnelle de la densité

II.1.1 Historique

Au début du XX^{ème} siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons les noyaux ou les molécules [1]. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui vont permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires.

La connaissance de la structure électronique et l'énergie d'un édifice moléculaire, molécule, ion nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i, t) \quad (\text{II-1})$$

Avec :

$\hat{H}$: L'opérateur Hamiltonien.

Ψ : La fonction d'onde du système.

E : Son propre énergie.

Résoudre cette équation revient à trouver la fonction d'onde électronique et l'énergie du système E , solutions de cette équation aux valeurs propres, en utilisant par exemple la méthode de Hartree-Fock.

II.1.2 L'approche de Hartree-Fock

Dans cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [2], on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à

partir de n fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi_{\text{éle}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-2})$$

La fonction d'onde étant normalisée, on peut montrer que l'énergie s'écrit :

$$E_{HF} = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II-3})$$

Avec

$$\begin{cases} H_i = \int dr \psi_i(r)^* \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{él-nu}}(r) + V_{\text{ext}}(r) \right] \psi_i(r) \\ J_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i(r) \psi_i^*(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_j^*(r') \psi_j(r') \\ K_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i^*(r) \psi_j(r) \frac{1}{|r'-r|} \psi_i(r') \psi_j^*(r') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases} \quad (\text{II-4})$$

Le terme J_{ij} est l'intégrale de Coulomb, déjà présent dans l'approche de Hartree, tandis que K_{ij} est l'intégrale d'échange ou terme de Fock, qui découle de la nécessité d'anti symétriser la fonction d'onde. Pour déterminer les fonctions $\psi_i(\vec{r})$, on utilise le principe de minimisation de Rayleigh-Ritz pour l'énergie $E_{HF}(r)$, avec comme contrainte la normalisation des fonctions d'onde.

$$\delta \left(E_{EF}(r) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_j(\vec{r}) \rangle - \delta_{i,j}) \right) = 0 \quad (\text{II-5})$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de

Lagrange $\lambda_{i,j}$, ce qui conduit aux équations mono-électroniques de Fock :

$$(\hat{T}_{\text{éle}} + \hat{V}_{\text{éle-nuc}} + \hat{V}_{\text{Hartree}} + \hat{V}_{\text{Ext}} + \hat{V}_{\text{Fock}}(\psi(\vec{r}))) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-6})$$

Avec

$$\begin{cases} V_{Hartree} = \sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \\ V_{Fock} = \left[\sum_j \int dr' \psi_j(r) \psi_j(r^*) \frac{1}{|r'-r|} \right] \frac{\psi_j(r)}{\psi_i(r)} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \end{cases} \quad (II-7)$$

Où l'on identifie le paramètre de Lagrange à une énergie à un électron ε_i . Cet ensemble d'équations est auto-cohérent (via le terme de Hartree et le terme non local de Fock).

C'est en 1927 et grâce à Thomas [3] et Fermi [4] que la méthode a vu le jour. Bien que leurs approximations n'étaient pas bien adaptées aux calculs des structures électroniques. Dans leurs premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [5]

Par la suite, avec la formalisation rigoureuse de la théorie et la proposition d'une excellente approximation pour la fonctionnelle de l'énergie, grâce à l'approche de Kohn-Sham [6], la DFT connaîtra, et connaît encore, depuis le début des années 60, un franc succès dans les calculs de structure électronique des atomes, pris dans leurs états fondamentaux. Sa version la plus simple, à savoir la LDA (Approximation Locale de la Densité) (à détailler par la suite) donnant des résultats souvent aussi bons que ceux des méthodes du type Hartree-Fock, pour des temps de calcul moindre [7] [8].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité

électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides. Nous avons utilisé

dans ce manuscrit pour les équations de la mécanique quantique les unités atomiques, c'est-à-dire $\hbar = 1$, $e^2 = 1$ et $m_e = 1$, ce qui donne des énergies en Hartree. [9]

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

II.1.2.1 Avantages de la méthode :

- La DFT inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- Possibilité d'avoir une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [10].

II.1. 2.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(\vec{r})$ tel que celui induit par les noyaux. On les présente comme suit :

Théorème 1: Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Théorème 2: L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E(\rho)$ et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ (Principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin $E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$. En revanche la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $E[\rho]$ où il est nécessaire de trouver des approximations exactes permettant de traiter $E[\rho]$.

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité stipule que l'énergie d'un système électrique en interaction dans un potentiel est en fonction que de sa densité.

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est en fonction de sa densité électronique [11, 12].

Cependant cette théorie décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie plus exacte et plus élaborée. Ils ont établi la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental.

II.1.3 L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système d'électron en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $\rho(\vec{r})$ de ces électrons.

Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électron en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créée par l'ensemble des noyaux fixes.

L'énergie totale du système se constitue par :

1. L'énergie cinétique des électrons.
2. L'interaction coulombienne des électrons.
3. L'interaction des électrons avec les noyaux.
4. L'énergie d'échanger et de corrélation.

L'énergie totale est déterminée par la théorie qui a fait une approximation très draconienne, où représente l'énergie cinétique du système est représentée par l'énergie cinétique d'un gaz d'électron uniforme.

L'énergie cinétique par unité de volume d'un gaz d'électron dépend seulement de la densité des électrons

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}\hbar^2}{10m} \rho^{3/5} \quad (\text{II-8})$$

$\hbar$: La constante de Planck réduite.

m : La masse électronique.

ρ : La densité électronique.

II.1.4 L'approche de Kohn et Sham

En 1965 l'approche proposée par Kohn et Sham (KS) [13] a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. En pratique, cette révolution a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes. Elle remplace le système à particules interagissant entre elles qui obéit à l'Hamiltonien, par un système moins complexe facilement résolu. Kohn-Sham (KS) [13] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel V_{ext} sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique en regroupant tous

Les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$

$$E_{KS} = F[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) = T_s(n) + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{II-9})$$

T_s Est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système réel.

E_H L'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n'(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II-10})$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-11})$$

Le principe variation appliqué à l'équation (5) donne

$$\frac{\delta E(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{n'(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \quad (\text{II-12})$$

Avec la contrainte d'ortho-normalisation $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ Ceci nous donne la forme de Kohn et Sham pour les équations de Schrödinger:

$$(\hat{H}_{KS} - \varepsilon_i) \varphi_i(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II-13})$$

ε_i représentent les valeurs propres et $\hat{H}_{KS}$ est l'Hamiltonien effectif.

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + V_{KS}(\vec{r}) \quad (\text{II-14})$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \quad (\text{II-15})$$

Les équations (9) et (11) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $n(r)$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes.

Le potentiel d'échange-corrélation est défini par :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \quad (\text{II-16})$$

La résolution de ces équations permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{XC}(n(\vec{r}))$ soit connue.

II.1.5 Les principales méthodes de la DFT

Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième celle de la corrélation.

II.1.5.1 Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation introduite par Kohn et Sham repose sur la formulation d'un gaz électronique homogène en interaction, c'est l'approximation de la densité électronique locale, LDA '*Local Density Approximation*'. En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (a priori inhomogène) $\epsilon_{XC}[n]$, soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $n(\vec{r})$ alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{XC}^{LDA}(n(\vec{r})) = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n(\vec{r})) \quad (\text{II-17})$$

Par exemple à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature [14-16].

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA '*Local Spin Density Approximation*', en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin :

$$E_{XC}^{LSDA}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{XC}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) \quad (\text{II-18})$$

Le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques, Cependant, on peut introduire ces fortes délocalisations électroniques en utilisant l'approximation du gradient généralisé.

II.1.5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé, GGA pour '*Generalized Gradient Approximation*'. On considère alors un gaz d'électron uniformément variant, où cette approximation tient compte du gradient de la densité électronique, en remplaçant la fonction par une fonction $\varepsilon_{XC}(n)$ locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient $\varepsilon_{XC}(n, |\nabla n|)$.

$$E_{XC}^{GGA}(n(\vec{r})) = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) \quad (\text{II-19})$$

Ou encore

$$E_{XC}^{GGA}(n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})) = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}((n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r}), |\nabla n_{\uparrow}(\vec{r})|, |\nabla n_{\downarrow}(\vec{r})|) \quad (\text{II-20})$$

On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [17] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [18] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [19]. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas, notamment pour les systèmes magnétiques et les systèmes avec des fortes variations de densité électronique.

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées pour mieux décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [20]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fine.

II.1.5.3 Correction de l'auto-interaction (SIC)

Dans le formalisme de la DFT l'électron interagit avec lui-même via l'énergie électrostatique. Cette interaction non physique devrait être compensée exactement par une contribution de l'énergie d'échange-corrélation si nous utilisons l'énergie correcte $E_{xc}(\rho)$. Dans l'approximation LSD cette compensation est imparfaite. Ainsi dans un atome d'hydrogène où l'interaction électron-électron est nulle, l'électron contient une contribution non physique de l'énergie de corrélation [21]. Le traitement incorrect de la self-interaction en LDA a conduit à l'introduction des fonctionnelles avec correction de la self-interaction (SIC) [22] [23] [24]. Dans le formalisme de l'approximation LSD la fonctionnelle SIC a la forme suivante :

$$E^{SIG} = E^{LSD}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] - \sum_{i,\sigma} \delta_{i,\sigma} \quad (\text{II-21})$$

Avec

$$\delta_{i,\sigma} = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho_{i\sigma}(r)\rho_{i\sigma}(r')}{|r-r'|} + E_{XC}^{LSD}[\rho_{i\sigma}, 0] \quad (\text{II-22})$$

C'est la correction de self-interaction pour l'orbitale i de spin σ et de densité de charge $\rho_{i\sigma}(r)$. Le premier terme de (22) est l'énergie de self-interaction ; le second est l'énergie d'échange-corrélation pour un système totalement polarisé en spin dans l'approximation LSD. Pour un système mono électronique cette fonctionnelle est exacte. Elle conduit à l'équation

$$\left(-\frac{1}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) + V_{i\sigma}^{SIG}(r) \right) \Phi_{i\sigma}(r) = \sum_i \lambda_{ij}^{\sigma} \Phi_{j\sigma}(r) \quad (\text{II-23})$$

$$V_{eff}(r) = V(r) + \int dr \frac{\rho(r)}{|r-r'|} + v_{xc}(r) \quad (\text{II-24})$$

Où $V_{eff}(r)$ le potentiel effectif entrant dans un calcul standard LSD et $V_{i\sigma}^{SIG}(r)$ est un potentiel additionnel provenant de (22). Les paramètres de Lagrange λ_{ij}^{σ} assurent

l'orthogonalité des $\Phi_{j\sigma}(r)$ La SIC-LSDA a été intensivement appliquée aux atomes, aux molécules, aux clusters, aux impuretés et aux solides. Pour les solides la SIC-LSDA constitue une extension de la LSDA dans le sens où la correction de self-interaction n'est non nulle que pour les états électroniques qui sont spatialement localisés. Pour les électrons dans un cristal, les fonctions d'onde sont généralement écrites sous la forme de fonctions de Bloch étendues sur le cristal entier. Dans ce cas E^{SIG} coïncide avec E^{LSD} . Cela signifie que la LSDA est aussi un minimum local de E^{SIG} . La question primordiale dans cette approximation est donc de trouver une base d'orbitales à une particule, différentes des orbitales de Bloch, donnant une énergie E^{SIG} inférieure à E^{LSD} [25]. On utilise généralement des orbitales localisées qui donnent une correction finie, telles que les orbitales atomiques ou des fonctions de Wannier. Le potentiel V^{SIG} est dépendant de l'orbitale : ainsi contrairement à l'approximation LSD, la SIC peut conduire à des brisures de symétrie et localiser les électrons sur une orbitale donnée [26]. Toutefois la SIC ne corrige que les états

occupés contrairement à une méthode comme la LDA+U. La SIC a été très utilisée pour obtenir un bon gap dans les oxydes de métaux de transition [27], les résultats sont en bon accord avec l'expérience.

II.1.5.4 Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Khon et Sham ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à LSDA, pour tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est fonctionnelle pour les deux densités de spin : haut et bas à savoir $\rho_{\uparrow}$ $\rho_{\downarrow}$ et qui désignent respectivement les densités d'électrons associés aux états de spin up ($\uparrow$) et down (dn) ($\downarrow$) on aura [28].

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (II-25)$$

II.1.5.5 La LDA+ U

En dépit des nombreux succès de la LSDA, cette méthode rencontre des problèmes pour traiter les matériaux fortement corrélés. Les corrélations électroniques sont fortes quand les répulsions entre électrons sur site U sont beaucoup plus importantes que les énergies associées au recouvrement des orbitales appartenant à des atomes différents. Le recouvrement est caractérisé dans un solide par la largeur de bande W (voir figure I). Cet échec de la LDA a été observé en premier lieu dans les isolants de Mott, dont les oxydes de métaux de transition sont un parfait exemple. Bien que la LDA reproduise la structure magnétique de l'état fondamental de la série NiO-MnO, CoO et FeO sont prédits comme étant métalliques [29] [30] alors qu'en réalité ce sont des isolants. Soulignons également que les gaps de NiO et MnO sont trop faibles. Evidemment on peut souligner que la LDA n'a pas pour but de définir les propriétés des états excités comme la largeur du gap. Toutefois les propriétés de l'état fondamental des oxydes de métaux de transition sont également mal reproduites.

Les moments locaux sont trop faibles et dans des matériaux covalents comme les supraconducteurs haut-T, le magnétisme disparaît complètement alors qu'en réalité ce sont des matériaux antiferromagnétiques [30].

Le problème de la LDA est qu'elle essaye de traiter la seconde règle de Hund liée aux corrélations en même temps que la polarisation de spin. C'est évidemment incorrect mais cela semble être la seule possibilité dans un formalisme basé sur le modèle du gaz d'électrons.

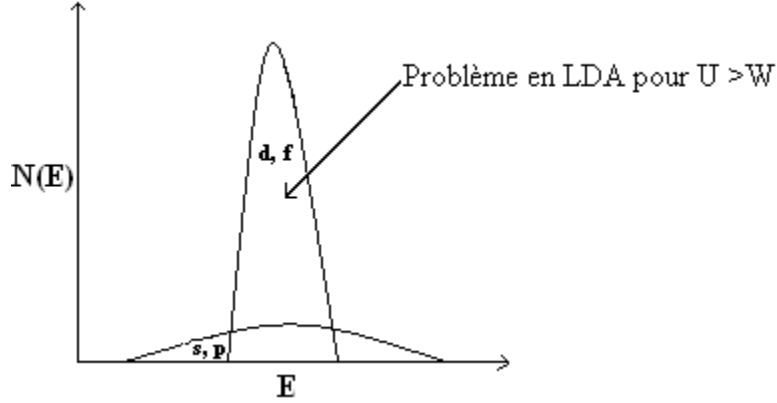


Figure II.1 : La largeur des bandes d ou f est beaucoup plus faible que celles des s ou p .

Elle est alors comparable à la répulsion coulombienne U . La LDA se trouve alors inadéquate [31].

Les corrélations à l'origine de la seconde règle de Hund sont responsables de la polarisation orbitale et de la formation des moments locaux conduit à l'échec de la description des isolants de Mott. Les systèmes fortement corrélés sont généralement décrits par des modèles du type Hubbard ou Anderson [32] [33]. L'idée à la base de ces modèles est que les électrons d ou f , fortement corrélés (descriptibles dans une base de liaisons fortes), sont sujets à des interactions sur sites quasi atomiques. L'interaction électron-électron est décrite par le paramètre de Hubbard U , défini par :

$$U = E[f^{n+1}] + E[f^{n-1}] - 2E[f^n] \quad (\text{II-26})$$

C'est à dire l'énergie de Coulomb nécessaire pour placer par exemple deux électrons sur le même site.

II.1.5.5.1 Formalisme de LDA+U

L'idée principale de la méthode LDA+U est la même que pour le modèle d'impureté d'Anderson [32] : séparer les électrons en deux sous-systèmes, les électrons d ou f localisés pour lesquels l'interaction de Coulomb $f-f$ est prise en compte via

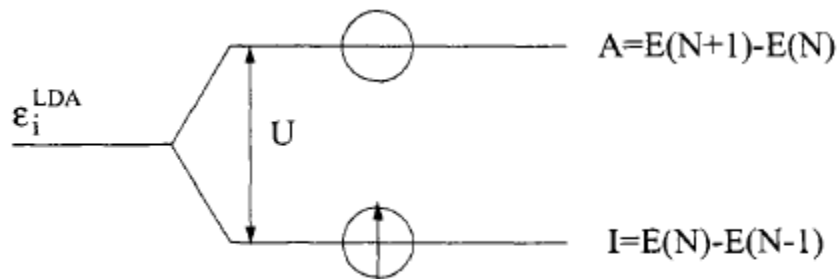
un terme de Hubbard et les électrons s, p et d décrit par un potentiel à un électron et indépendant de l'orbitale (LDA). Il s'agit donc de modifier la partie de l'énergie LDA qui est responsable de l'interaction entre les électrons localisés en se basant sur un Hamiltonien modèle type Hubbard ou Anderson. Il faut donc introduire une correction pour les états localisés, la fonctionnelle de l'énergie devient [33].

$$E[\rho, \eta_i] = E^{LDA}[\rho] + \delta E_{cor}[\eta_i] \quad (II-27)$$

Où ρ est la densité de charge totale et η_i l'ensemble des occupations des orbitales des états localisés. δE_{cor} Est de la forme :

$$\Delta E_{cor}[\eta_i] = -E_{ff}^{LDA}[\eta_f] + E^H[\eta_i] \quad (II-28)$$

Où E_{ff} est l'interaction électron-électron pour les états localisés en LDA



Les règles de Hund

Les règles de Hund permettent de déterminer la configuration d'énergie la plus basse parmi les configurations électroniques possibles d'un atome. Elles sont une conséquence directe des interactions électron-électron. Elles s'énoncent ainsi :

Première règle de Hund : Les électrons remplissent les orbitales des couches p, d ou f de façon à maximiser la valeur de leur spin total S.

Deuxième règle de Hund : Les électrons adoptent la configuration donnant la valeur maximale du moment angulaire total L .

II.2 La méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [34]. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses.

Cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW. Cette méthode utilise une base mixte, plus efficace qu'une base d'ondes planes. Cependant, elle apporte des complications supplémentaires qui rendent plus difficile le calcul des éléments de la matrice des coefficients. Dans la méthode APW (ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions dans lesquelles différentes bases sont utilisées : des fonctions atomiques à l'intérieur de sphères *Muffin tin*(MT) Sa centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle.

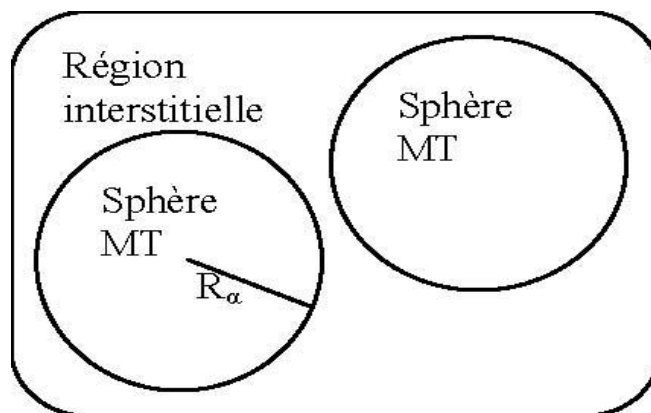


Figure II.2 : Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{im} C_G e^{i(G+K).r} & \text{pour } r > R_\alpha \quad (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{lm} A_{lm}^\alpha U_l^\alpha(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \quad (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (II-30)$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT , Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r U_l^\alpha(r) = 0 \quad (II-31)$$

$V(r)$ Représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (30) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [31] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (II-32)$$

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 (30) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm}^{\alpha} = \frac{4\pi^{-l}}{\Omega^{1/2} U_l^{\alpha}(R_{\alpha})} \sum_G C_G j_l(|K + G| R_{\alpha}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-33})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients de variation de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

II.2.1 Principe de la méthode FP-LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r \check{U}_l(r) \quad (\text{II-34})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et $\check{U}_l$ assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K) \cdot r} & r > R_{\alpha} \\ \sum [A_{lm}^{\alpha} U_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \check{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II-35})$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l'(E_l, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{II-36})$$

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$.

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

II.2.2 La méthode LAPW+LO

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode

LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjustedt, Nordstrom et singh [35] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base «APW+ lo» est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

$$\Phi_k^G(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)} & r > R_\alpha \quad (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha A_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm} & r < R_\alpha \quad (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (II-37)$$

Des orbitales locales :

$$\Phi_{\alpha',lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \quad (i.e. \vec{r} \in II) \\ \left(A_{lm}^{\alpha',lo} U_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha',lo} U_l^{\alpha'}(r, E_l) \right) Y_{lm}(\hat{r}) & r > R_\alpha \quad (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (II-38)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « lo » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} dépendent plus de deux et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées.

Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues. Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R\alpha_{min} \cdot K_{max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

II.2.2.1 Traitement des effets de couplage spin-orbite (SOC)

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [36]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie :

Par exemple, les matériaux avec des orbitales $4f$ et les éléments des métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe des moyens pour traiter cette situation, comme l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

Le terme de spin-orbite est important pour le calcul de la structure de bandes et des propriétés électroniques des matériaux qui contiennent des éléments lourds ou les substances magnétiques. Les éléments de la matrice de spin-orbite à l'intérieur d'une sphère peuvent être calculés, à priori, comme suit:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_G^\sigma | H^{so} | \varphi_G^{\sigma'} \rangle = & \sum_{lm l' m'} \left[A_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) A_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle \right. \\ & \left. + A_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle B_{lm}^*(G) B_{l' m'}(G') \langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle \right] \end{aligned} \quad (II-39)$$

Soit :

$$\langle U_{lm}^\sigma | H^{so} | U_{l' m'}^{\sigma'} \rangle = 4\pi \delta_{ll'} (X_\sigma^+ Y_{lm}^* \sigma L Y_{l' m'} X_{\sigma'}) \int dr P_l P_{l'} \left(\frac{1}{2MC} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \quad (II-40)$$

Où P_l est la partie la plus importante de la fonction radiale U_l et V la partie sphérique du potentiel.

II.2.3 Le code WIEN 2K

Une application réussie de la méthode FP-APW+lo est le code WIEN 2K, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [37]. WIEN 2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT.

II.2.3.1. Définition des programmes

L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (II-3).

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : C'est une version modifiée du code LSDA de Desclaux. Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

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

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

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}, V_{xc} \text{ et } V_{total} = V_{coul} + V_{xc} \quad (II-41)$$

LAPW1 : Dans ce programme, la matrice H de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement S sont construits, les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus (dans des fenêtres prédéfinies).

LAPW2 : Ce programme Calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvées par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point k dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

LAPWSO : l'interaction spin-orbite (aussi appelée effet spin-orbite ou couplage spin-orbite) qualifie toute interaction entre le spin d'une particule et son mouvement.

LCORE : Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.

MIXER : Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

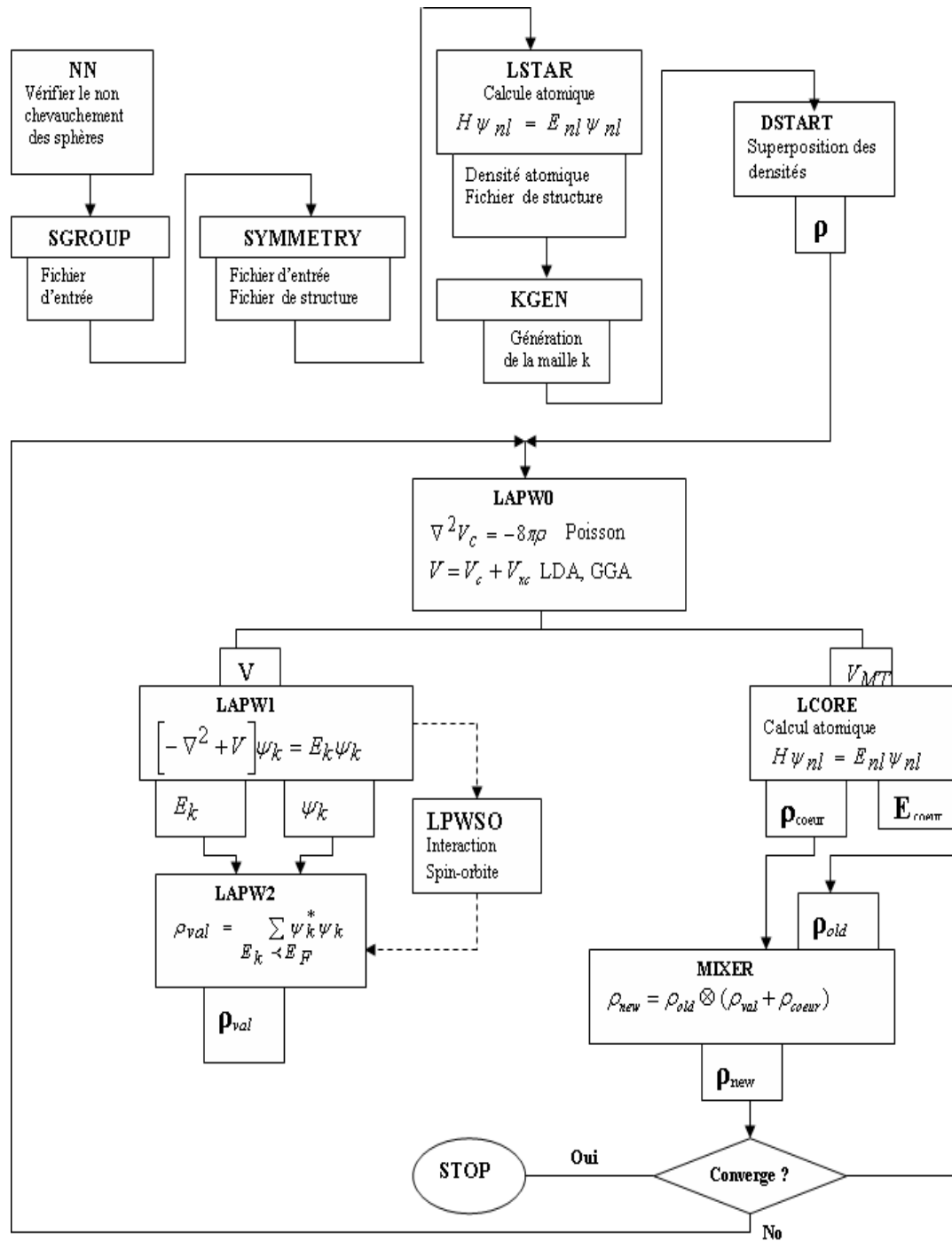


Figure II-3 : La structure du programme WIEN2k .

References

- [1] W. Lovenberg, Academic press, New York - San Francisco - London,(1977).
- [2] V. Fock, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1),126-148, (1930).
- [3] W. Zachariasen, Z. Physik Chem. (Leipzig) 119, 210; 440, 1926.
- [4] W. M. Yim, J. B. Dismakes, E. J. Stofko, R. J. Paff, J. Phys. Chem. Solids33, 501, (1972).
- [5] D. J. Stukel, Phys. Rev. B 2: 1852, 1970.
- [8]K. Burke and friends, The ABC of DFT:<http://dft.uci.edu/materials/bookABCDFT/gamma/g1.pdf>.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [9] V. Trinite : Physique – Sciences des Matériaux.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn “Inhomogeneous Electron Gas”. Phys. Rev. B136 864–870, (1964).
- [11] L. H. Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23 ,542, (1927).
- [12] E. Fermi, Z. Phys. 48 ,73, (1928).
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140 ,1133,(1965).
- [14] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Phys. Rev. B 54 ,5326,(1996).
- [15] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett,566, (1980).
- [16] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58,1200, (1980).
- [17] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Phys. Rev. B 37,785, (1988).
- [18] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38,3098, (1988).
- [19] J.P. Perdew et al.,Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [20] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82 ,2544, (1999).
- [21] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun., 114, 15, (2000).
- [22] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, Phys. Rev. B 58, 11266 (1998).

- [23] P. Bagno, O . Jepsen, and O. Gunnarsson . *Phys. Rev. B*, 40:1997, 1989 .
- [24] O . Gunnarsson, B. I . Lundqvist, and J . W. Wilkins . *Phys . Rev. B*, 20:3136, 1974 .
- [25] J . P. Perdew. *Phys. Rev. Lett*, 64 :127, 1979.
- [26] A . Zunger, J . P. Perdew, and G . L . Oliver. *Solid State Commun .*, 34 :933, 1980.
- [27] J . P. Perdew and A . Zunger . *Phys. Rev. B*, 23 :5048, 1981 .
- [28] S.H.Vosko.L.Wilk,and M.Nussair .*Can.J.Phys.*58(8):1200-1211.(1980).
- [29] J. Messud,P.M. Dinh,P.-G. Reinhard, E. Suraud,Ann. Phys. 10.1016 (NY) 324 (2009) 955-976.
- [30] K. Terakura, A . R. Williams, T . Oguchi, and J . Kübler. *Phys . Rev. B*, 30:4734, (1984).
- [31] J. Bouchet, l'Université Paris 6, le 1 décembre (2000).
- [32] O. Gunnarsson and K . SchSnhammer. Elsevier, Amsterdam,,volume 10. (1987).
- [33] J. Zaanen and G . A. Sawatzky. *Can. J. Phys*, 65:1262, (1987).
- [34] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51: 151, (1937).
- [35] D. Singh, *Phys. Rev.*, B43, 6388 (1991).
- [36] O. K. Andersen, *Phys. Rev.*, B12 (1975).
- [37] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2K, Vienna University of Technology, Austria, (2001).

Chapitre III

Résultats et Discussions

Résultats et Discussions

III. Détails techniques

Dans le présent travail nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potentiel Linearized Augmented plane Waves : FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k; dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrisé par Perdew, Burke et Ernzerhof. [1] dite GGA-PBE et pour le calcul des propriétés électroniques et optiques on a opté pour la méthode de Tran-Blaha qui est la version modifiée de Becke et Johnson(TB-mBJ) [2]. Cette nouvelle approximation permet d'améliorer la précision de l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs et des isolants [2].

Dans la méthode FP-LAPW, la fonction d'onde ψ , la densité électronique ρ et le potentiel v sont développés en combinaison harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales autour des sites atomiques l_{max} , et un développement en série de Fourier dans la région interstitielle. Cette région est limitée par un cut-off (rayon de coupure) $R_{MT\ min} * K_{max}$ (R est le plus petit rayon de la sphère de muffin-tin (MT), K_{max} est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes); il correspond à la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Pour éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin) et s'assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin) on doit faire le bon choix des rayons de Muffin-tin R_{MT} pour les atomes (Cd, Ho, Er et S). En effectuant des tests de convergences sur la norme du plus grand vecteur d'onde G_{max} pour $CdHo_2S_4$ et le $CdEr_2S_4$; et le nombre de points k considérés dans la première zone de Brillouin irréductible. Ces paramètres sont recueillis pour nos deux matériaux dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : Les valeurs : R_{MT} , $R_{MT} * k_{max}$, G_{max} , I_{max} et k_{points} pour CdX_2S_4 (X= Ho, Er).

GGA-PBE et TB-mBJ	$R_{MT}(u.a)$				$R_{MT} * K_{max}$	I_{max}	G_{max}	K_{point}
	Cd	Ho	Er	S				
CdHo₂S₄	2.36	2.5	-	2.09	9	10	12	1500
CdEr₂S₄	2.41	-	2.14	2.14	9	10	12	1500

III.1 Les propriétés structurales

Les spinelles cubique sont des composés ternaires de formule chimique AB_2X_4 qui est une structure d'origine cubique a face centrée appartenant au groupe d'espace $Fd-3m$ (# 227), avec huit molécules par cellule unitaire [3,4]. Les atomes X sont situés aux positions (u, u, u), les huit atomes A aux (0,125, 0,125, 0,125) et les seize atomes B à (0, 0, 0). Donc la structure cristalline est caractérisée par deux paramètres libres: la constante de réseau (a_0) et le paramètre d'anions interne (u). Dans la plupart des spinelles, u est compris entre 0,240 et 0,275 [5].

Au premier lieu nous avons optimisé le paramètre interne u , ensuite on a calculée l'énergie totale à différents volumes V de la maille élémentaire des deux composés $CdRe_2S_4$ (Re = Ho, Er), dans les deux phases non magnétiques et ferromagnétiques Figure III.(1,2), pour obtenir le minimum absolu de l'énergie totale pour chaque structure. Ensuite, dans le but de déterminer les propriétés structurales de l'état fondamental, telque le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B' les deux courbes sont ajustées en utilisant l'équation de Murnaghan (EOS) [6] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{6} \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right)^3 + \frac{B_0}{2} \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right)^2 + \frac{B_0}{6} \left(\frac{V}{V_0} - 1 \right) \quad (III-1)$$

Où E_0 , V_0 , B sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, Le module de compression B et sa dérivée B' . Le module de compressibilité est donné par :

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III-2})$$

Où

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (\text{III-3})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \quad (\text{III-4})$$

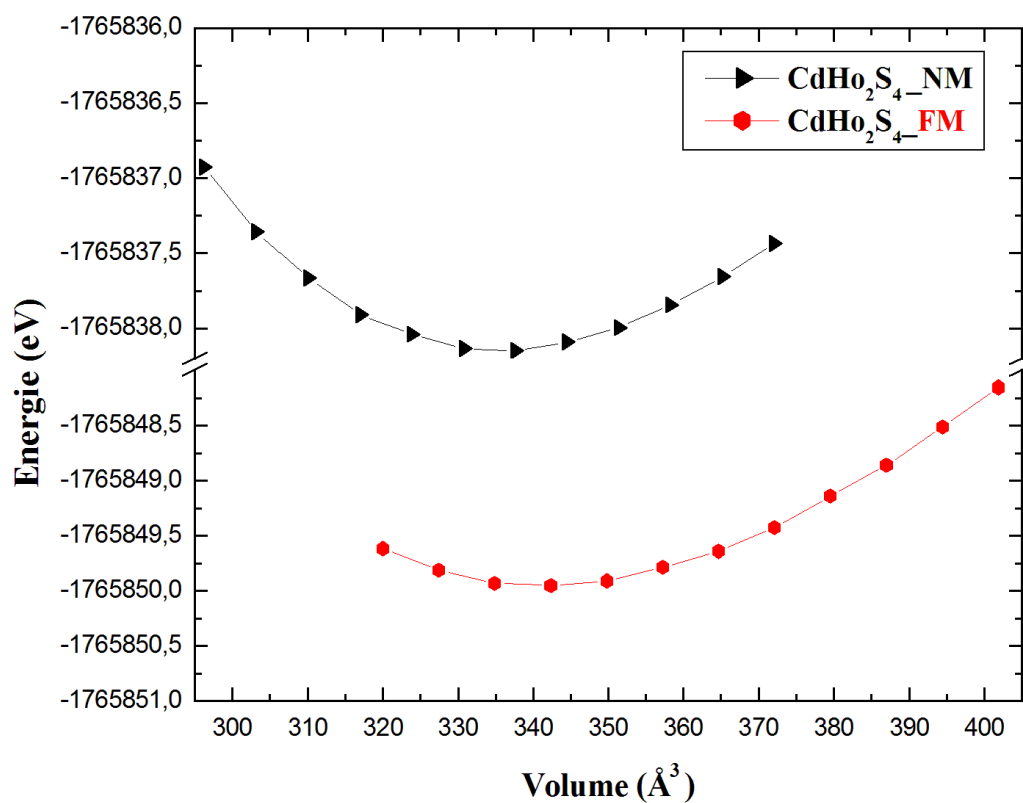


Figure III.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume à l'état non-magnétique et ferromagnétique pour le matériau CdHo_2S_4 .

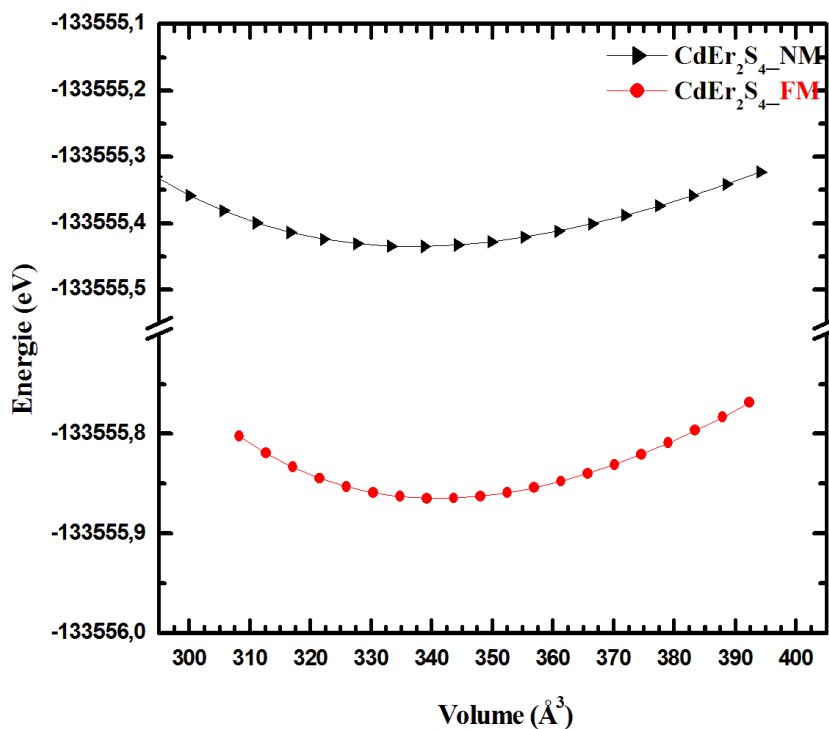


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume à l'état non-magnétique et ferromagnétique pour le matériau CdEr_2S_4 .

Ces deux figures représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans la structure cubique spinelles à l'état non-magnétique et ferromagnétique pour les deux matériaux CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 . On voit clairement que la phase ferromagnétique est la plus stable car elle correspond à l'énergie la plus basse dans nos deux composés.

Le paramètre de réseaux a_0 , le paramètre interne optimisé u le module de compressibilité B et sa dérivée première B' avec les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau (III.2).

Notre paramètre de réseau calculé a_0 , ainsi que le paramètre interne optimisé (u) sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles [7,8]. pour nos deux composés CdHo_2S_4 , CdEr_2S_4 , respectivement, ce qui confirme la validité et la fiabilité de présent calculs effectué. On absence de données expérimentales ou

théoriques pour le module de compressibilité de ces composés dans la littérature ,une comparaison est impossible.

Tableau III.2 : Les paramètres structuraux à l'état non-magnétique et ferromagnétique pour nos deux composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 .

CdHo_2S_4						
		$V_0(\text{\AA}^3)$	$a_0(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'	U
PM	Present	1341.914	11.029	68.287	4.216	0.2425
FM	Present	1364.678	11.092	72.864	4.888	0.2425
	Expt.					
	[7]	1389.30	11.167			0.2456
	[8]		11.158			
CdEr_2S_4						
		$V_0(\text{\AA}^3)$	$a_0(\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'	U
PM	Present	1414.735	11.226	58.571	4.077	0.2425
FM	Present	1425.727	11.255	62.939	4.241	0.2425
	Expt.					
	[7]	1374.20	11.117	-	-	0.2459
	[9]		11.198			
	[10]		11.134			

III.2 Les propriétés élastiques

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constantes élastiques en utilisant la méthode développée par Mehl *et al* [20]. D'où les modules d'élasticité d'un cristal décrivent sa "raideur" lorsqu'il est soumis à une déformation externe [21,22]. Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans ce cas, le développement quadratique de

l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke.

Nous avons calculé pour la première fois les constants élastiques C_{ij} des composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 à pression et température nulle, en utilisant la variation d'énergie totale de cellule unitaire en fonction de la déformation [23]. Dans le cas d'un cristal de structure cubique, il y a trois constants élastiques indépendants, à savoir, C_{11} , C_{12} et C_{44} qui sont présentés dans le Tableau III.3, où des petites déformations du réseau sont appliquées afin de rester dans le domaine élastique du cristal, Il est important de souligner que, à notre connaissance, aucune valeur expérimentale des modules d'élasticité pour notre composé est reporté.

Tableau III.3 : Modules d'élasticité C_{ij} (GPa) pour nos deux matériaux.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
CdHo_2S_4	134.755	29.479	23.410
CdEr_2S_4	135.535	32.345	44.219

On a évalué ces coefficients par un calcul de l'énergie total pour un système perturbé [24] en utilisant la méthode de Mehl [20, 23], d'apprêt cette méthode, le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} , ce fait on appliquant un testeur de déformation orthorhombique à volume conservé donné par l'expression (III- 5).

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III- 5})$$

Où δ est la la déformation relative.

L'application de cette déformation influe sur le calcul de l'énergie total comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III-6})$$

Avec $E(0)$ est l'énergie des systèmes à l'état initial (sans contrainte).

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de déformation monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III-7})$$

La formule finale de ce tenseur diagonale est donnée par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2/(4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III-8})$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III-9})$$

Pour ce cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} par :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III-10})$$

En combinant les équations (III-6) et (III-8), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (III-9).

D'après le Tableau 5, on remarque que nos constantes élastiques obtenues satisfait les critères généraux de stabilité pour un Crystal cubique , et qui sont [22].

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0 \quad (\text{III-11})$$

Ceci indique que nos deux composés sont mécaniquement stables. Nous notons que C_{44} mesure la déformation de cisaillement pure le long des directions cristallographiques principales. De ce tableau , on peut voir que les valeurs de C_{44} sont

beaucoup plus faible que la valeur de C_{11} indiquant que ce composé présente une forte résistance à la compression unidirectionnelle comparée à la résistance du déformation de cisaillement pure.

De plus, notre résultat montre que C_{12} est très proche de C_{44} , nous notons que les forces symétriques non-centrales entre les atomes dans la structure cristalline peuvent être caractérisées par la différence entre ces deux constantes élastiques.

A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , d'autres modules élastiques poly cristallins tels que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν sont calculés en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [5,11,12], où le schéma du Voigt représente la limite supérieure et celui de Reuss représente la limite inférieure du module élastique.

Selon Voigt et Reuss l'approximation dans le cas des systèmes cubiques ou les modules de compressibilité B et de cisaillement G sont présentés comme:

$$B_V = B_R = B_H = \frac{(C_{11}+2C_{12})}{3} \quad (\text{III-12})$$

$$G_V = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (\text{III-13})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{[4C_{44}+3(C_{11}-3C_{12})]} \quad (\text{III-14})$$

$$G_H = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{III-15})$$

Le module de Young E , défini comme le rapport entre la contrainte linéaire et la déformation linéaire, peut donner une information sur la rigidité d'un matériau. Le

module de Young de CdB_2S_4 (B=Ho, Er) se trouve à environ (83.70 et 141.81) GPa, ce qui indique que nos composés sont caractérisés par une petite rigidité.

Le module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont calculés par les formules suivantes :

$$E = 9B_H G_H / (3B_H + G_H) \quad (\text{III-16})$$

$$\nu = (3B_H + E) / 6B_H \quad (\text{III-17})$$

En ce basons sur l'équation ci-dessus, on a calculé et présenté les valeurs de ces modules dans le Tableau III-4. Pour autant que nous sachions, il n'y a pas de résultats expérimentaux et théoriques pour ces paramètres élastiques des deux composés.

Remarque : la méthode avec laquelle le composés CdHo_2S_4 était calculé est celle de Morteza et celle du CdEr_2S_4 est la méthode de Mell.

Tableau III-4 : Les propriétés mécaniques des deux composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 .

CdHo ₂ S ₄					
<i>B_V</i> (GPa)	<i>B_R</i> (GPa)	<i>B_H</i> (GPa)	<i>G_V</i> (GPa)	<i>G_R</i> (GPa)	<i>G_H</i> (GPa)
64.57	64.57	64.57	35.10	30.09	32.59
<i>B_H</i> / <i>G_H</i>	<i>E</i> (GPa)	<i>A</i>	<i>A^U</i>	<i>ν</i>	
1.98	83.70	0.44	0.83	0.28	
CdEr ₂ S ₄					
<i>B_V</i> (GPa)	<i>B_R</i> (GPa)	<i>B_H</i> (GPa)	<i>G_V</i> (GPa)	<i>G_R</i> (GPa)	<i>G_H</i> (GPa)
66.741	66.741	66.741	47.16	76.59	61.88
<i>B_H</i> / <i>G_H</i>	<i>E</i> (GPa)	<i>A</i>	<i>A^U</i>	<i>ν</i>	
1.07	141.81	0.85	0.02	0.14	

A partir de ce tableau, nous avons observé que la valeur du module de compressibilité B_H à partir de la moyenne de Hill est sous-estimée par rapport à la valeur obtenue par l'ajustement de Murnaghan sur l'EOS.

Les informations concernant le caractère de liaison dans des matériaux peut être donnée par le rapport de ν de Poisson qui varie entre 0 et 0.5 pour les différents types de liaison. Par exemple, dans le cas des composés covalents, il est égale à 0,1 et pour les matières ioniques est d'environ 0,25 alors que pour le cristal métallique est typiquement 0,33 [13]. Nos calculs en montrés que la valeur de ν est d'environ 0,28, c'est-à-dire une contribution ionique dans la liaison intra-atomique pour le CdHo_2S_4 doit être assumée, et de 0.14 pour le CdEr_2S_4 .

Si ν égale a 0.5, il y'a une conservation au volume, quand il est inférieur à 0.5 ça signifie qu'il y a un grand changement du volume qui est associé à une déformation élastique [25].

Selon la règle de Frantsevich [36]. Le coefficient de Poisson ν peut être utilisé comme critère de la ductilité ou le comportement de la fragilité des matériaux. C'est la valeur critique de ce coefficient qui sépare la nature ductile et fragile du matériau est de 0.26.

Les modules de compressibilité et de cisaillement fournissent des informations sur la nature ductilité-fragilité des matériaux qui peuvent être expliquées à partir de quelque relation déjà proposée. De façon empirique, Pugh [15]. À proposé un simple rapport (B/G) qui est en corrélation entre les modules d'élasticité des matériaux et de leurs propriétés plastiques. Si $(B/G) > 1.75$, un comportement ductile est prévu; sinon, le matériau se comporte d'une manière fragile, c'est-à-dire $(B/G) < 1.75$.

Nous rappelons aussi que plus la valeur de (B/G) est grande, plus le matériau sera ductile. Le rapport (B/G) est d'environ 1.98 pour le composé CdHo_2S_4 . Signifiant une nature ductile de l'alliage et par conséquent il est résistant aux chocs thermiques. et de 1.43 pour le CdEr_2S_4 donc notre alliage est plutôt fragile.

Il est vrai que le choix de nos composés étudié ,ce cristallisent dans un système cubique, cependant ceci n'implique pas automatiquement qu'il doivent montrer des propriétés élastiques isotropes, Par conséquent, afin d'analyser le degré d'anisotropie de comportement élastique des composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 nous devons calculer le facteur d'anisotropie A , ce paramètre d'anisotropie élastique est liée à la nature différente de liaison dans différentes directions cristallographiques, et en corrélation avec la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux. Par conséquent, il est important d'estimer l'anisotropie élastique dans le but d'améliorer sa durabilité mécanique. Aujourd'hui, un ensemble d'approches est proposé pour estimer l'anisotropie élastique numériquement. Dans notre cas, on utilise trois indices différents pour estimer l'anisotropie élastique de composé. Une mesure de l'anisotropie élastique est le pourcentage d'anisotropie dans la compression A_{comp} et le cisaillement A_{cisail} qui sont définis par :

$$A_{\text{comp}} = (B_V - B_R) / (B_V + B_R) \quad \text{et} \quad A_{\text{cisail}} = (G_V - G_R) / (G_V + G_R) \quad (\text{III-18})$$

Où B et G représentent le module de compressibilité et de cisaillement, et les indices V et R les approximations de Voigt et Reuss. Pour un cristal isotrope le facteur A_{comp} et A_{cisail} doit être égale à zéro, tandis qu'une valeur de 100% est associée à la plus grande anisotropie [27].

Et qui est défini dans un système cubique comme suit:

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III-19})$$

Par conséquent nos valeurs calculées indiquent très grande anisotropie du matériau CdHo_2S_4 .

Une autre façon d'analyser l'anisotropie élastique des deu composés est le pourcentage d'anisotropie élastique pour le module de cisaillement A_G qui est calculée à partir des équations suivantes [16]:

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (\text{III-20})$$

Lorsque la valeur indique zéro ceci correspond à une structure isotrope, tandis quand elle est à 100%, indiquant l'anisotropie élastique maximale. Les résultats obtenus du A_G montrent que les matériaux du CdHo_2S_4 présentent une isotropie moins élastique en cisaillement. Cependant, cette élasticité anisotropie A_G quantifie simplement le degré de contribution de cisaillement d'anisotropie.

Un autre indice que nous avons calculé qui permet d'estimer l'anisotropie élastique c'est l'indice universel A^U proposé par Ranganathan et Ostoja Starzewski [28]. Pour prendre en compte à la fois le module de compressibilité et la contribution de cisaillement, donnée par la relation suivante :

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{III-21})$$

Pour les cristaux isotropes, l'indice universel est égal à zéro, tandis que les déviations de A^U de zéro définie l'étendue de l'anisotropie cristalline. Notre valeur estimée A^U est supérieure à zéro (0.83 pour le CdHo_2S_4 et 0.2 pour le CdEr_2S_4) signifiant que nos deux matériaux se caractérisent par une forte anisotropie.

Et il n'y a toujours pas à notre connaissance, des valeur expérimentale ou théorique des constantes élastiques et leurs dérivées n'est apparue dans la littérature, ce qui nous conduit à considérer nos résultats comme un critère de comparaison pour d'éventuelles recherches expérimentales.

III. 3 Les propriétés magnétiques :

Pour étudier les propriétés magnétiques des composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 nous avons calculé le moment magnétique total dans la phase ferromagnétique au sein des deux approches, accompagnés par des mesures expérimentales [7, 8, 18]. (Tableau III.5).

Nos résultats montrent que le moment magnétique total est contribué majoritairement par des ions du (Ho/Er) avec une petite contribution des atomes 'Cd' et 'S'.

On peut voir qu'il n'y a pas un bon accord entre nos résultats calculés et ceux mesurés expérimentalement, à cause de l'impertinence de l'approximation GGA à la manipulation inappropriée aux électrons 5f dans les deux composés.

Tableau III.5 : Les moments magnétiques total et partiels en (μ_B) des deux composés $CdHo_2S_4$ et $CdEr_2S_4$.

$CdHo_2S_4$					
	M_{Tot}	M_{Cd}	M_{Ho}	M_S	M_{Int}
GGA	8.155	0.007	3.827	0.045	0.310
Expt. [7]	10.6				
[8]	10.3	-	-	-	-
[17]	10.7				
$CdEr_2S_4$					
	M_{Tot}	M_{Cd}	M_{Er}	M_S	M_{Int}
GGA	6.164	0.012	2.791	0.063	0.309
Expt. [9]	9.8				
[19]	9.62	-	-	-	-

III. 4 Les propriétés électroniques :

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et les densités d'état partielle PDOS et totale TDOS qui fournissent des informations importantes pour l'analyse et la compréhension de la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

Il est bien connu que l'inconvénient majeur du formalisme DFT dans le cadre de l'Approximation de Gradient Généralisé (GGA) est la mauvaise interprétation des

propriétés de l'état excité tels que la grave sous-estimation de la valeur du gap d'énergie ou la surestimation de la délocalisation d'électrons dans les systèmes localisés à d et f électrons [4,9,11].

Actuellement, certaine approximation au-delà de la GGA, comme GGA + U, est développée afin de décrire correctement la structure électronique des semi-conducteurs et des isolants. Cependant, la plupart de ces méthodes sont coûteuses en calcul ou pas satisfaisante dans tous les cas [12,13]. Heureusement, l'approximation proposé récemment Becke-Johnson modifié (mBJ) [14] est une autre façon d'avoir une bande proche de la valeur expérimentale [15,16], avec des calculs moins chers que leurs précédentes.

III.4.1 La Structure de bande

Les structures de bande calculées suivant les directions et, les les points de haute symétrie dans la 1^{ère} zone de Brillouin pour le composé CdRe_2S_4 (Re=Ho ; Er) à l'état ferromagnétique par les méthodes GGA-PBE et TB-mBJ sont représentés sur la Figure III.3. Le comportement global des structures de bandes calculées en utilisant ces deux fonctionnels d'échanges et de corrélation est similaire, sauf pour les valeurs de leurs gaps, qui sont plus élevés dans TB-mBJ. L'approximation mBJ améliore généralement la structure de bande électronique, mais améliore en particulier la largeur de bande. Il en résulte en général le potentiel TB-mBJ qui provoque un déplacement rigide de bandes de conduction vers une énergie supérieure avec de petites différences dans la dispersion de certaines régions de la zone de Brillouin.

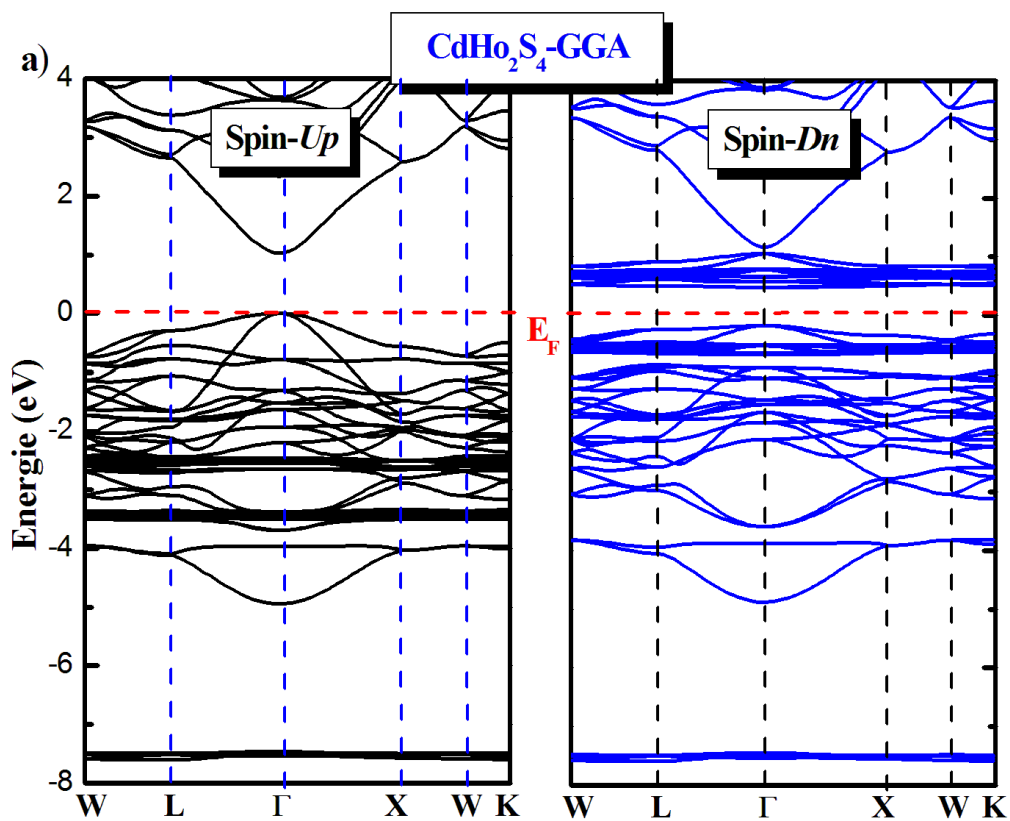


Figure III.3(a) : Structure de bande du composé CdHo_2S_4 en utilisant l'approximation GGA pour le spin-up et spin-down.

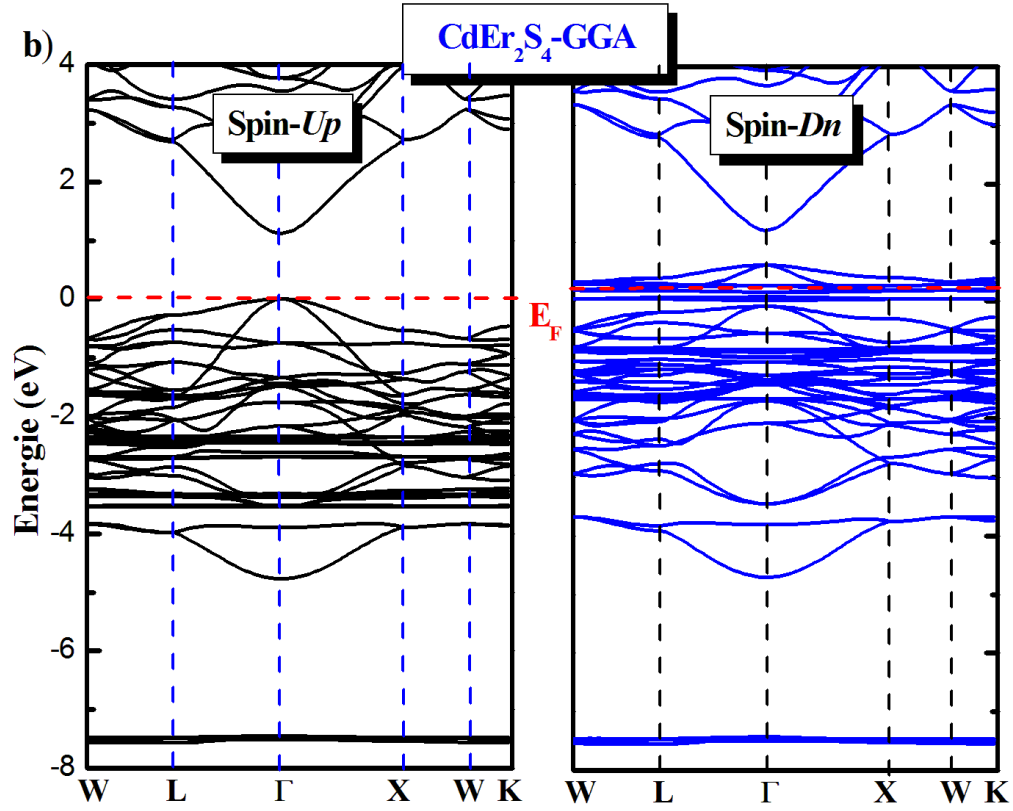


Figure III.3(b) : Structure de bande du composé CdEr_2S_4 en utilisant l'approximation GGA pour le spin-up et spin-down.

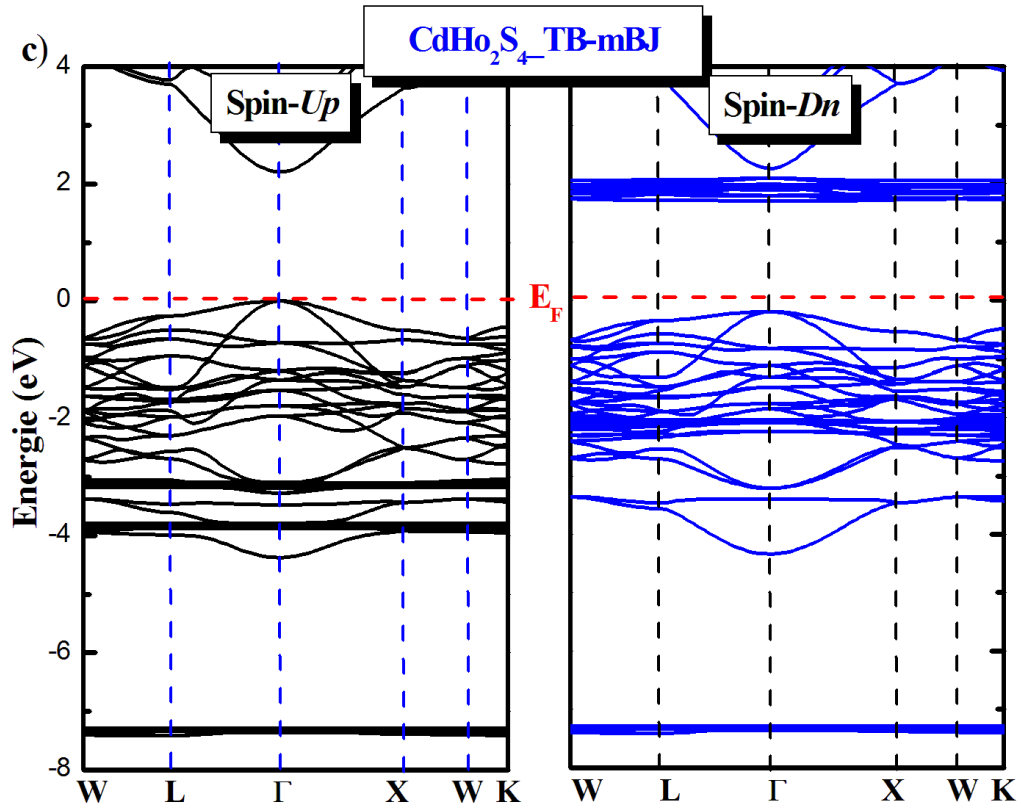


Figure III.3(c) : Structure de bande du composé CdHo₂S₄ en utilisant l'approximation TB-mBJ pour le spin-up et spin-down.

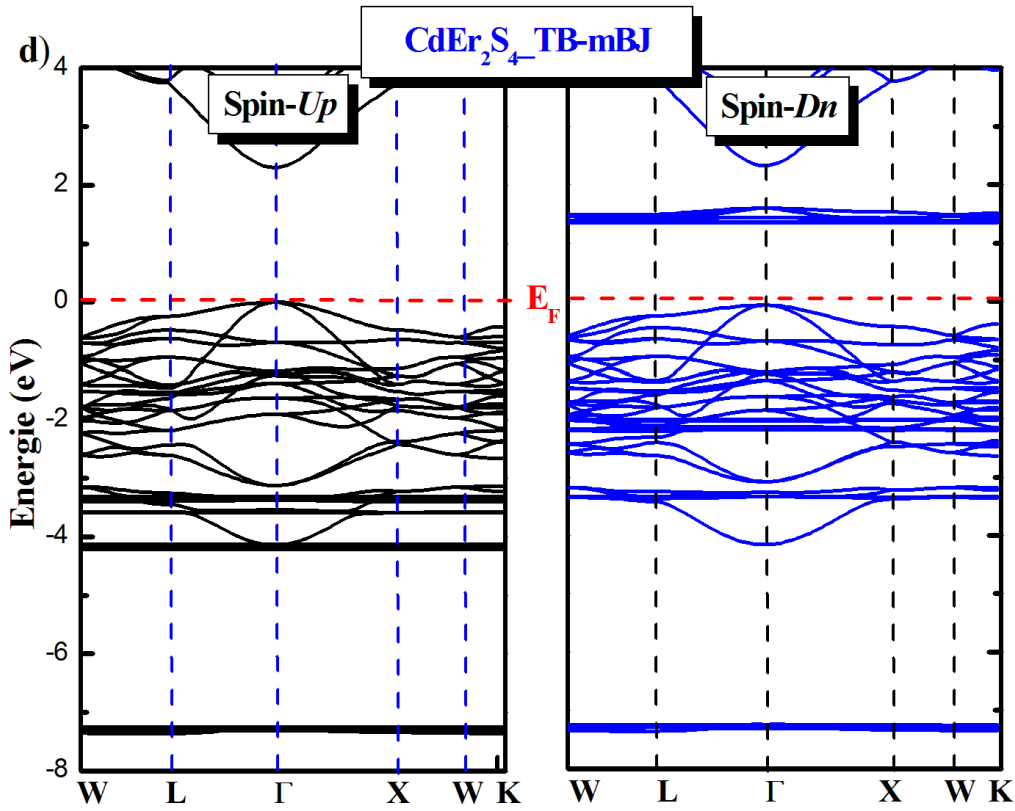


Figure III.3(d) : Structure de bande du composé CdEr_2S_4 en utilisant l'approximation TB-mBJ pour le spin-up et spin-down.

Dans l'ensembles des figures III.3, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) de nos composés est situé au point Γ . Que ce soit pour le composé CdHo_2S_4 ou le composé CdEr_2S_4 .

Les valeurs des gaps directs calculés pour nos deux composés sont données dans le Tableau III.3. En utilisant l'approximation TB-mBJ, on a trouvé que ce sont des semi-conducteurs a un gap direct ($\Gamma - \Gamma$) (2.17eV, 2.28 eV et 1.86 eV, 1.38 eV) pour les spins majoritaires (Up) et minoritaires (Dn) des deux composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 , respectivement. En comparant ces valeurs avec celles obtenus en utilisant la GGA-PBE on a constaté un caractère semi-conducteur pour le composé CdHo_2S_4 est d'environ (1.11eV, 0.65eV) pour spin-up et spin-dn respectivement, et pour le CdEr_2S_4 on a un caractère semi-conducteur pour les spins-up (1.12eV) et métallique pour les spins-dn, ce qui donne un matériau demi-métal. Notons ici que le caractère

métallique est due aux présences des états '4f' de l'atome Ho/Er autour de niveau de Fermi.

On remarque, qu'il est très clair de la figure III.3(c,d) que les valeurs du gap calculées par l'approximation TB-MBJ sont beaucoup mieux que celles calculées par PBE-GGA, ce qui est en bon accord avec le gap optique expérimental 2.32 eV pour le CdHo₂S₄ et 2.41eV pour le CdEr₂S₄ [17].et si on compare nos deux composés on voit que le CdHo₂S₄ a un gap meilleurs que celui du composé CdEr₂S₄.

Tableau III.6 : Les gaps d'énergie directs en (eV) des deux composés CdHo₂S₄ et CdEr₂S₄

CdHo ₂ S ₄								
Système	L – L		Γ – Γ		X – X		W – W	
	Up	Dn	Up	Dn	Up	Dn	Up	Dn
GGA	2.894	0.750	1.11	0.65	3.123	0.842	3.904	0.955
TB-mBJ	3.947	2.066	2.17	1.86	4.067	2.263	4.775	2.425
Autres [17]	-		2.32		-		-	
CdEr ₂ S ₄								
Système	L – L		Γ – Γ		X – X		W – W	
	Up	Dn	Up	Dn	Up	Dn	Up	Dn
GGA	2.97	0.21	1.12	-	3.27	0.29	3.83	0.46
TB-mBJ	3.5	1.46	2.28	1.38	3.39	1.72	4.48	1.85
Autres [17]	-		2.41		-		-	

III.4.2 La Densité d'état

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et nous donnent donc accès à une information qualitative.

La densité d'états est utilisée généralement pour comprendre en détail la structure électronique d'un composé. En tenant compte de la polarisation en spin (les spins up et down). Afin de parvenir à une compréhension plus profonde de la structure électronique pour les composés CdHo_2S_4 et le CdEr_2S_4 , les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) calculées par les approximations GGA et TB-mBJ sont représentées sur les **Figures III. 4 et III.5.**

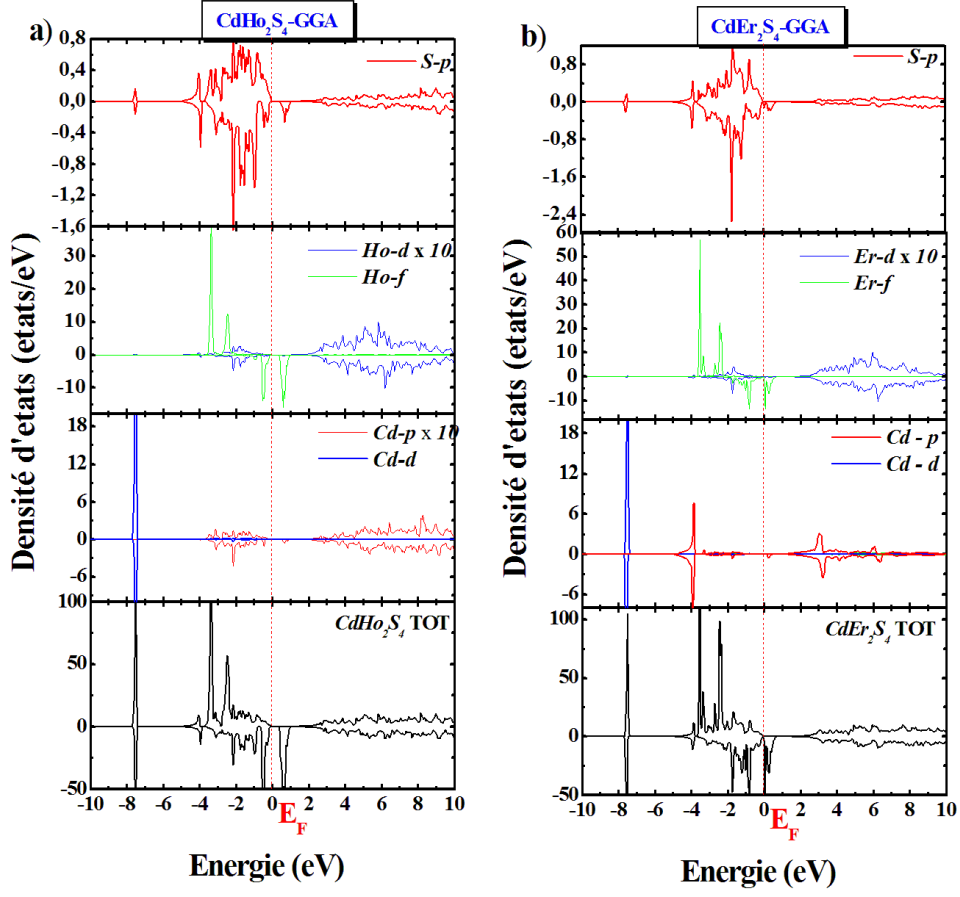


Figure III-4 : Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des deux composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 avec l'approximation GGA .

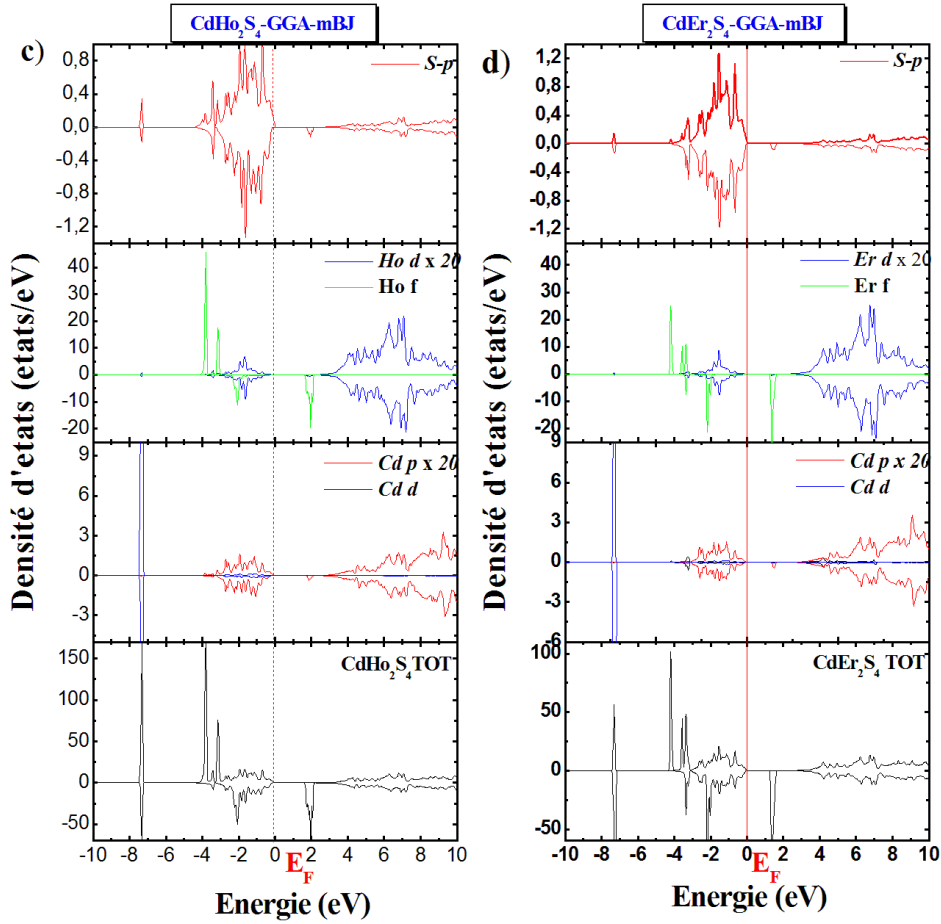


Figure III.5 : Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des deux composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 avec l'approximation TB-mBJ.

A partir de la figure III.5 on remarque clairement que la densité d'état totale (TDOS) des composés CdRe_2S_4 ($\text{Re}=\text{Ho}, \text{Er}$) est dévisée en trois régions de spin majoritaire et quatre régions en spin minoritaire. la région qui se trouve dans une gamme d'énergie de -6 eV à -8 eV dans la bande de valence pour les deux états du spin-down et spin-up provient principalement de l'état « d » de l'atome Cd avec une petite contribution de l'état « p » de l'atome S, séparé de la partie supérieure de la bande de valence par un intervalle d'environ (3.6 eV, 3.4 eV) pour les spin-down et spin-up du composé CdHo_2S_4 et d'environ (3.64 eV, 3.08 eV) pour les spin-down et spin-up du composé CdEr_2S_4 .

Dans cette même partie (HBV) le spin-up pour nos deux composés est d'environ -4.3eV de la seconde région ,au-dessous du niveau de Fermi (E_F), montre deux différents pics intenses, les premiers pics autour de -3,9 eV pour le $CdHo_2S_4$,et de -4.21eV pour le $CdEr_2S_4$, dont leurs contributions majeurs proviennent de l'états "f" de l'atome Ho/ Er et le second à environ (-3,2 eV,-3.27eV) dominé par les états mixtes "f" de l'atome Ho/Er et l'état "p" de l'atome S pour les deux composés $CdHo_2S_4$ et $CdEr_2S_4$ respectivement. D'autre part, il y a un autre pic principal dans le spin-down à environ -2.1 eV pour le $CdHo_2S_4$ et - 2.15 eV pour le $CdEr_2S_4$ où la contribution provient des états "f, d" de l'atome (Ho, Er) et de l'état "p" de l'atome S.. En outre , la région qui se trouve au dessus de niveau de fermi (E_F) à une gamme de 2 eV à 1.3eV pour le spin-down est fondamentalement dominé par l' états "f" de l'atome Ho/Er.

Enfin, la quatrième région dont l'intervalle d'énergie est de 4 eV et 3.74 eV du $CdHo_2S_4$ et $CdEr_2S_4$ respectivement jusqu'à l' énergie maximale de la bande de conduction est principalement dominé par la contribution de l'état "d "et " p" de l'atomes Ho/ Er et Cd respectivement pour les deux spins minoritaire et majoritaire.

On remarque ici la présence d'un chevauchement entre les états "f et d" de l'atome Ho avec l'état "p" de l'atome S dans la bande de valence qui indique un degré significatif d'hybridation entre ces états, Suggérant un caractère covalent pour les bondsCd—S et Ho/Er—S.

III. 5 Les propriétés optiques :

L'optique est la branche de la physique qui étudie tout ce qui concerne l'interaction entre la lumière et la matière et les phénomènes analogues, même s'ils ne sont pas directement détectables par l'être humain. L'étude de ces propriétés optiques a fait des curieux dans le domaine scientifique par exemple, Albert Einstein qui a été stimulé par l'idée que l'énergie lumineuse émise par un corps chauffé n'est pas émise de façon continue mais par petits paquets appelés quanta, il explique, en 1905, comment un solide peut émettre des électrons sous l'action d'un rayonnement

lumineux. Einstein admet que, dans tout rayonnement, l'énergie est concentrée en quanta de lumière nommés photon.

Plus récemment, il a été montré que dans les solides, sous l'influence des photons, la répartition des électrons parmi leurs états d'énergie quantifiés est transitoirement modifiée. En effet, on arrive à exploiter les propriétés optiques des lanthanides AB_2Re_4 qui permettent la réalisation des composants optoélectroniques, lesquels servent à la fabrication de détecteurs de lumière, de diodes électro-lumineuse, laser et de cellules solaires.

Il est connu que les transitions optiques allons des états occupés aux états inoccupés sont induites par le champ électrique de photon et l'interaction photoélectrique peut être décrite par les perturbations dépendantes de l'état électronique fondamental. En outre, l'analyse théorique implique que les propriétés optiques peuvent être menées par l'étude de la fonction diélectrique. Cette fonction diélectrique est exprimée en tant que:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (III-22)$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ représente la partie réelle qui est liée à la polarisation du milieu tandis que la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ traduit l'absorption du matériau.

De manière générale, les parties réelles et imaginaires ε_1 et ε_2 sont liées par des relations dites de Kramers-Kronig [32,33]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (III-23)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (III-24)$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Dans cette partie de notre travail, à savoir l'étude des propriétés optiques des composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 nous nous sommes contentés uniquement de l'utilisation de l'approximation TB-mBJ, du fait que cette approximation nous a permis d'estimer l'état électronique exacte de ces matériaux. Les variations de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour nos composés CdRe_2S_4 ($\text{Re}=\text{Ho}, \text{Er}$), ainsi les propriétés optiques, telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient de réflectivité $R(\omega)$, l'énergie de perte $L(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ peuvent être facilement déterminées à partir de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, qui sont illustrées sur la figure III.6.

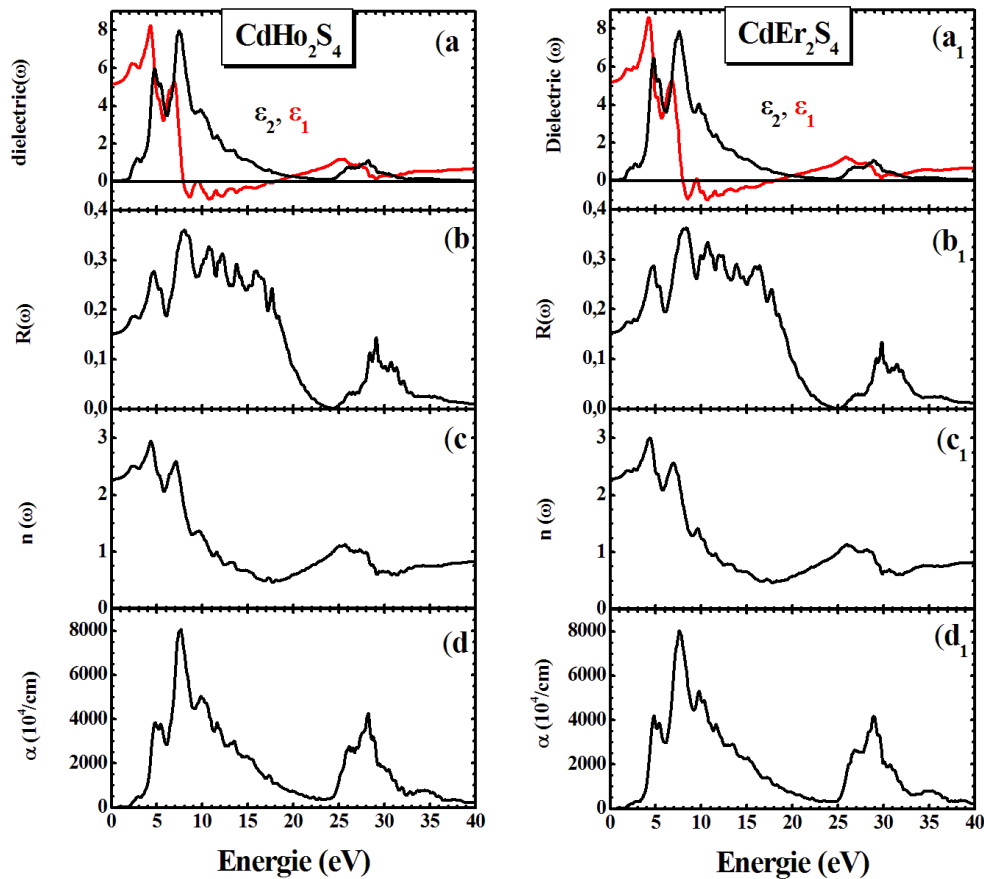


Figure III.6 : L'absorption $\alpha(\omega)$ l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et la partie réelle et imaginaire $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ respectivement calculées de la fonction diélectrique complexe pour le CdHo_2S_4 et le CdEr_2S_4 .

La première chose qu'on peut extraire de la figure III.6 (a,a₁) c'est la valeur statique $\epsilon_1(0)$ qui correspond à la valeur de la partie réelle à une énergie nulle. Cette valeur est d'environ 5.23 et 5.19 eV pour CdHo₂S₄ et CdEr₂S₄, respectivement. Après cette valeur les deux spectres commencent à augmenter en fonction de l'énergie jusqu'à un maximum d'environ 8.53 eV pour CdHo₂S₄ et 8.29 eV pour CdEr₂S₄, dans la région ultra-violet (UV). On remarque ensuite d'autres pics situés à environ 5.30 eV pour CdHo₂S₄ et 5.24 eV pour CdEr₂S₄, suivie par une forte baisse jusqu'à ce que les spectres $\epsilon_1(\omega)$ deviennent négatives dans la gamme d'énergie où le photon est amorti (amortissement des rayons électromagnétiques) et augmente ensuite lentement vers le zéro à 17.2 eV pour les deux composés CdRe₂S₄ (Ho/Er).

De la Figure III.6 (a, a₁) on peut voir aussi la représentation du spectre de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe en fonction de l'énergie du photon pour les composés CdHo₂S₄ et CdEr₂S₄, correspondant à des photons d'absorption provoqués par les transitions électroniques à partir de la bande de valence occupée (V_i) à la bande de conduction vide (C_i). Nous pouvons voir que pour la gamme d'énergie de 2 eV à 10 eV, les parties imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ des deux composés présentent une forte dispersion des spectres, dans cette gamme d'énergie, on remarque deux principaux pics à 4.9 eV, 7.86 eV pour le composé CdHo₂S₄ et à 4.92 eV, 7.95 eV pour le composé CdEr₂S₄. Ces pics sont éventuellement générés par le passage direct des états ' p ' S, Cd ' s,p,d ' dans la bande de valence à des états ' d, f ' Ho/Er dans la bande de conduction. Au-delà de cette gamme d'énergie, la courbe de $\epsilon_2(\omega)$ diminue rapidement avec l'augmentation de l'énergie des photons.

On peut également voir sur la même figure la représentation du spectre de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ où on observe trois pics aigus situés à 2.8, 4.8 et 7.5 eV dans la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ des composés CdHo₂S₄ et CdEr₂S₄. Ces pics sont principalement produits par la transition directe des états " $3p$ " de l'atome Soufre S aux états " $4f$ " du Ho/Er et des états " $4p$ " du Cadmium Cd aux états " $4f$ " du Ho/Er (Holmium/Er). Au-delà de cette gamme d'énergie, la courbe $\epsilon_2(\omega)$ diminue rapidement avec l'augmentation de l'énergie des photons. Et avec l'augmentation supplémentaire de cette énergie (des photons) à peu près de 10 à 25 eV, une absorption minimale est

notée. Cependant un autre pic d'environ 28,4 eV se trouve dans le spectre d'absorption des deux composés.

Après que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction complexe diélectrique sont déterminés, on peut déterminer d'autres constantes diélectriques tel que la Réflectivité, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$.

III.5.1 La réflectivité optique

La réflectivité provient d'un courant de polarisation induit qui correspond aux électrons de valence oscillants en opposition de phase avec le rayonnement incident et qui est définie par la relation suivante :

$$R(\omega) = \left[\frac{\varepsilon(\omega)^{1/2} - 1}{\varepsilon(\omega)^{1/2} + 1} \right]^2 \quad (\text{III-25})$$

À l'énergie zéro, la réflectivité $R(\omega)$ de notre composé commence approximativement à 15%, puis augmente avec quelques oscillations dans la gamme d'énergie de (2 à 17 eV et 1.83, 17.74) pour les composés CdRe_2S_4 (HO/Er), respectivement. Figure III.5(b,b₁). De plus, elle s'étend à la valeur maximale de 35.6 % dans la région (UV) ultra-violette, qui coïncide avec les valeurs minimales de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$.

Après que la réflectivité $R(\omega)$ montre une forte baisse d'énergie autour de 18,9 eV (qui correspond au dépistage de la fréquence du plasma ω_P) et avec une énergie jusqu'à 29,1 eV. Elle remonte à environ 14,1%, puis elle diminue pour atteindre le zéro à haute énergie des photons pour nos deux composés.

III.5.2 l'indice de réfraction

L'indice de réfraction (n) d'un matériau représente le facteur par lequel une radiation électromagnétique est ralentie quand elle traverse la frontière entre deux milieux [34]. et qui est une grandeur complexe très importante dans la description des propriétés optiques d'un milieu, définies par la relation suivante. [35]:

$$n(\omega) = \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2}^{1/2} \quad (\text{III-26})$$

La Figure III.6(c,c₁) visualise l'indice de réfraction $n(\omega)$ de nos deux composés par rapport à l'énergie des photons. En analysant les courbes de dispersions, nous avons trouvé que l'indice de réfraction statique $n(0)$ est d'environ 2,27.

Le spectre $n(\omega)$ des composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 augmente a partir de la valeur statique à un petit pic dans la région de la lumière visible puis il atteint un maximum de 2,95 et 2.98 respectivement, dans la région ultraviolette, ensuite il diminue rapidement avec l'énergie du photon à sa valeur minimale qui est plus petite que 1 dans la région UV.

Le coefficient d'absorption d'un matériau est un paramètre important qui mesure l'absorption de l'énergie d'ondes électromagnétiques traversant une épaisseur unitaire d'un matériau [36]. et qui dépend de la longueur d'onde de la lumière utilisée et du matériau.

son spectre peut être relié aux transitions électroniques qui se place entre les bandes de valence et de conduction et qui sont proches les uns des autres et ils sont également la cause de l'élargissement du spectre d'absorption d'un matériau.

Ce coefficient est lié à l'indice d'absorption et a la partie imaginaire de la constante diélectrique par la relation suivante :

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2}{nc} \quad (\text{III-27})$$

Le tracé du spectre de coefficient d'absorption pour nos composés.(Figure III.6(d,d₁)) , montre un large éventail de la région d'absorption, à partir de la lumière visible aux UV, où on observe un pic à environ 7,6 eV maximum. En outre à une énergie élevée, les composés CdRe_2S_4 (Ho,Er) présentent une forte absorption dans la gamme d'énergie allant de 25 à 32 eV. Par conséquent, ces résultats indiquent que nos

deux composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 sont des matériaux transparents dans la région infra rouge et peuvent absorber toutes les rayons des fréquences qui sont entre les extrêmes visibles et UV, ce qui les rend des bons candidats pour les applications optoélectronique dans cette gamme d'énergie.

References

- [1] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 ,3865, (1996).
- [2] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 ,226401, (2009).
- [3] S.H. Wei, S. B.zhang, phys.rev. B 63, 045112 (2001).
- [4] R. Pandey, J. D. Gale, S. K. Sampath,J. m. Recio, J. Am. Ceram. Soc. 82, 3337 (1999).
- [5] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65, 349 ,51,(1952).
- [6] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [7] G. C. Lau, R. S. Freitas, B. G. Ueland, P. Schiffer, and R. J. Cava, Phys. Rev. B 72, 054411, (2005).
- [8] BEN Dor, L. & SHILO, J.J. SolidState Chem. 35, 278-285, (1980).
- [9] Fujii, H., Okamoto, T., Kamigaichi, T.: J. Phys. Soc. Jpn. 32,1432, (1972).
- [10] Yim, W. M., Fan, A. K., Stolko, E. J.: J. Electrochem. Soc. 120, 44, (1973).
- [11] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928) 52.
- [12] A. Reuss, A. Angew, Math. Phys. 9, 49 (1929).
- [13] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Matter. Res. 31, 1, (2001).
- [14] J. Lago, I. Zivkovic´, B. Z. Malkin, J. Rodriguez Fernandez, P. Ghigna, P. Dalmas de Reotier, A. Yaouanc, and T. Rojo PRL 104, 247203 (2010).
- [15] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823, (1954).
- [16] T.Seddik, R.Khenata, A.Bouhemadou, N.Guechi, A.Sayede, D.Varshney, Y.Al-Douri, A.H.Reshak, S.Bin-Omran, Physica B 428,78–88, (2013).

- [17] Oleg Schevciw and William B .White: Mat .Res. Bull, Vol .18, pp .1059-1068, (1983).
- [18] A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, A. Bertin, C. Marin, E. Lhotel, A. Amato, and C. Baines, Phys .Rev . B 91, 104427 (2015).
- [19] X. Oudet, Annales de la Fondation Louis de Broglie, Vol 39, 2014.
- [20] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, Phys. Rev.B41: 10311, (1990).
- [21] S. Daoud, Algérie (2013).
- [22] V. Trinite, Ecole Polytechnique, France (2006).
- [23] M.J. Mehl, Phys. Rev. B 47, 2493 (1993).
- [24] C. Kittel, Introduction to Solide State Phys, 6èmeEdition (Wiley, New York) (1996).
- [25] S. Appalakondaiah, G. Vaitheeswarm, S. Lebègue, N.E. Christensen, A. Svane, Phys. Rev. B 86 (2012) 035105.
- [26] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, I.N. Frantsevich, Naukova Dumka, Kiev, (1983) 60.
- [27] R.W. Rice Mechanical Properties of Ceramics and Composites: Grain And Particle Effects, CRC Press, (2000).
- [28] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101,55504, (2008).
- [29] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, Physica B 293, 199, (2001).
- [30] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24, 909, (1963).
- [31] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, (1973).
- [32] R. Pandey, S. Sivaraman, J. Phys. Chem. Solids 52 211 (1991).

- [33] S. Asano, N. Yamashita, Y. Nakao, Phys. Status Solidi 89 663 (1978).
- [34] J.M. Li, W.R. Burghardt, B. Yang and B. Khomami. J. Non-Newt 91,189, (2000).
- [35] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. Phys.Rev. B 54, 1673 (1996).
- [36] F. Wooten, Optical Properties of Solids, Academic Press, New York, (1972).

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons effectué une étude systématique sur les spinelles à base de terre rare dans les états paramagnétiques et ferromagnétiques.

Dans toute l'étude, une méthodologie de simulation a été mise en place, nous avons utilisé un calcul *ab initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode des ondes planes augmentées, à potentiel total (FP-LAPW+lo). Par ailleurs les principales approximations PBE-GGA et TB-mBJ, nécessaires pour mener des calculs ont été mises en évidence pour étudier les propriétés élastiques structurales, magnétiques et optiques des spinelles cubiques CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4

- Les paramètres structurels calculés sont trouvés en bon accord avec les données expérimentales.
- Nous avons constaté que notre composé est un matériau ferromagnétique.
- La structure de bandes de ce matériau a un comportement semi-conducteur pour les deux orientations de spin.
- Une étude comparative était faite des propriétés structurales de nos deux composés, en utilisant l'approximation GGA et TB-mBJ, cette dernière a montré une amélioration au niveau des gaps d'énergie par rapport à l'approximation GGA et en bon concordance avec l'expérimental.
- Les modules élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont calculés pour la première fois, où les résultats obtenus fournissent une référence de base pour l'intérêt des autres travaux similaires.
- les propriétés optiques de notre composé tel que « la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction ». Nous avons conclut alors que

les deux composés CdHo_2S_4 et CdEr_2S_4 sont des matériaux transparent dans la région infra rouge et peuvent absorber toutes les fréquences entre les extrêmes visible et ultra violet (UV), ce qui rend ces matériaux de très bons candidats pour les applications optoélectroniques dans cette gamme d'énergie.

Cependant la plupart des résultats obtenus dans ce travail de différents paramètres sont nouveaux. En outre, de nombreux progrès et recherche restent à faire dans l'étude d'autres propriétés, dont les applications pourront confirmer l'avenir de ces matériaux.

Résumé

L'objectif de cette étude est le calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et optiques des spinelles CdRe_2S_4 ($\text{Re}=\text{Ho}, \text{Er}$). Les calculs sont effectués à l'aide d'une onde plane augmentée (APW) à plein potentiel (FP) et d'une méthode orbitale locale (lo). Pour intégrer l'énergie de corrélation d'échange par rapport à la partie potentielle dans le calcul d'énergie totale, l'approximation de gradient généralisée (PBE-GGA) est mise en œuvre. Le potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) par Trans-Blaha (TB) est également utilisé pour obtenir des résultats cohérents pour les calculs de structure de bande électronique. D'après les calculs obtenus pour le spinelle cubique de nos deux composées CdHo_2S_4 et le CdEr_2S_4 , on trouve que les valeurs calculées sont en bon accord avec les mesures expérimentales existantes. De plus, nos résultats montrent que nos composés présentent une nature ductile et une très forte anisotropie.

Mots clés : spinelle Terre rare; TB-mBJ; Structure de bande électronique; propriétés magnétiques; Propriétés optiques.

Abstract

The general goal of this study is the calculation of the structural, elastic, electronic, magnetic and optical properties of CdRe_2S_4 ($\text{Re}=\text{Ho}, \text{Er}$) spinel. Calculations are made using an augmented plane wave (APW) at full potential (FP) and a local orbital approach (lo). To integrate the exchange correlation energy with respect to the potential part in the total energy calculation, the generalized gradient approximation (PBE-GGA) is implemented. The modified Becke-Johnson (mBJ) potential by Trans-Blaha (TB) is also used to obtain consistent results for the electronic band structure calculations. According to the calculations obtained for the cubic spinel CdHo_2S_4 and CdEr_2S_4 , we find that the calculated values are in good agreement with the existing experimental measurements. In addition, our results show that our compound has a ductile nature and a very strong anisotropy.

Keywords: CdHo_2S_4 ; spinel Rare earth; TB-mBJ; Electronic band-structure; magnetic properties; Optical properties.

المخلص

إن الهدف من هذه الدراسة، هو حساب الخصائص الهيكلية، المرنة، الإلكترونية، المغناطيسية، والبصرية للإسبنيل المكعب (Er) CdRe_2S_4 ($\text{Re}=\text{Ho}$). تمت الحسابات باستخدام موجة مستوية ومضخمة (APW) ذات جهد كامل (FP) من جهة وكذلك بطريقة مدارية محلية (lo) من جهة أخرى. من أجل دمج طاقة التبادل بالنسبة للجزء المحتمل في حساب الطاقة الكلية، تم تطبيق تقريب التدرج المعمم (PBE-GGA). تم أيضا استخدام جهد باك جونسون (mBJ) المعدل من طرف (TB) من أجل الحصول على نتائج متناسقة لحسابات بنية الشريط الإلكتروني. وفقا للحسابات التي تم الحصول عليها للإسبنيل المكعب CdHo_2S_4 و CdEr_2S_4 ، نجد أن القيم المحسوبة تتوافق جيدا مع القياسات التجريبية الحالية. وبالإضافة إلى ذلك، تظهر نتائجنا أن المركبت المدروس لدية طبيعة مادة قابلة للتمدد والسحب ولها تباين قوي جدا في الخواص.

كلمات البحث : CdHo_2S_4 ، الإسبنيل الأرض النادرة ، TB-mBJ ، هيكل الفرقة الإلكترونية، الخواص المغناطيسية؛ الخواص البصرية.