

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE THEORIQUE

THESE

Pour obtenir le diplôme de
DOCTORAT EN PHYSIQUE
Spécialité : *Physique des Matériaux*

Par

Mme YAHIAOUI née DERGAL Samiha

Sur le thème

**Contribution à l'Etude Ab initio des Propriétés Structurales,
Magnétiques et Electroniques des Terres Rares lourdes à base
d'Azote**

Soutenue publiquement en 13 juin 2013 devant le Jury composé de

Président	Mr. BENOUAZ Tayeb	Professeur	(univ. Tlemcen)
Directeur de thèse	Mr. MERAD Abdelkrim Elhasnaïne	Professeur	(Univ. Tlemcen)
Examineurs:	Mr. BEKHECHI Smaine	M.C. (A)	(Univ. Tlemcen)
	Mr. BENYOUCEF Boumediène	Professeur	(Univ. Tlemcen)
	Mr. HALMAOUI Abderrachid	Professeur	(Univ. Bechar)
	Mr. LASRI Boumediène	M.C. (A)	(Univ. Saida)

Année Universitaire 2012 -2013

Table des matières

Tables des matières.....	i
Remerciements.....	iii
Liste des tableaux.....	v
Tables des figures	vi
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralité sur des terres rares	
I.1 : Introduction.....	5
I.2 : Définition des éléments de terres rares.....	5
I.3 : Configuration électronique des terres rares étudiées	7
I.4 : Propriétés fondamentales des terres rares.....	7
I.5 : Les nitrures de terres rares.....	8
I.5.1 : Propriétés physiques des nitrures de terres rares	8
I.5.1.1 : Propriétés structurales.....	8
I.5.1.2 : Propriétés électroniques.....	10
I.6 : Applications technologiques des terres rares et de ces alliages.....	12
Chapitre II : La méthode ab initio utilisée (FP-LAPW)	
II.1 : Introduction.....	15
II.2 : Approximation de Born-Oppenheimer.....	16
II.3 : Approximation des électrons libres (Hartree).....	16
II.4 : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	18
II.4.1: Approximation de la densité locale (LDA).....	20
II.4.2: Approximation du gradient généralisé (GGA).....	22
II.5: Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	24
II.5.1 : Méthode APW.....	25

II.5.2: Développement en orbitales locales.....	27
II.5.3: Méthode LAPW+LO.....	28
II.5.3: Méthode APW+lo.....	28
II.6: Concept de la méthode FP-LAPW.....	30
II.7 : Le code wien2k.....	30
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1 : Problématique.....	35
III.2 : Détail technique.....	36
III.2.1 : Structure cristalline.....	36
III.2.2 : Considération technique.....	37
III.2.3 : Procédure.....	39
III.3 : Calcul des propriétés physiques des terres rares a base d'azote dans la phase NaCl, CsCl et ZnS.....	40
III.3.1 : Stabilité et propriétés magnétiques	40
III.3.2 : Stabilité et propriétés structurales.....	53
III.3.3 : Propriétés électroniques	60
Conclusion générale.....	82
Annexes	

Remerciements

Les travaux qui sont présentés dans ce manuscrit de thèse ont été effectués au sein de l'équipe de physique de l'état solide (PES) dirigé par Pr MERAD Abdelkrim du laboratoire de physique théorique (LPT). Je me rends compte de l'importance de bénéficier d'un encadrement de qualité. Mr MERAD Abdelkrim a très bien remplis son rôle et je lui fais part ici de toute ma reconnaissance. En particulier, j'ai beaucoup apprécié son enthousiasme pour la recherche et la physique. Il m'a largement fait profiter de son expérience dans le domaine des matériaux. Les échanges que j'ai pu avoir avec cette personne ont été très enrichissants. Mon encadreur a assuré l'encadrement au quotidien de la thèse et j'ai apprécié le fait que notre relation durant mes années de recherche ait rapidement laissé la place à une relation entre chercheurs, très bénéfique pour notre travail. La qualité de mon travail de mémoire doit aussi beaucoup à son exigence qui m'a amené aux limites de ma volonté et m'encouragé à donner le meilleur de moi-même pendant ces année années de recherche.

Je tiens à remercier en particulier :

- Mr BRAHMI Nabil, enseignant à l'université de Tlemcen pour sa confiance, sa disponibilité et ses bons conseils.
- Mr OUAHRANI Tarik enseignant chercheur à l'université de Tlemcen pour la gentillesse et l'intérêt qu'il a manifesté à mon égard durant ma thèse. J'ai souvent bénéficié au cours de nos discussions de la générosité dont il fait preuve dans la transmission de son très grand savoir.
- Mr DJERMOUNI Mustafa pour son aide précieux et de ses discussions qui sont toujours enrichissantes et la grande qualité de son humour.

Je remercie les membres du Laboratoire de Physique Théorique (LPT), en particulier, Professeur LIANI Bachir, directeur du Laboratoire (LPT)), de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire dont j'ai trouvé une ambiance particulièrement favorable pour mener à bien ce travail.

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

Ainsi, j'adresse mes sincères remerciements à monsieur le professeur BENOUAZ Tayeb, de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse, à monsieur le professeur HALMAOUI Abderrachid, à monsieur le professeur BENYOUCEF Boumediène, à monsieur LASRI

Boumediène et à monsieur BEKHECHI Smail d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Je remercie aussi Abdelhamid, mon mari, qui a su à tout moment me soutenir moralement, me motiver, tout au long de mes études, et qui m'a plus qu'aider dans ce travail.

Finalement j'adresse un grand merci à toute ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin, en particulier à ma mère, mon cher frère Omar et à tous ce qui me sont chers.

Liste des tableaux

I.1 : Propriétés des éléments de terres rares.....	7
III.1 : Rayon de muffin-tin (RMT) en (u.a) et la distance entre proches voisins (NN) en (u.a) pour les six composés RN (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm)	38
III.2 : Valeurs du terme d'Hubbard U et de l'échange J pour les RNs (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) mesurées en (eV).....	39
III.3 : Moment magnétique total, partiel et interstitiel des terres rares lourdes à base d'azote (GdN-TmN) en (μ_B) dans la phase NaCl.....	50
III.4 : Moment magnétique total, partiel et interstitiel des terres rares lourdes à base d'azote (GdN-TmN) en (μ_B) dans la phase CsCl.....	51
III.5 : Moment magnétique total, partiel et interstitiel des terres rares lourdes à base d'azote (GdN-TmN) en (μ_B) dans la phase ZnS.....	52
III.6 : Paramètre de maille a_0 (en Å), module de compression B (en GPa) et la dérivé première du module de compression B' dans la structure cristalline NaCl pour les six composés étudiés	57
III.7 : Paramètre de maille a_0 (en Å), module de compression B (en GPa) et la dérivé première du module de compression B' dans la structure cristalline CsCl pour les six composés étudiés	58
III.8 : Paramètre de maille a_0 (en Å), module de compression B (en GPa) et la dérivé première du module de compression B' dans la structure cristalline ZnS pour les six composés étudiés.....	59

Table des figures

I.1 : Classification périodique de Mendeleïev.....	6
I.2 : Structure cristalline du chlorure de sodium NaCl.....	9
I.3 : Structure cristalline du chlorure de Caesium (CsCl).....	9
I.4 : Structure cristalline du sulfure de zinc (ZnS).....	10
I.5 : Densité d'états autour du niveau de Fermi pour (a) GdN, (b) DyN et (c) TmN. (i) se réfère pour le site de terre rare et (ii) pour le site du nitrogène. La ligne solide représente le spin majoritaire et la ligne pointillée désigne le spin minoritaire.....	11
I.6 : Diagramme de chromaticité xy de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), sur lequel la luminescence des TRs Eu, Er et Tm dans GaN a été localisée.....	12
II.1 .Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	24
II.2 : Potentiel «Muffin-tin».....	25
III.1 : Illustration schématique obtenue par la visualisation xcrysden implémentée dans le code wien2k pour a : NaCl, b : CsCl et c : ZnS.....	37
III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et magnétique pour a)-f): GdN-TmN dans la phase NaCl.....	43
III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et magnétique pour a)-f): GdN-TmN dans la phase CsCl.....	46
III.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et magnétique pour a)-f): GdN-TmN dans la phase ZnS.....	49
III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du a)-f): GdN-TmN dans différentes structures (NaCl, CsCl et ZnS).....	56
III.6 : Structure de bande électronique du FM-GdN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase NaCl.....	61

III.7: Structure de bande électronique du FM-TbN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase NaCl.	61
III.8: Structure de bande électronique du FM-DyN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase NaCl.....	62
III.9: Structure de bande électronique du FM-HoN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase NaCl.....	62
III.10: Structure de bande électronique du FM-ErN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase NaCl.....	63
III.11: Structure de bande électronique du FM-TmN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase NaCl.....	63
III.12: Structure de bande électronique du FM-GdN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase CsCl.....	64
III.13: Structure de bande électronique du FM-TbN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase CsCl.....	64
III.14: Structure de bande électronique du FM-DyN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase CsCl.....	65
III.15: Structure de bande électronique du FM-HoN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase CsCl.....	65
III.16: Structure de bande électronique du FM-ErN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase CsCl.....	66
III.17: Structure de bande électronique du FM-TmN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase CsCl.....	66
III.18: Structure de bande électronique du FM-GdN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase ZnS.....	67
III.19: Structure de bande électronique du FM-TbN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase ZnS.....	67
III.20: Structure de bande électronique du FM-DyN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase ZnS.....	68
III.21: Structure de bande électronique du FM-HoN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase ZnS.....	68

III.22: Structure de bande électronique du FM-ErN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase ZnS.....	69
III.23: Structure de bande électronique du FM-TmN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase ZnS.....	69
III-24 : Densités d'états Totales et partielles du spin up et spin down pour a)-f) : GdN-TmN dans la phase NaCl.....	73
III.25 : Densités d'états Totales et partielles du spin up et spin down pour a)-f) : GdN-TmN dans la phase CsCl.....	76
III.26 : Densités d'états Totales et partielles du spin up et spin down pour a)-f) : GdN-TmN dans la phase ZnS.....	79

Introduction Générale

Les progrès réalisés dans la physique et la technologie du domaine spintronique dépendent principalement sur deux familles de matériaux. La première famille est celle des semi-conducteurs ferromagnétiques dilués (DMS) qui sont considérés comme des matériaux prometteurs pour des applications de spintronique en raison de leur combinaison unique de magnétique, semi-conducteur et de leur propriétés optiques [1]. La plupart des matériaux qui ont été étudiés sont les semi-conducteurs de type III-V et II-VI dopé par le manganèse (Mn) et d'autres métaux de transition 3d (TMs), qui ont été prédits et, dans certains cas, ils ont montré un comportement ferromagnétique de trou médié au-dessus de la température ambiante [2-4]. La deuxième famille est celle des terres rares à base d'azote (RN) qui est devenue intéressante que les TMs dans les applications du spintronique [1] en raison de la présence des orbitales non remplies 4f qui sont responsables du magnétisme. A titre d'exemple le GdN pure a été prédit d'être un semi-conducteur magnétique a petit gap dans sa forme massique [5-6]. Le GaN dopé par les éléments de terres rares conduit à l'émission de la couleur rouge, verte et bleue pour une utilisation en tant que couleurs primaires dans des affichages d'écran pour les applications optoélectroniques [7-9]. L'étude des propriétés physiques de ces composés RN a été faite expérimentalement [6] et théoriquement [6-14], Ils ont montrés que ces composés sont tous stable dans la phase cubique NaCl [6, 10, 11, 12, 14]. Une étude ab initio en utilisant la méthode GGA+U a été faite sur le GdN par S. Abdelouahed et al [15], ils ont étudié la pression de transition entre la phase NaCl, CsCl, ZnS et wurtzite et ils ont déduit une pression de transition entre la phase NaCl et zinc blende sous l'effet de dilatation, et une pression de transition entre NaCl et wurtzite sous l'effet d'une compression, ils ont constaté aussi que le GdN est demi-métal dans la phase NaCl et semi-conducteur dans les phases zinc blende et wurtzite. Mais la pression de transition entre NaCl et CsCl n'existe pas. En 2009 V. Srivastava et al [11] ont montré l'existence de la pression de transition entre NaCl et CsCl environ 30.4 GPa, la nature du GdN est demi-métal dans les deux phases en utilisant la méthode de la liaison linéaire forte d'orbitale de muffin tin (Tight binding LMTO). Le composé ErN a été étudié aussi par des méthodes ab initio, sa nature conductrice a été trouvée différente en observant les différents types d'approximations [12, 16]. Pour résoudre ce problème et donner une étude comparative plus complémentaire, nous allons généraliser notre étude sur trois phases cubiques principales NaCl, CsCl et ZnS. D'après notre recherche bibliographique, cette dernière phase n'est pas encore étudiée sauf pour le GdN. Nous nous intéressons ensuite à donner assez d'informations à propos de cette série de matériaux RN tel que (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm). A cet effet ; nous utilisons une méthode ab initio basée

sur l'approximation du potentiel total «tout électron», est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système fortement corrélé, c'est la FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k en utilisant l'approximation SIC-PBE-sol + U (PBE-sol est une version de l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec l'auto-interaction corrigé (SIC) et l'addition du terme d'Hubbard (U) de corrélation décrivant sur la répulsion du site électron-électron). Cette dernière est associée aux états 4f et nous allons effectuer le calcul avec spin polarisé dans le but d'étudier la phase magnétique. Comparé à d'autres versions GGA (PBE, WC, ...) du potentiel d'échange exacte (V_{XC}), PBE-sol, qui est implémentée dans le code WIEN2k en 2008 est construite d'être plus précise pour les solides [17]. Afin de montrer une description plus précise de la couche non remplie 4f et son hybridation avec les états p-N, nous allons introduire dans nos calculs le terme d'Hubbard (U).

L'organisation de cette thèse est comme suit :

- 1) Le premier chapitre est consacré à présenter une revue générale sur l'intérêt technologique et les propriétés physiques des composés terres rares, en particulier les terres rares à base d'azote.
- 2) Dans le deuxième chapitre nous rappelons le principe de la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT), que nous utilisons pour étudier certaines propriétés structurales, magnétiques et électroniques des six composés binaire RN (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm).
- 3) Les résultats de nos calculs, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux constituent l'objectif du troisième chapitre.
- 4) Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Références :

- [1] : A. Lazreg, Z. Dridi, F. Benkabou, B. Bouhafs, Physica B 403, 2702–2706 (2008)
- [2] : I. Zutic, J. Fabian, S.D. Sarma, Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004).
- [3]: D.D. Awschalom, R.K. Kawakami, Nature (London) 408, 923 (2000).
- [4]: T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287, 1019 (2000).
- [5]: W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B 62, 13538 (2000).
- [6]: P. Larson and Walter R. L. Lambrecht , Phy. Rev B 75, 045114 (2007).

- [7] A.J. Steckl, J. Heikenfeld, M. Garter, R. Birkhahn, D.S. Lee, *Compd. Semicond.* 6, 48 (2000).
- [8] A.J. Steckl, J.M. Zavada, *Mater. Res. Soc.* 24, 33 (1999).
- [9] L.C. Chao, B.K. Lee, C.J. Chi, J. Cheng, T. Chyr, A.J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* 75, 1833 (1999).
- [10]: C. M. Aerts, P. Strange, M. Horne, W. M. Temmerman, Z. Szotek, and A. Svane, *Phys. Rev. B* 69, 045115 (2004).
- [11]: Vipul Srivastava, M. Rajagopalan, Sankar P. Sanyal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 607–612 (2009)
- [12]: Premlata Pandit, Vipul Srivastava, M. Rajagopalan, Sankar P. Sanyal, *Physica B* 405, 2245–2250 (2010).
- [13]: G. H. Zhong, J. L. Wang and Z. Zeng, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 295221 (2008).
- [14]: Sanjay Bhajanker, Vipul Srivastava, Sankar P. Sanyal, *Physica B* 407, 2376–2381 (2012).
- [15]: Samir Abdelouahed, M. Alouani, *PHYSICAL REVIEW B* 76, 214409 (2007)
- [16]: Jensen, J, Mackintosh A. R, (Ed). *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*, Oxford Science Publications, Oxford. (1991)
- [17]: Burke, K., Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).

Généralités sur les terres rares

I.1 : Introduction

L'évolution scientifique et technique dans le domaine de la découverte des nouveaux matériaux est nécessaire pour développer les domaines technologiques (électronique, spintronique, etc...). Au début du XXème, une nouvelle famille de matériaux a été découverte, c'est celle des nitrures, elle constitue jusqu'au nos jours une importance cruciale dans le domaine du spintronique à cause de leurs merveilleuses propriétés [1, 2]. Une série de cette famille appelée nitrures de terres rares (RN), composée de l'azote et d'un élément de terre rare (*Utilisées en faible quantité dans de nombreuses applications, les terres rares sont les « vitamines » indispensables au développement des nouvelles technologies et, en particulier, des technologies « vertes ». En dépit de leur nom, elles ne sont pas plus rares que le cuivre ou le plomb, mais leur faible concentration dans leurs minerais ne rend pas toujours leur extraction économiquement viable*) [3]. Ces composés sont appelés matériaux du XXIème siècle parce qu'ils sont potentiellement utiles dans la haute technologie [4,5], Ils sont des composants indispensables pour l'électronique de pointe comme les transistors et l'optique hyper-haute fréquence ou hyper-sensible. Donc, par exemple, indispensable pour fabriquer les processeurs des ordinateurs les plus rapides, ou les capteurs les plus sensibles (applications militaires).

Dans ce chapitre nous allons aborder une étude bibliographique sur les terres rares et de ces composants, leurs définition, propriétés et applications technologiques.

I.2 : Définition des éléments de terres rares

Les « Terres Rares » sont au nombre de 17. Selon la définition de l'union internationale de chimie, cela comporte le Scandium, l'Yttrium et le Lanthane et quatorze lanthanides. Les «Terres Rares » sont les éléments de la classification de Mendeleïev encadrés en rouge.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

The image shows a standard periodic table of elements. A legend in the upper left explains the components of an element's box: 'Z' for atomic number, 'M' for atomic mass, 'X' for the chemical symbol, and 'Nom' for the name. The table is organized into groups (columns) and periods (rows). A red box highlights the lanthanide and actinide series, which are placed below the main table. The lanthanide series includes elements from Cerium (Ce) to Lutetium (Lu), and the actinide series includes elements from Thorium (Th) to Lawrencium (Lw). A small portrait of Dmitri Mendeleev is visible in the bottom left corner of the table.

Figure I.1 : Classification périodique de Mendeleïev

Au début du 20^{ème} siècle, on ne savait pas combien il y avait de « Terres Rares ». La théorie quantique a permis de résoudre ce problème : le nombre d'éléments d'une série est égal à $2(2l+1)$, l étant le nombre quantique orbital d'où 14 lanthanides (et actinides). Bien sur le nombre quantique principal distingue les séries, $n=4$ pour les lanthanides et $n=5$ pour les actinides. D'où l'appellation courante « éléments 4f » pour les lanthanides [6].

I.3 : Configuration électronique des terres rares étudiées

La configuration électronique des terres rares correspond au remplissage des orbitales 4f, en désignant par [Xe] celle de xénon : [Xe] $6s^2 5d^1 4f^n$ où n varie de 8 pour le Gadolinium à 13 pour le thulium (tableau I.1).

Tableau I.1 : propriétés des éléments de terres rares

Nom	Symbole	Nombre atomique	Structure électronique
Gadolinium	Gd	64	[Xe]. $4f^8 6s^2$
Terbium	Tb	65	[Xe]. $4f^9 6s^2$
Dysprosium	Dy	66	[Xe]. $4f^{10} 6s^2$
Holmium	Ho	67	[Xe]. $4f^{11} 6s^2$
Erbium	Er	68	[Xe]. $4f^{12} 6s^2$
Thulium	Tm	69	[Xe]. $4f^{13} 6s^2$

I.4 : Propriétés fondamentales des terres rares

Leur propriété fondamentale est qu'ils ont des électrons « f » qui se trouvent être, à cause des paramètres associés à leur fonction radiale ($n=4$) profondément enfouis au cœur de l'atome. Les électrons 4f sont plus proches du noyau de l'atome et sont relativement insensibles à la nature de la liaison chimique y compris dans l'état condensé (liquide ou solide). La conséquence est qu'ils conservent à l'état condensé les propriétés des atomes libres. En pratique, un atome libre dans un plasma, excité dans un arc électrique, va émettre toutes sortes de raies lumineuses. Dans le cas qui nous intéresse, cela se traduit par le fait qu'on observe pour les lanthanides, en milieu solide, ou même liquide, en émission et en absorption, des raies fines qui peuvent être mesurées avec une très grande précision. Il faut ajouter que ce sont les seuls éléments de la classification périodique de Mendeleïev qui ont ces propriétés.

Voilà ce qui fait l'importance des « Terres Rares » car on ne trouvera jamais le moyen de faire des transitions monochromatiques avec des raies aussi fines.

Autre point important : à chaque « Terre Rare » correspond un niveau de base qui commande les propriétés magnétiques de l'atome. A partir de là on peut fabriquer notamment des alliages qui auront des propriétés magnétiques uniques [6]. On pourra en particulier mettre au point des aimants permanents de très grande valeur.

I.5: Les nitrures de terres rares

L'azote (N) qui a une électronégativité égale à 3,0 forme avec les métaux des terres rares (R) dont leurs électronégativité varie de 1.1 à 1.3 des mononitrures RN stables, caractérisés en particulier par des points de fusion élevés environ 2500C°[7], impliquant l'état d'oxydation trivalent de l'atome du métal.

La grande différence d'électronégativité explique la prédominance du caractère ionique (plus de 50%) de la liaison R-N qui rend les nitrures binaires très sensible à l'hydrolyse.

I.5.1 : Propriétés physiques des nitrures terres rares

I.5.1.1 : Propriétés structurales :

La phase la plus stable des terres nitrures (RN) est celle du chlorure de sodium (NaCl) [4, 5, 8, 9, 10, 11, 12].

On définit cette phase comme étant un assemblage d'ions R^- et N^+ de maille cubique. Ces atomes forment une structure périodique et symétrique qui s'appelle cristal.

Cette structure peut être décrite par le contenu de sa maille. C'est un cube qui contient :

- Un atome de terre rare aux sommets de la maille (8 sommets chacun partagé parmi 8 mailles voisines)
- Trois atomes de terres rares au centre des faces de la maille (6 faces chacune partagée entre 2 mailles voisines)
- Un atome d'azote au centre de la maille
- Trois atomes d'azote sur le milieu des arêtes de la maille (12 arêtes chacune partagée parmi 4 mailles voisines).

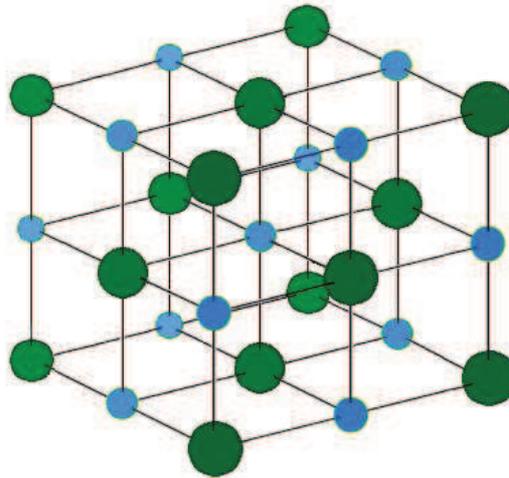


Figure I.2 : Structure cristalline du chlorure du sodium NaCl

La couleur en bleu représente l'azote (N^+), et la couleur verte représente l'élément de terre rare (R^-).

Des études ont montré la possibilité de ces composés d'être cristallisés dans d'autre phase, citons par exemple les deux phases cubiques CsCl et ZnS sont obtenues sous l'effet d'une compression ou dilatation de la phase NaCl respectivement [4, 5, 13].

On définit la phase CsCl comme étant cube qui contient des ions R^- au sommet et un ion N^+ au centre de ce cube, comme elle le montre la **figure I.3**.

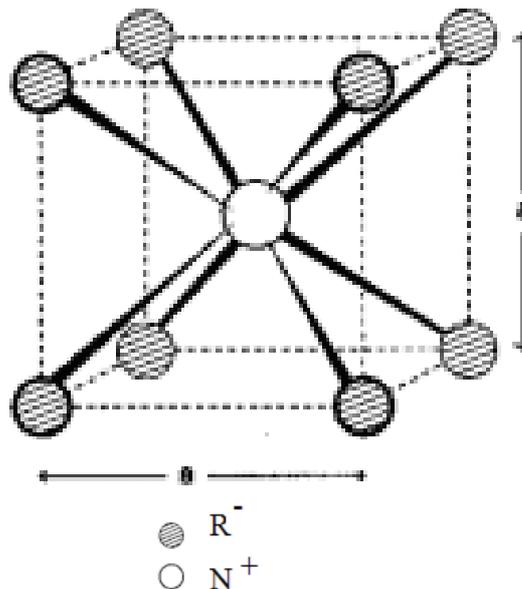


Figure I.3 : Structure cristalline du chlorure du Caesium (CsCl)

Dans le cas de la structure ZnS, les ions R^{-2} constituent un réseau cubique à faces centrées F, impliquant la présence de 4 ions R^{-2} par maille. Pour satisfaire l'électroneutralité du réseau, les ions N^{+2} occupent la moitié des sites tétraédriques, soit 4 atomes par maille. Dans la figure I.3, la couleur noir représente l'élément de terre rare (R) et en gris représente l'azote (N).

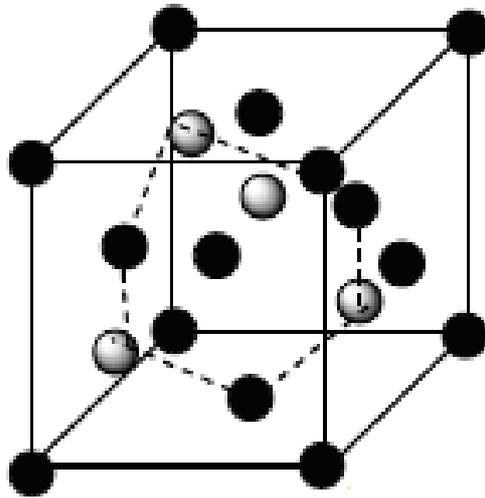


Figure I.4 : Structure cristalline du sulfure de zinc (ZnS)

I.5.1.2: Propriétés électroniques

L'explication exacte de la structure de bande électronique des composés terres rares est un problème exceptionnellement demandé à cause des états 4f et les propriétés électroniques et du transport sont toujours mises en question par les chercheurs [9]. Pour ce fait beaucoup de calculs théoriques et expérimentaux ont été fait sur ces composés et sont montrés soit un caractère métallique, semi-métallique, semi-conducteur ou des isolants. A titre d'exemple le GdN a été étudié par Xiao et al [14] en se basant sur les mesures directes de la résistivité et ils ont montré que c'est un isolant, des autres études ab initio ont été fait sur ce matériau, ils ont trouvé qu'il a un caractère demi-métallique [4,13], semi-métallique [15] et parfois semi-conducteur [16], C.M. Aerts et al [11] ont été étudié toute la série des lanthanides à base d'azote en utilisant l'approximation SIC-LSD et ont montré que GdN est un demi-métal, TbN, DyN et HoN sont des isolants avec un petit gap et ErN, TmN, YbN sont des métaux dans les deux chaînes de spin. La figure suivante montre la résolution du spin de la densité d'états dans chaque site pour GdN, DyN et TmN. Ces matériaux ont été choisis comme exemples typique pour le caractère demi-métallique, isolant et métalliques des nitrures terres rares respectivement.

Le problème de la nature conductrice de ces composés reste toujours ; et les méthodes de calculs se diffèrent d'un résultat à un autre.

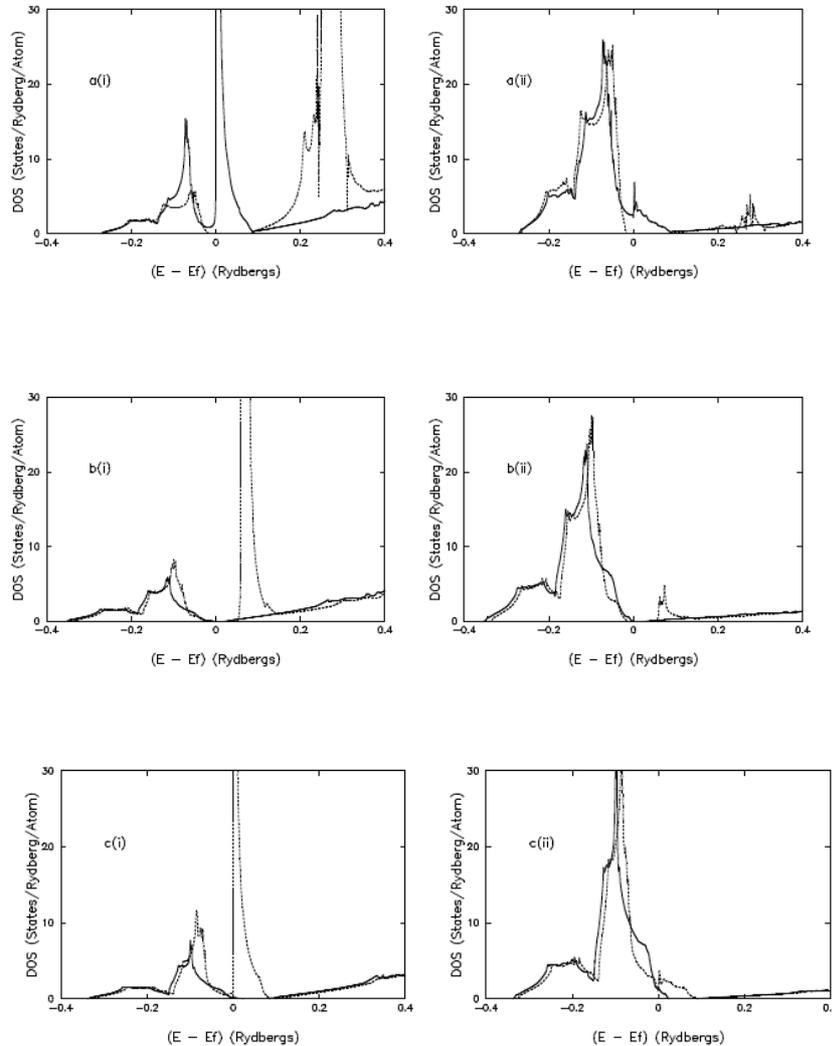


Figure I.5 : Densité d'états autour du niveau de Fermi pour (a) GdN, (b) DyN et (c) TmN. (i) se réfère pour le site de terre rare et (ii) pour le site du nitrogène. La ligne solide représente le spin majoritaire et la ligne pointillée désigne le spin minoritaire [11].

I.6 : Application technologiques des terres rares et de ces alliages

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

- L'une des plus importantes est celle des lasers à l'état solide, surtout à partir du néodyme et du terbium et notamment des lasers de puissance (pour la fusion nucléaire).
- Les applications de la luminescence sont nombreuses (lampes, Télévision couleur,...).

- La fabrication des aimants permanents puissants permet aujourd'hui aux terres rares d'avoir un grand nombre d'applications dans l'automobile et les communications et notamment lié à l'évolution très rapide de la filière éolienne.
- En 1960, ce fut le premier laser fonctionnel. Aujourd'hui on trouve des lasers partout, par exemple des diodes lasers dans les lecteurs de CD-Rom, de DVD, etc.,
- En 1982, ce fut la découverte des alliages Néodyme-Fer-Bore pour fabriquer des aimants permanents puissants. Ceci est une merveilleuse illustration des relations entre le monde de la géologie, le monde des matériaux et le monde des applications de haute technologie, et au-delà d'enjeux géopolitiques du monde d'aujourd'hui.

Pour la réalisation de dispositifs luminescents multicolores, les trois TRs Eu, Er et Tm sont adaptées pour fournir les composantes rouges, vertes et bleues respectivement [17].

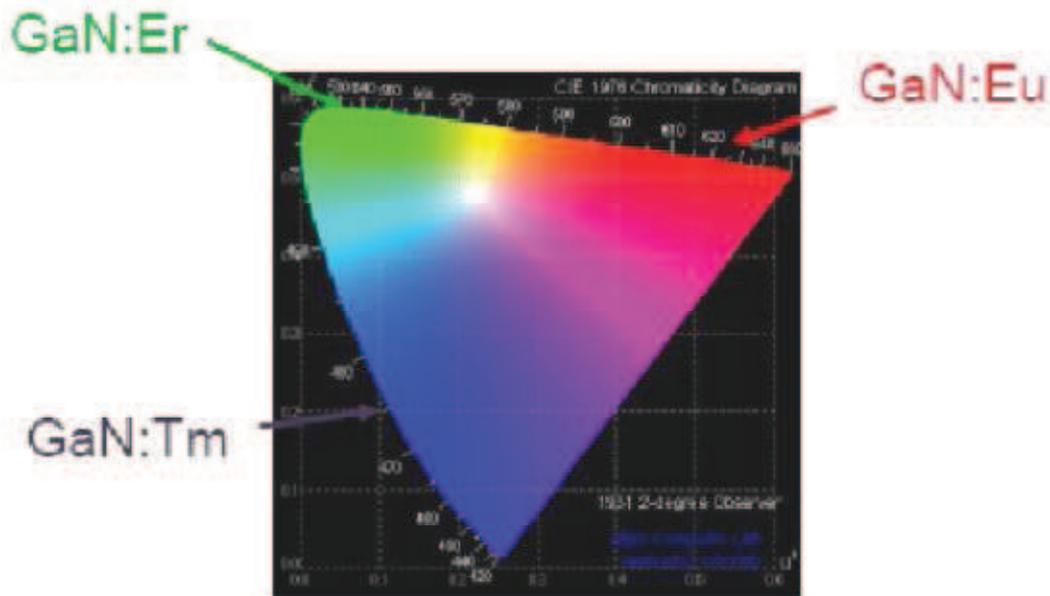


Figure I.6: Diagramme de chromaticité xy de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), sur lequel la luminescence des TRs Eu, Er et Tm dans GaN a été localisée [17].

En résumé, les applications à base de Terres Rares » est très nouvelle et a fortement renouvelé la physique et la chimie grâce de leurs transitions monochromatiques fines dans l'état solide qui ont modifié et bouleversé la technologie et en particulier la technologie militaire contemporaine.

Références :

- [1] : Venu Mankad, Sanjeev K. Gupta, Prafulla K. Jha, *Results in Physics*, 5G, 7 (2012)
- [2] : Eva MONROY, *Epitaxie par jets moléculaires des nitrures III-V: physique de la croissance de couches minces et de nanostructures*, habilitation soutenue en (2005).
- [3]: Jean-Pierre CLAMADIEU, Emmanuel BUTSTRAEN, *RESPONSABILITÉ & ENVIRONNEMENT* N° 58, 92-98 (2010).
- [4]: Vipul Srivastava , M.Rajagopalan, Sankar P.Sanyal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 607–612(2009)
- [5] : Premlata Pandit , VipulSrivastava , M.Rajagopalan, Sankar P.Sanyal, *Physica B* 405, 2245–2250 (2010).
- [6] : Paul CARO et Patrice CHRISTMANN, L'importance stratégique des Terres Rares, Conférence Forum du Futur – Minerve, Ecole militaire - 15 mars 2012
- [7]: Franck Tessier and Roger Marchand, *Journal of Solid State Chemistry* 171, 143–151 (2003).
- [8]: Sanjay Bhajanker, Vipul Srivastava, Sankar P.Sanyal, *Physica B* 407, 2376–2381(2012).
- [9]: Chun-gang Duan, R. F. Sabiryanov, Jianjun Liu, W. N. Mei, P. A. Dowben, J. R. Hardy, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 97, 10A915 (2005).
- [10]: P. Larson, Walter R. L. Lambrecht, *PHYSICAL REVIEW B* 75, 045114 (2007).
- [11]: Aerts, C. M., Strange, P., Horne, M., Temmerman, W. M., Szotek, Z., Svane, A., *Physical Review B* 69, 045115-045120 (2004).
- [12]: F. Hulliger in *Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earths, Volume 4* Edited by K.A. schneider and LeRoy Eyring (North Holland Physics Publishing, New York) (1978).
- [13]: Samir Abdelouahed, M. Alouani, *PHYSICAL REVIEW B* 76, 214409 (2007).
- [14]: J.Q. Xiao, and C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1727 (1996).
- [15]: E. Kaldis and C.Zurcher, *Helv. Phys. Acta* 47, 421 (1974).
- [16]: G. Busch, E. Kaldis, E. Schaufelberger-Teker, P. Wachter, in *Coll. Int. CNRS No. 180*, Vol. I, p. 359 (CNRS, Paris-Grenoble 1970).

[17]: Florence GLOUX, Comportement des semiconducteurs de structure wurtzite à base d'azote sous implantation d'ions terres rares de moyenne énergie, thèse soutenue en (2008).

La méthode ab initio utilisée: FP-LAPW

II.1: Introduction

Les propriétés des électrons à l'intérieur des solides sont décrites par la solution de l'équation de Schrödinger appropriée pour le cristal.

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1})$$

Les solutions nous fournissent la structure de bande ou le spectre électronique pour les électrons. Le problème de trouver le spectre électronique est énormément compliqué. Les solides qui ont un grand nombre d'atome étroitement espacé fournissant les électrons un profil d'énergie potentielle très complexe. En plus les électrons agissent l'un sur l'autre et les atomes dans les solides réels vibrent entraînant une variation d'énergie potentielle dépendante du temps. Pour simplifier le problème les fluctuations potentielles créées par des vibrations atomiques (vibrations du réseau) et la dispersion des électrons par d'autres électrons sont considérées négligeables du problème et plus tard sont traitées par l'intermédiaire de la théorie des perturbations. Ces perturbations causent la dispersion des électrons d'un état à l'autre.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

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

Où

T_n est l'énergie cinétique des noyaux

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

V_{n-e} est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

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

T_e est l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (II.1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

II. 2 : Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Suivant Born et Oppenheimer [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{total} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

II. 3 : Approximation des électrons libres (Hartree)

L'approximation de Hartree [2] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{approchée} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.4})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock » [3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.5})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, qui va être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{II.6})$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ de cette équation est issu directement de l'hamiltonien H . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel de l'équation (II.6), $U_i(r)$ appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad (\text{II.7})$$

La densité électronique au point r' est

$$\rho_i(r') = \sum_{i \neq j} |\Psi_j(r')|^2 \quad (\text{II.8})$$

Il existe N équations de la forme (II.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut

résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [4-6], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [6,7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [8] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [9-11] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [12] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II. 4: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [13]. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{II.9})$$

Où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur.

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité électronique $\rho(r)$, donc la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$.

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II.10})$$

Soit, en tenant compte de l'approximation de Hartree

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G[\rho] \quad (\text{II.11})$$

$G[\rho]$ est une fonctionnelle qu'on définira par la suite. Elle représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F(\rho)$ et $G(\rho)$ sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F(\rho)$. Par conséquent, si la fonctionnelle universelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser ce principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$.

Il est utile de noter que ce théorème s'applique également en absence d'interaction entre les électrons.

$$H_S = T + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (\text{II.12})$$

Donc, l'équation de Schrödinger est :

$$[-\nabla^2 + V_s(r)]\Psi_j(K, r) = E_j\Psi_j(K, r) \quad (\text{II.13})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{jK}^{occ} |\Psi_j(K, r)|^2 \quad (\text{II.14})$$

Kohn et Sham [14] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé la propriété variationnelle pour obtenir une description de la détermination de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle $E_{XC}[\rho]$. Par suite, $G[\rho]$ est de la forme :

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.15})$$

Où T_s est l'énergie cinétique d'une particule libre et $E_{xc}[\rho]$ une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation.

$$\langle \Phi_s | T | \Phi_s \rangle = \sum_{jK}^{occ} \int \Psi_j^*(K, r) (-\nabla^2) \Psi_j(K, r) dr \quad (\text{II.16})$$

Nous avons ainsi isolé deux termes : Le terme de Hartree dans l'équation (II.11) et celui de l'énergie cinétique dans l'équation (II.15), qui, tous les deux jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont peut être les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans la fonctionnelle de l'énergie $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations.

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

L'approximation de la densité locale (LDA) consiste à écrire

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{II.17})$$

Ce qui est exact si les densités varient lentement. Le terme d'échange et de corrélation $\varepsilon_{xc}[\rho]$ est approché par une fonction locale de la densité qui reproduit habituellement l'énergie connue du gaz électronique dont la distribution est supposée uniforme.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [15], ainsi que ceux de Moruzzi et al. [16]. Il existe des excellents ouvrages sur le sujet (Lundqvist et March [17], Callaway et March [18], Dreizler et Provincia [19], Parr et Yang [20]).

La fonctionnelle de l'énergie s'écrit désormais sous la forme :

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \langle \Phi_s | T | \Phi_s \rangle + \int \left\{ \frac{1}{2} \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right\} \rho(r) dr \quad (\text{II.18})$$

La recherche de la valeur minimale de la densité conduit aux équations de Kohn-Sham (KS).

$$\left\{ -\nabla^2 + \int \frac{2\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{ext}(r) + V_{xc}(\rho(r)) \right\} \Psi_j(\mathbf{K}, r) = E_j(\mathbf{K}) \Psi_j(\mathbf{K}, r) \quad (\text{II.19})$$

Où $V_{xc}(\rho(r))$ est le potentiel pour l'échange et la corrélation

$$V_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = \mu_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II.20})$$

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \quad (\text{II.21})$$

et où μ_{xc} est la partie d'échange et de corrélation du potentiel chimique dans un gaz d'électrons libres de densité $\rho(r)$. Les estimations les plus utilisées de $\varepsilon_{xc}(\rho)$ et μ_{xc} ont été données par Hedin et Lundqvist [21].

L'interaction répulsive entre les électrons du métal crée autour de chacun d'eux un trou de corrélation dans la distribution de charge électronique. L'électron et son trou forment une quasi-particule indépendante qui peut être traitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il existe plusieurs approximations de cette théorie, qui traitent l'effet de corrélation et d'échange entre les électrons par un potentiel local $V_{ex}(\rho(r))$ dépendant de la densité de charge électronique totale au point considéré. Les potentiels utilisés par Slater [22], Gaspar [23] et Kohn et Sham [14] ont donné naissance à ce qu'on appelle l'approximation X_α

$$V_{ext}(\rho(r)) = \frac{3}{2} \alpha \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{II.22})$$

Où α est une constante ajustable, qui vaut 1 pour le potentiel de Slater et $2/3$ pour le potentiel de Kohn et Sham. Pour la plupart des métaux, les valeurs de α donnant des résultats compatibles avec les mesures expérimentales sont comprises dans l'intervalle $[2/3, 1]$. Plus récemment, à partir de l'étude du gaz d'électrons en interaction, Hedin et Lundqvist [21] ont obtenu un potentiel d'échange et de corrélation où $3\alpha/2$ est remplacé par une fonction β de la densité $\rho(r)$ sans paramètre ajustable :

$$V_{ext}(\rho(r)) = \beta(r_s) \left[-2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{II.23})$$

Avec

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho(r)}$$

$$\text{Et } \beta(r_s) = 1 + BX \log\left(1 + \frac{1}{X}\right)$$

Où

$$X = \frac{r_s}{A}, A = 21, C = 0.045, B = \frac{\pi AC}{2} \sqrt[3]{\frac{4}{9\pi}} = 0.7734$$

Ce potentiel a été par la suite étendu au cas des métaux magnétiques par von Barth et Hedin [24] puis par Moruzzi [16].

II.4.2: Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [25]. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation (II.21) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient, $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 r f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \quad (\text{II.24})$$

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\Psi_j(K, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(K, r) \quad (\text{II.25})$$

Où $\Phi_i(K, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire: $(H - \varepsilon_i S) = 0$ (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.14).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.26})$$

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

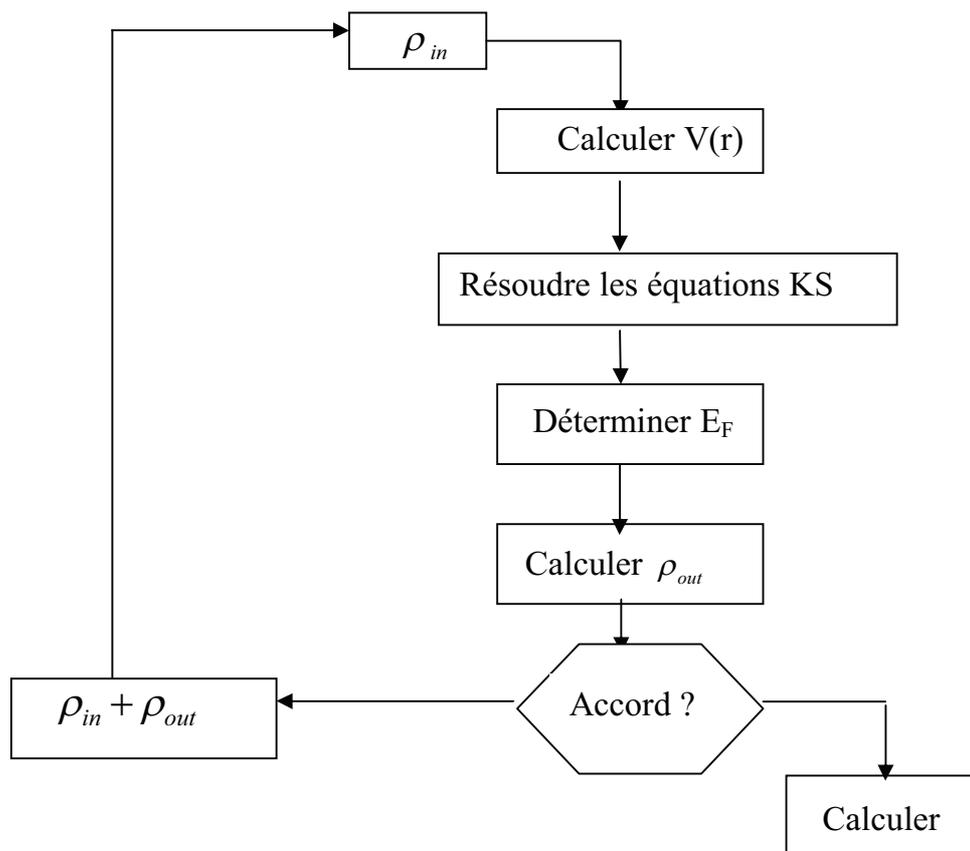


Figure II.1. Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II. 5 : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [12], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [8,26] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [27]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces.

Ainsi la méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à} & \text{de la} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{à l' } & \text{de la} \end{cases} \quad (\text{II. 27})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II. 5.1: Méthode APW

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [8]. 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. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure II.2).

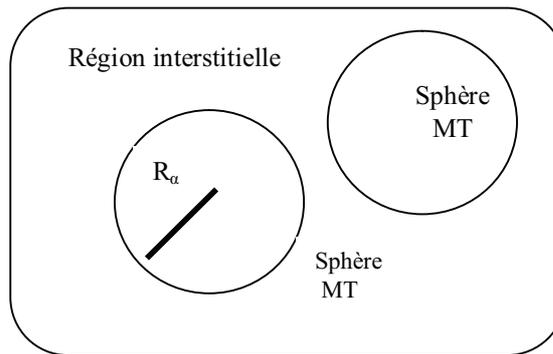


Figure II.2: Potentiel «Muffin-Tin».

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

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} .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.29})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.29) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [12] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.30})$$

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 (II.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, on trouve que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi_i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_{Gjl} (|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.31})$$

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

variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, indiquées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.30). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [28] et par Andersen [12]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II. 5.2: Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [12]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [29,30] et les métaux de transition [31]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II. 5.3 : Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [32] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis comme étant les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} et $U_l(r, E_l)$ et $\dot{U}_l(r, E_l)$ sont les fonctions radiales et de leurs dérivées qui correspondent aux coefficients A_{lm} et B_{lm} respectivement.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II. 5.4 : Méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [33] ont apporté une amélioration 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) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait 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 variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 33})$$

- Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 34})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [34].

II. 6: Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [35] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et elle est développée sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 35})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 36})$$

II.7: Le code Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter Balha et Karlheinz Schwartz [36] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne(Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie la méthode FP-LAPW est le programme Wien. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [37,38], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [39], les oxydes non ferromagnétiques [40] et même les molécules [41].

Wien2k [42] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, 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 LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEM : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence.

Références

- [1] :M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [2]: D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [3]: V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [4]: F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [5]: N. F. Mott, H. Jones, « The Theory of Metals and Alloys», (Oxford University press, London 1936).
- [6]: J. C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids», V2, Ch. 8 (1965).
- [7]: C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [8]: J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [9]: J. Koringa, Physical 13, 392 (1947).
- [10]: W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [11]: F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [12]: O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [13]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [14]: W. Kohn L. J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [15]: A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B15, 5049 (1977).
- [16]: V.L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, « Calculated electronic properties of metals », pergamon, New York (1978).
- [17]: S. Lundqvist, and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas», Plenum, New York, (1983).

- [18]: J. Callaway and N. H. March, *Solid State Physics*, 38, 135 (1984).
- [19]: R. M. Dreizler and J. Província, « *Density functional methods in physics* », Plenum, New York, (1985).
- [20]: R. G. Parr and W. Yang, « *Density functional theory of atoms and molecules* », Oxford University Press, New York, (1989).
- [21]: L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064 (1971).
- [22]: J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951); J. C. Slater, *Phys. Rev.* 165, 655 (1968).
- [23]: R. Gaspar, *Acta Phys. Hung.* 3, 263 (1954).
- [24]: U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* 5, 1629 (1972).
- [25]: J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [26]: J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [27]: T. L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [28]: D. D. Koelling and G. O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [29]: D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [30]: S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [31]: D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [32]: D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991)
- [33]: E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [34]: G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, 195134(2001).
- [35]: D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [36]: P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [37]: P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* 52, 153 (1989).
- [38]: P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).
- [39]: K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 42, 2051 (1990).
- [40]: B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am. Mineralogist* 81, 545 (1996).
- [41]: B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387 (1995).
- [42]: X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998).

Résultats et discussions

III.1: Problématique:

Les terres rares à base d'azote (RN) ont une large gamme de comportements, à partir du comportement métallique ou semi-métallique au comportement semi-conducteur [1], Leurs propriétés magnétiques sont particulièrement d'intérêt en raison de leurs orbitales 4f non remplies et très localisée. L'émergence du champ de spintronique [2, 3] donne un nouvel intérêt pour cette classe des matériaux en raison de leurs propriétés magnétiques et électroniques particulières. Contrairement aux semi-conducteurs magnétiques dilués, tels que GaAs dopé par Mn [3], le pur GdN a été prédit d'être un semi-conducteur magnétique [4] a petit gap dans sa forme massique (Bulk form). Cependant, cette prédiction n'est pas encore confirmée expérimentalement et d'autres ont prédit que le GdN est un semi-métal [5]. La nature conductrice du composé ErN a été trouvée différente en observant les différents types d'approximation utilisés. En effet dans la phase NaCl, ErN a un caractère demi métallique en utilisant LDA+U (l'approximation de la densité local (LDA) avec l'addition du terme d'Hubbard (U)) et il a un caractère métallique en utilisant les approximations LDA [6] et SIC-LDA (auto-interaction corrigé) [7]. Dans la phase CsCl, Des calculs ont été faites par Pandit et al [6] en utilisant la LDA, ils ont constaté que le ErN est un métal. A notre connaissance, aucune information trouvée sur les résultats de la LDA+U. Par conséquent ; il n'est pas clair comment la nature électronique du ErN change de la phase a pression ambiante à une autre phase à haute pression. Cela est dû principalement à l'hybridation non rempli 4f(Er)-p(N) qui est difficile à traiter et est sensible à l'utilisation d'une telle approximation. Il existe plusieurs approches pour traiter les états f fortement corrélés, une telle approche est la correction d'auto-interaction (SIC) proposée par Svane et Gunnarsson [8]. Cette approche a été largement appliquée aux métaux des terres rares élémentaires et aux terres rares pnictide. L'étude menée par Aerts et all [9] présente un intérêt particulier car il a effectué une étude systématique des propriétés de toute la série des RNs. Dans ce travail, le SIC-LSDA (Auto-interaction corrigée ainsi que l'approximation de la densité locale du spin) a été utilisé. Bien que l'approche SIC puisse décrire les aspects essentiels de la localisation des électrons 4f, il existe certains problèmes fondamentaux, qui sont décrit dans une discussion par Jones et Gunnarsson [10], et manque un peu de la flexibilité pour décrire les différentes configurations des états 4f qui peuvent être importantes. Une approche alternative qui s'appelle LSDA+U[11] a été utilisé par P. Larson et all [12] pour traiter tous les composés RN du (La a Lu), ils ont montré que les composés lourds (GdN-LuN) ont un comportement semi-conducteur

dans la phase cubique NaCl, l'avantage de cette approche est qu'elle peut être formellement justifiée comme une approximation quasiparticules de la GW [13]. Bien que certains aspects des propriétés des RNs sont bien connus, de nombreux aspects ne sont pas bien compris. Pour résoudre ce problème et donner une étude comparative plus complémentaire, on va généraliser notre étude sur trois phases principales NaCl, CsCl et ZnS. D'après notre recherche bibliographique, cette dernière phase n'est pas encore étudiée sauf pour le GdN. Nous nous intéressons ensuite à donner assez d'informations à propos de cette série de matériaux RN tel que (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm). A cet effet ; nous utilisons une méthode ab initio basée sur l'approximation du potentiel total «tout électron», est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système fortement corrélé, c'est la FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k en utilisant l'approximation SIC-PBE-sol + U.

Ce travail cherche donc, de façon générale, à apporter une contribution utile pour le développement des terres rares à base d'azote (RN) en offrant une meilleure compréhension des phénomènes réagissant leurs synthèses et la caractérisation de leurs propriétés magnétiques, structurales et électroniques.

Pour répondre à cet objectif général, notre étude est planifiée de manière à poursuivre les trois objectifs spécifiques suivants :

- Une étude de la stabilité magnétique et structurale est nécessaire en se basant sur la procédure de l'équation d'état de Murnaghan.
- Calculons la structure de bande électronique et la densité d'état afin de donner une meilleure compréhension de la corrélation de l'électron sur le site f.

III.2 : Détail technique:

III.2.1 : Structure cristalline :

Dans nos calculs nous avons étudié trois phases cubiques telles que le chlorure de Sodium NaCl qui appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n°225) et les positions des atomes sont situées à (0,0,0) pour les cations et (0.5,0.5,0.5) pour les anions, le chlorure de Césium CsCl a un groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (n°221) et les positions sont (0,0,0) pour les cations et (0.5,0.5,0.5) pour les anions et la phase ZnS son groupe d'espace est $F\bar{4}3m$ (n°216) , les cations sont situés à (0,0,0) et les anions à (0.25,0.25,0.25); dont la première et la deuxième phase sont connues et la troisième est inconnue

sauf pour le GdN, par contre dans le cas du TmN uniquement la phase NaCl qui est connue. Les trois types de structures abordées dans ce travail sont illustrés sur la figure (III-1). La construction cristallographique de ces structures cubiques a été obtenue en utilisant le module complémentaire de la visualisation des structures xcrysden implémenté dans le code wien2k.

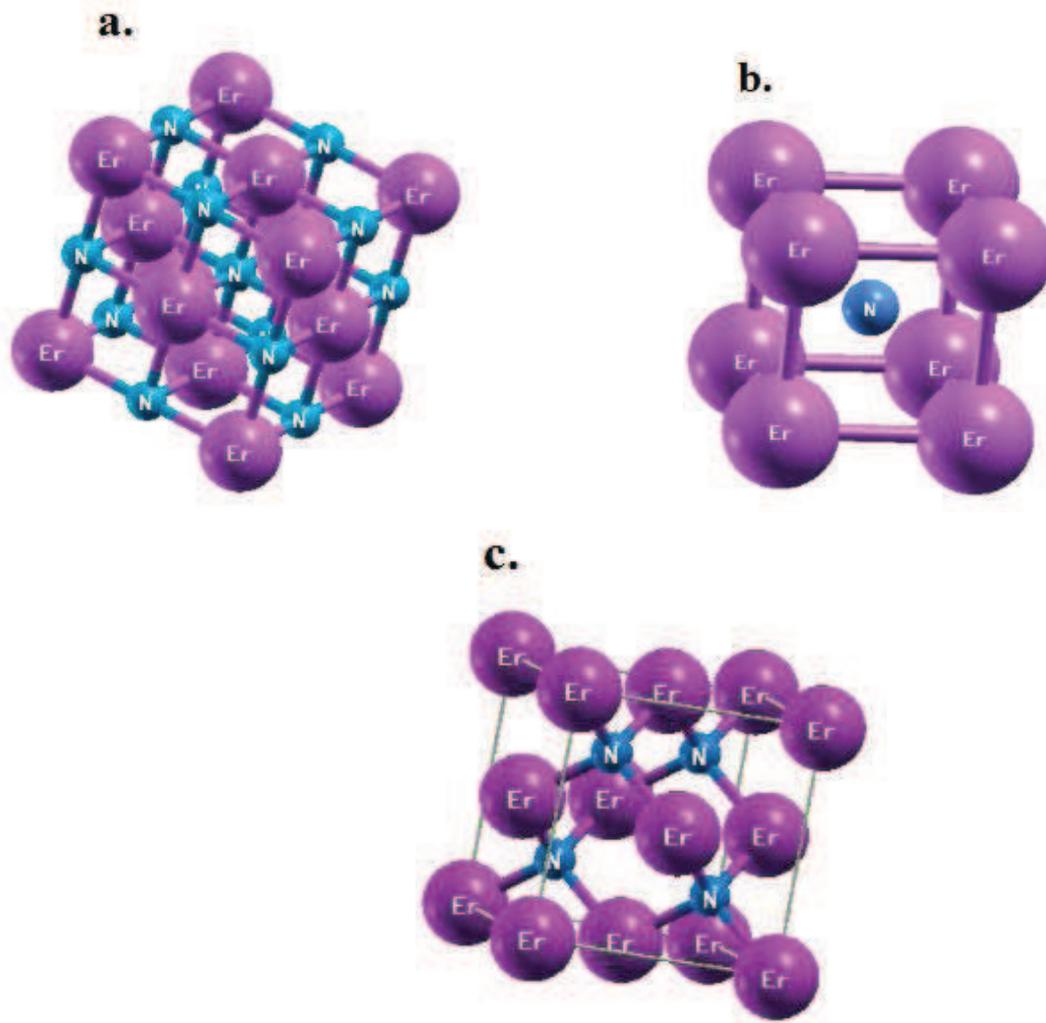


Figure III.1 : Illustration schématique obtenue par la visualisation xcrysden implémentée dans le code wien2k pour **a**: NaCl, **b**: CsCl et **c** : ZnS

III.2.2: Considération technique:

La détermination de l'état fondamental permet de décrire les propriétés physiques de base des matériaux. Une telle procédure revient au préalable à définir la structure optimale de la matière, soit

la structure dite relaxée. Pour ce fait, tous les calculs ont été effectués en utilisant la FP-LAPW basée sur l'approximation SIC-PBE-sol + U.

Afin de rendre les simulations moins pesantes en termes de temps de calcul et de ressources informatiques des méthodes de convergence sont proposées pour le choix des points k ; le nombre d'ondes planes à considérer. Dans le présent travail, la méthode de Monkhorst-pack est utilisée pour échantillonner les points k dans l'espace réciproque. Une grille de $14 \times 14 \times 14$ est nécessaire pour converger l'énergie totale dans le cas de la stabilité magnétique. Les rayons de muffin-tin (RMT) et la distance entre proches voisins ont été résumés dans le tableau III.1. À l'intérieur des sphères ; les harmoniques sphériques sont développées à l'ordre sept ($l=10$). L'énergie de coupure des ondes planes de la zone interstitielle est choisie de sorte que $RMT * K_{max}=7$.

Tableau III.1 : Rayon de muffin-tin (RMT) en (u.a) et la distance entre proches voisins (NN) en (u.a) pour les six composés RN (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm)

	NaCl			CsCl			ZnS		
	R	N	NN	R	N	NN	R	N	NN
GdN	2.09	1.85	4.65	2.09	1.85	4.89	1.93	1.72	4.31
TbN	2.09	1.85	4.54	2.09	1.85	4.79	1.91	1.69	4.25
DyN	2.09	1.85	4.51	1.94	1.72	4.78	1.91	1.69	4.18
HoN	2.02	1.79	4.55	1.93	1.71	4.78	1.9	1.69	4.21
ErN	2.52	1.5	4.52	2.05	1.82	4.31	2.02	1.79	4.20
TmN	2.00	1.77	4.47	2.1	1.86	4.76	1.83	1.62	4.17

Les valeurs du terme d'hubbard U et l'échange J introduisent dans tous nos calculs pour les six composés sont montrés dans le tableau III.2 présent de la référence [12].

Tableau III.2 : Valeurs du terme d'Hubbard U et de l'échange J pour les RNs (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) mesurées en (eV)

Matériau	U	J
GdN	9.200	1.200
TbN	9.460	1.256
DyN	9.320	1.217
HoN	9.578	1.251
ErN	9.832	1.285
TmN	10.082	1.317

III.2.3: Procédure

La procédure commune utilisée pour déterminer la stabilité magnétique et les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Murnaghan [15] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où V_0 est le volume à l'état fondamental. Le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E(V)_{tot}$ donnée par l'expression (III.2):

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B' p}{B_0} \right]^{-1/B'} \quad (\text{III.2})$$

Le module de compression B est déterminé par la courbure d'une courbe qui a pour expression (III.3) :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \quad (\text{III.3})$$

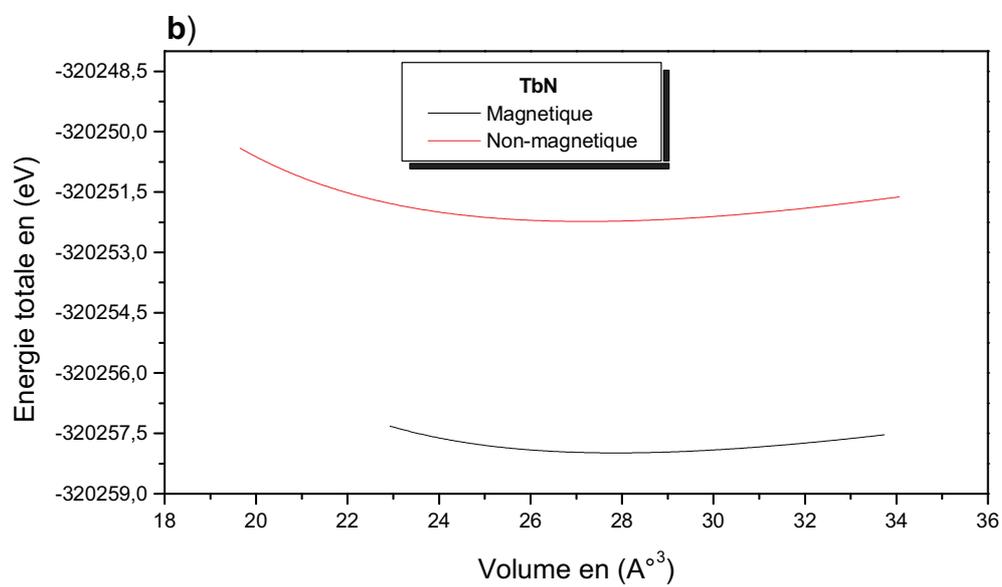
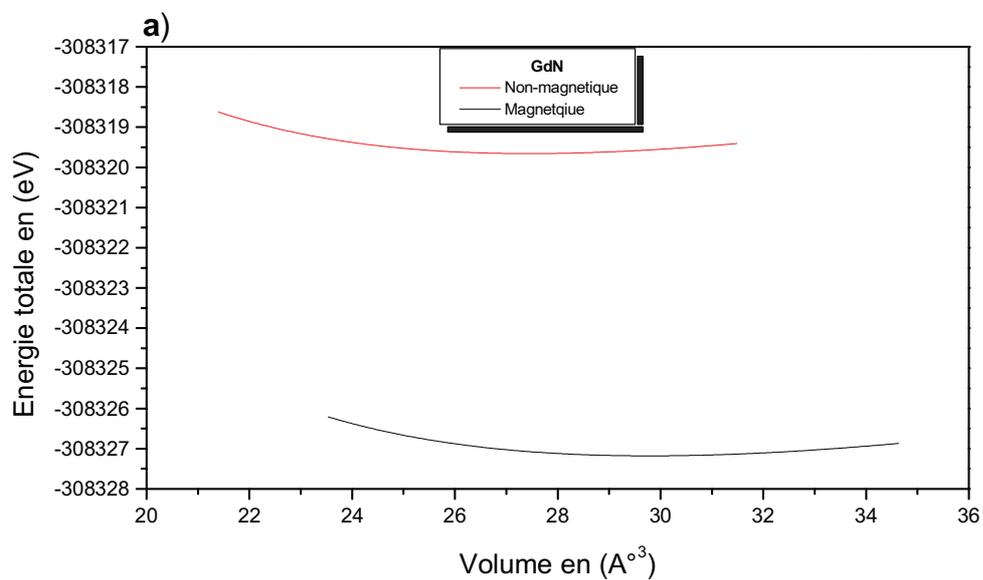
Et la dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation (III.4) :

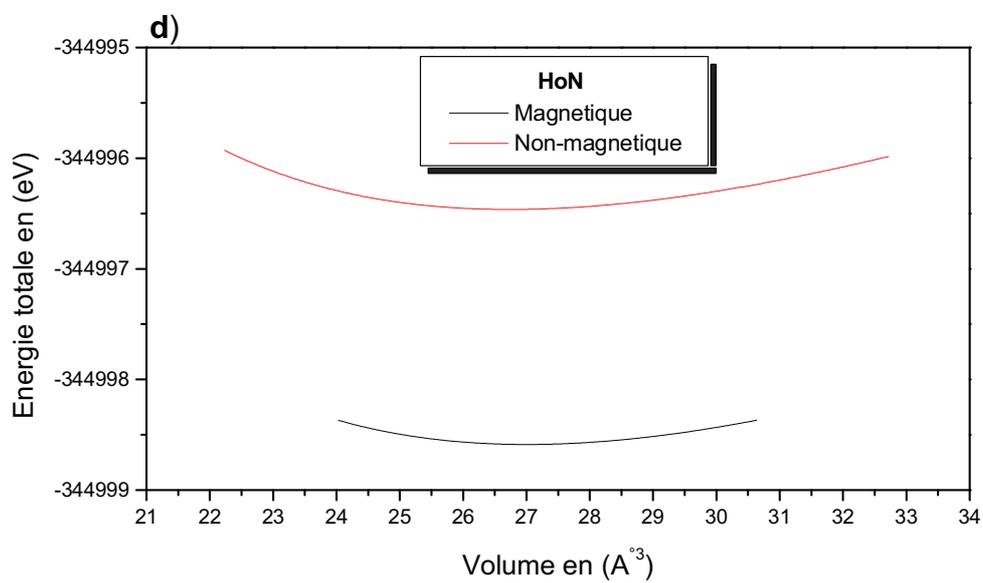
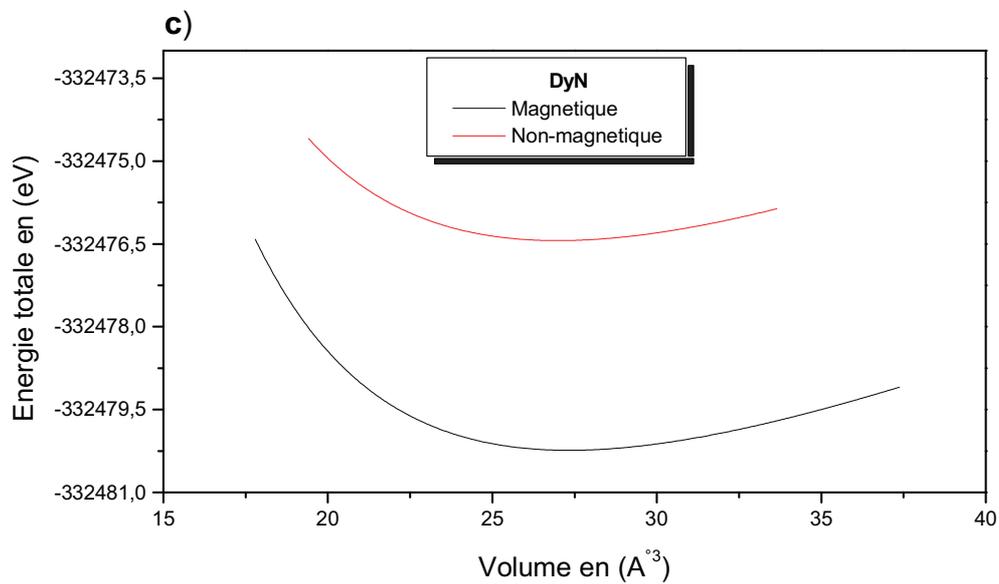
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$

III.3 : Propriétés physiques des terres rares à base d'azote dans la phase NaCl, CsCl et ZnS

III.3.1: Stabilité et propriétés magnétiques

La stabilité magnétique des terres rares lourds à base d'azote RNs (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) pour les trois phases structurales NaCl, CsCl et ZnS est décrite dans cette section. Nous avons vérifié la stabilité magnétique en étudiant les phases non magnétiques (NM) et magnétiques (M) à travers l'ajustement de l'équation d'état de Murnagan (EOS) de l'énergie totale en fonction du volume [14]. Figures III.2, III.3 et III.4 représente les énergies totales obtenues par rapport au volume en effectuant des calculs sans et avec polarisation de spin dans les trois phases cubiques. Nous avons constaté que les six binaires sont stables dans la phase ferromagnétique.





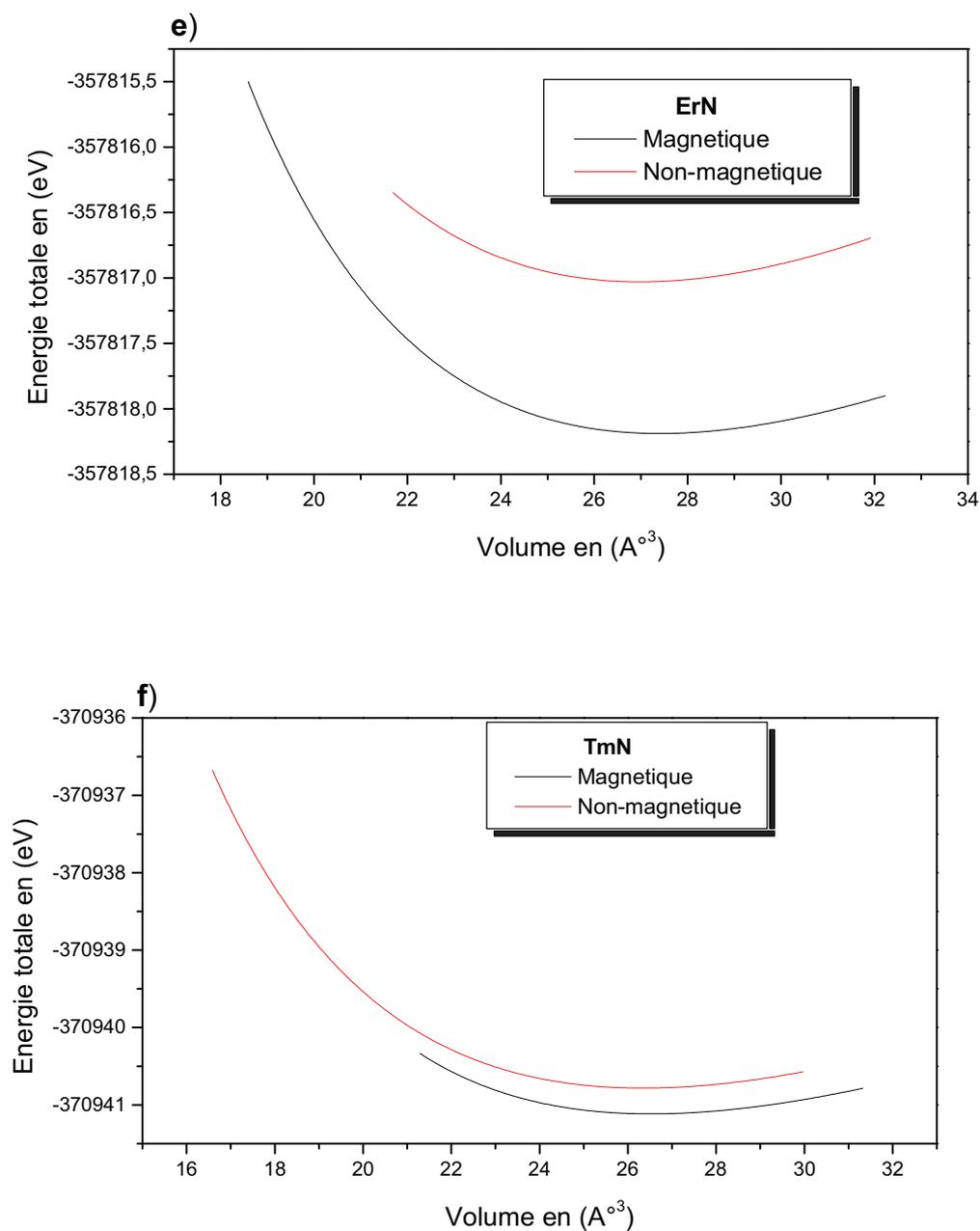
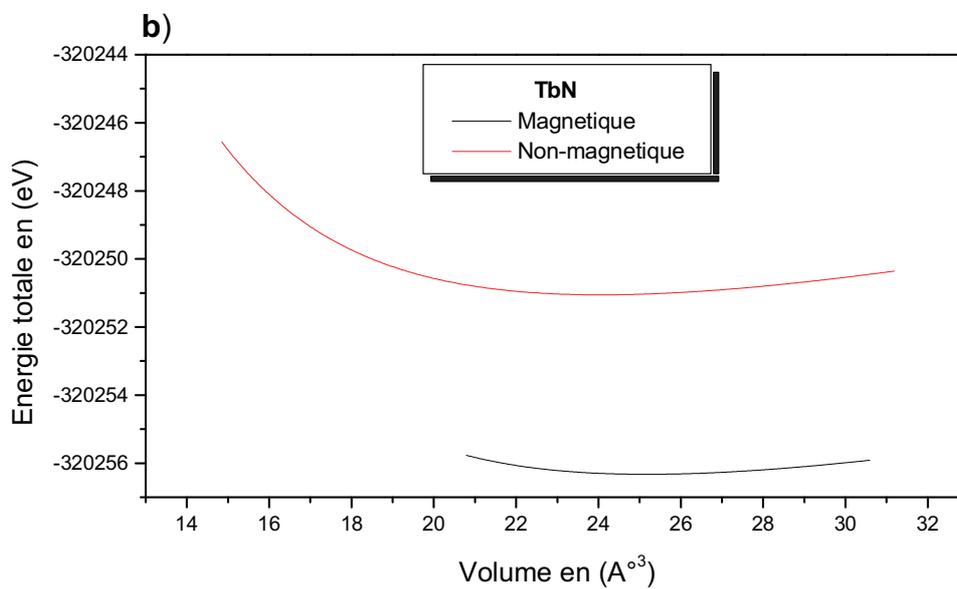
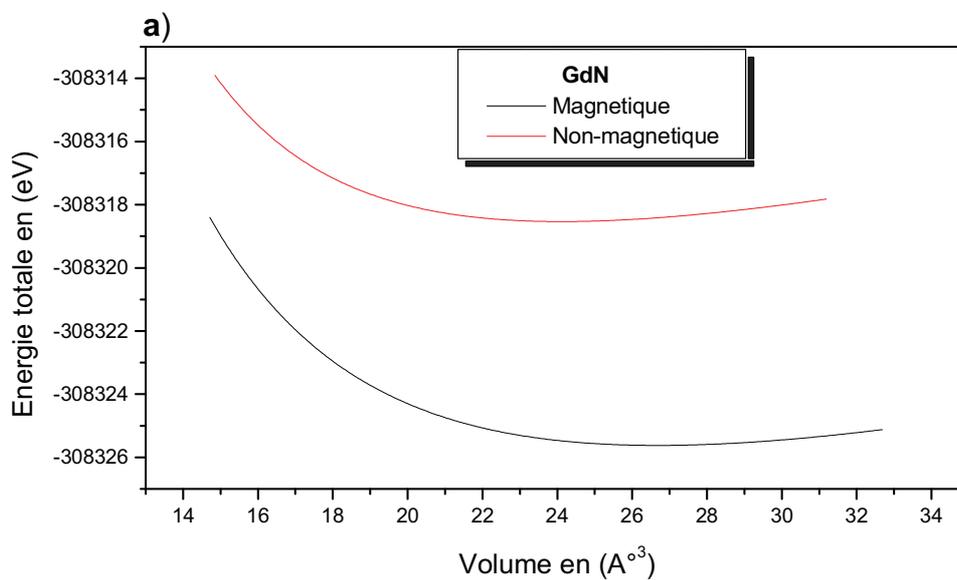
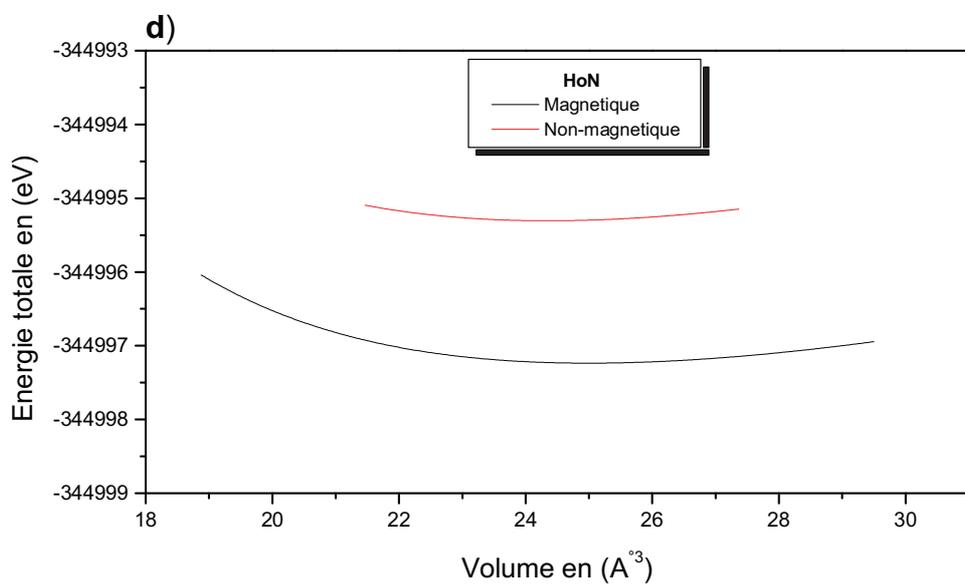
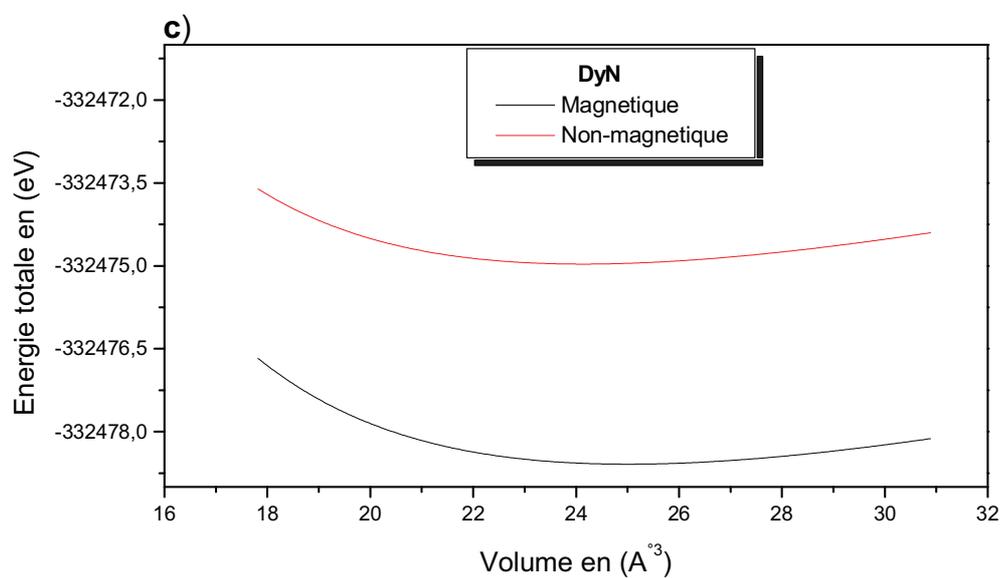


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et magnétique pour a)-f): GdN-TmN dans la phase NaCl





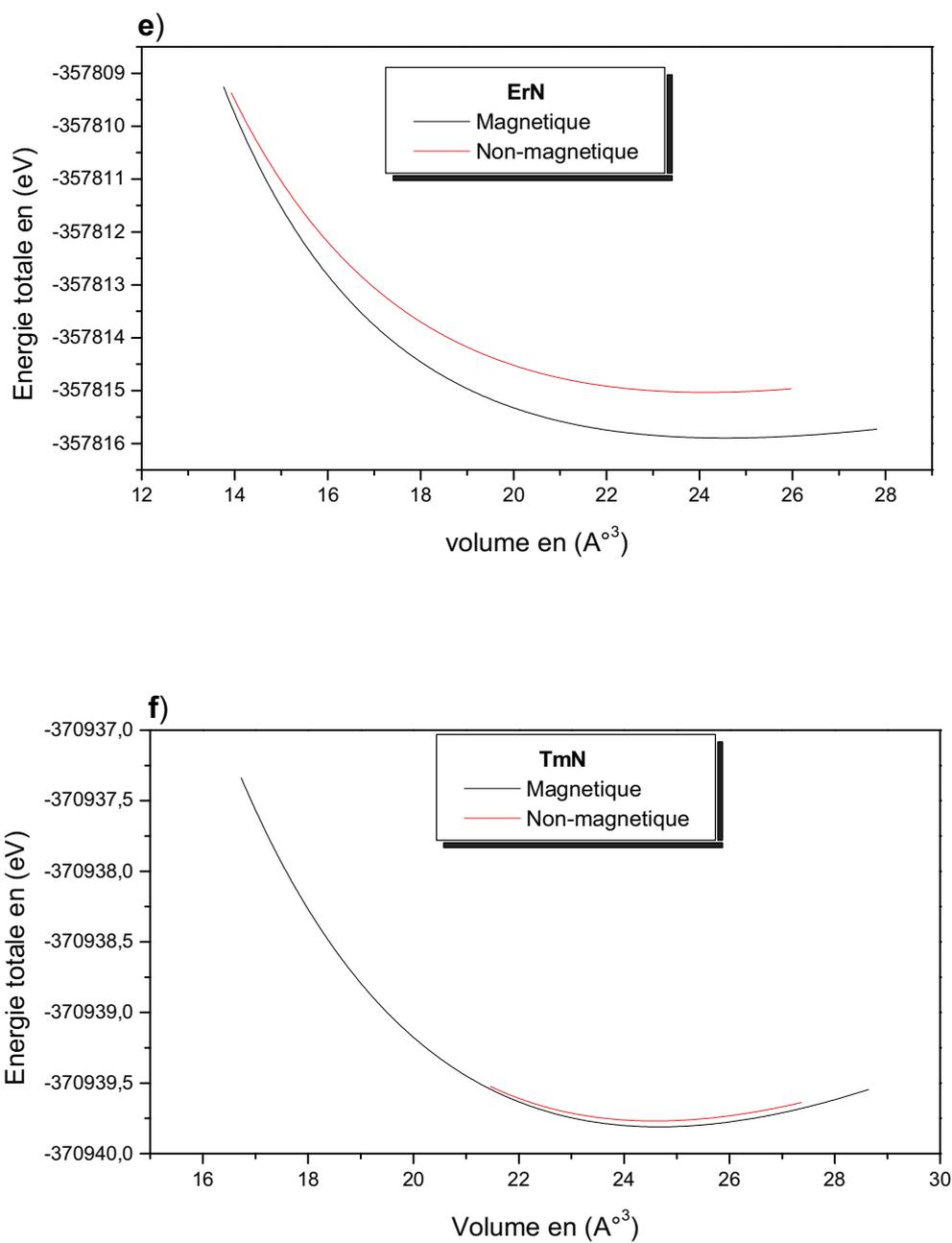
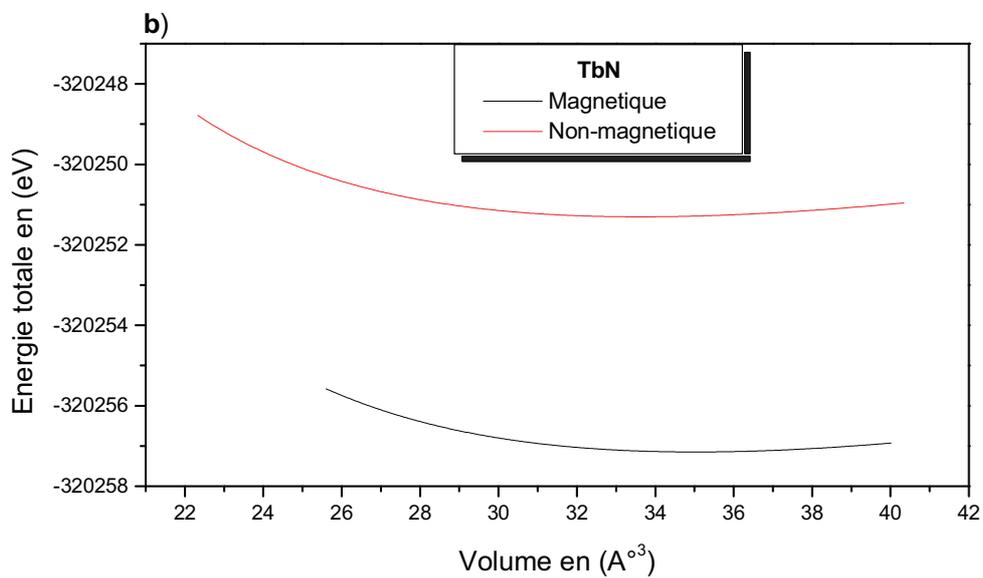
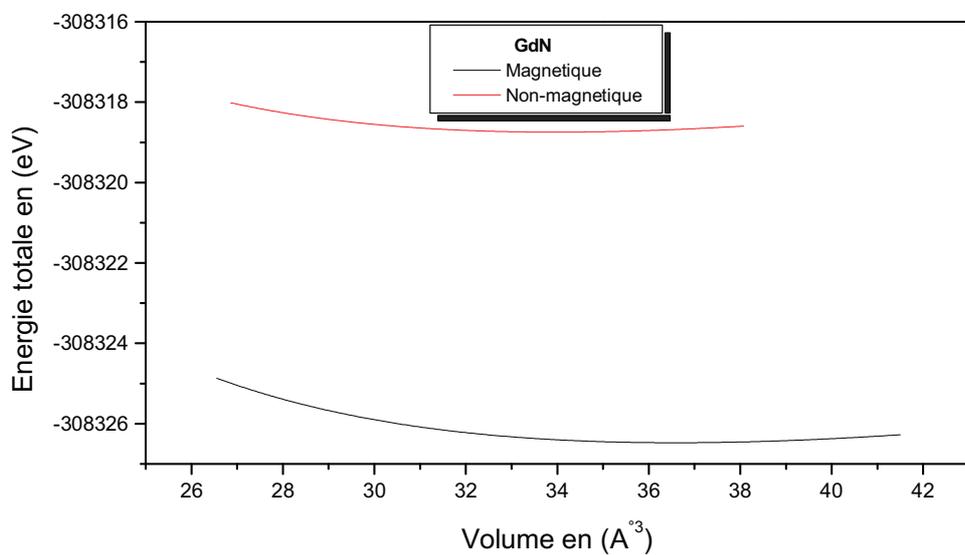
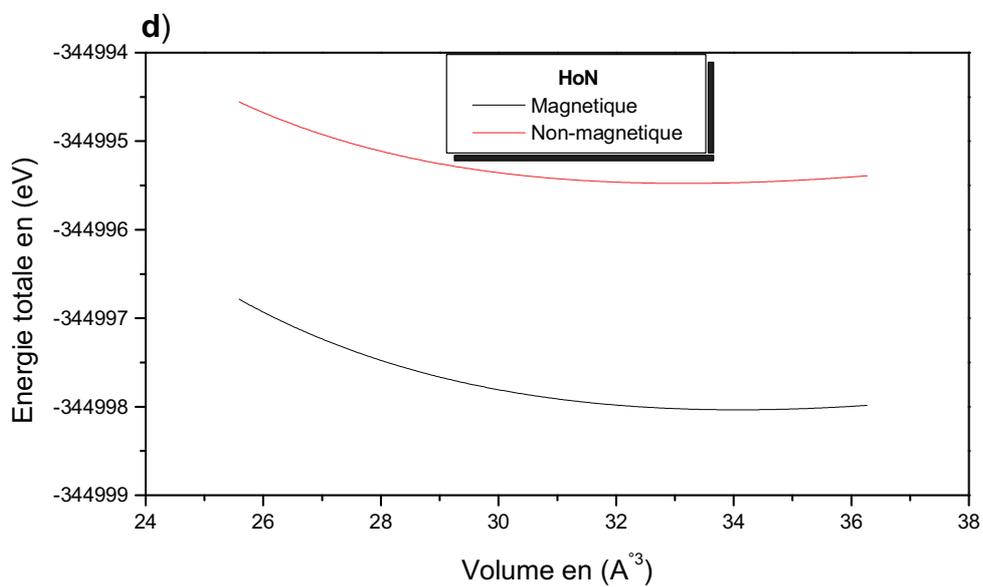
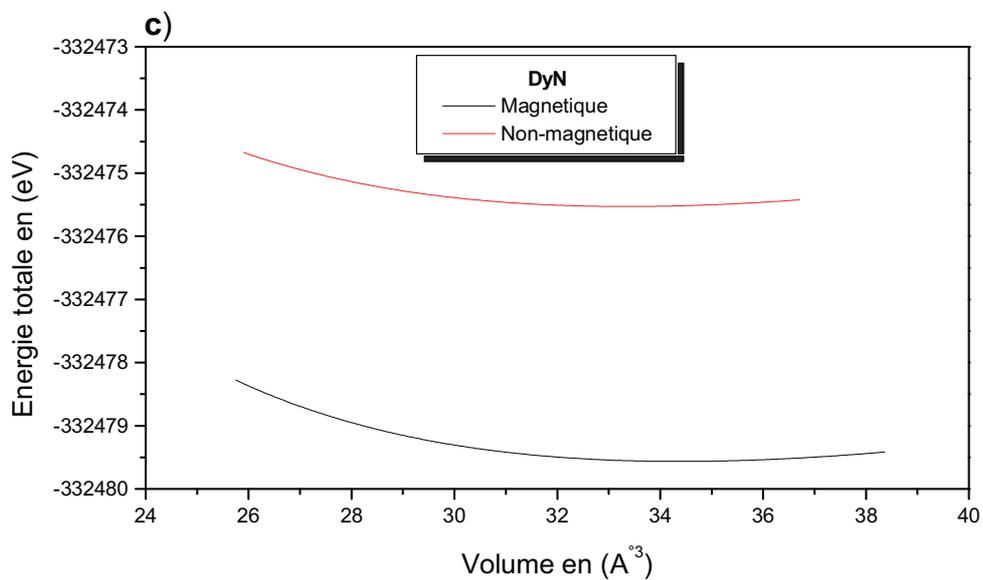


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et magnétique pour a)-f): GdN-TmN dans la phase CsCl.





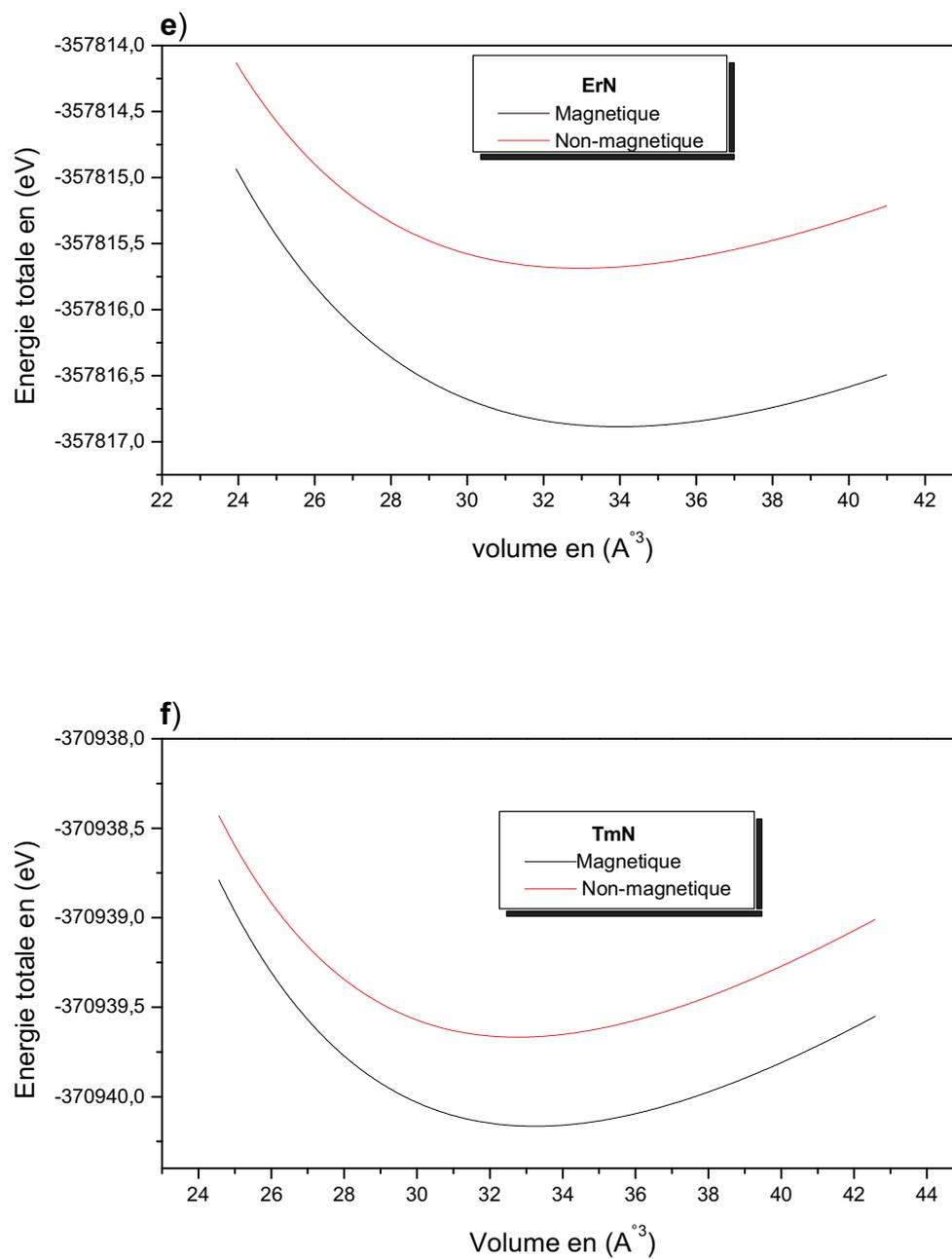


Figure III.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états non-magnétique et magnétique pour a)-f): GdN-TmN dans la phase ZnS.

Les tableaux III.3, III.4 et III.5 résument les valeurs des moments magnétiques totaux, partiels et interstitiels mesurés en magnéton Bohr (μ_B) pour les six terres rares nitrates (RN) lourds dans les trois phases cubiques.

Tableau III.3 : Moment magnétique total, partiel et interstitiel des terres rares lourdes à base d'azote (GdN-TmN) en (μ_B) dans la phase NaCl.

		$\mu(\text{tot})$	$\mu(\text{R})$	$\mu(\text{N})$	$\mu(\text{int})$
GdN	Notre calcul	7.0088	6.82276	-0.09692	0.28296
	Autres calculs	7.01 ^a , 6.99 ^b 7.00 ^c	7.01 ^a	-0.04 ^a	-
TbN	Notre calcul	6.05441	5.98153	0.03609	0.03679
	Autres calculs	6.00 ^a	5.97 ^a	0.01 ^a	-
DyN	Notre calcul	4.95624	4.91839	0.09263	-0.05478
	Autres calculs	5.00 ^a	4.93 ^a	0.05 ^a	-
HoN	Notre calcul	3.98297	3.86067	0.11879	0.351
	Autres calculs	4.00 ^a	3.91 ^a	0.08 ^a	-
ErN	Notre calcul	2.94336	2.79294	0.14431	0.00611
	Autres calculs	2.99 ^a ,	2.90 ^a ,	0.09 ^a ,	-
		2.79 ^d ,	2.67 ^d ,	0.12 ^d ,	-
				-	
TmN	Notre calcul	1.91780	1.74572	0.14078	0.03130
	Autres calculs	1.96 ^a	1.83 ^a	0.12 ^a	-

a : [9], b : [16], c : [17], d : [6]

Tableau III.4: Moment magnétique total, partiel et interstitiel des terres rares lourdes à base d'azote (GdN-TmN) en (μ_B) dans la phase CsCl.

		$\mu(\text{tot})$	$\mu(\text{R})$	$\mu(\text{N})$	$\mu(\text{int})$
GdN	Notre calcul	6.98811	6.73518	0.00615	0.24678
	Autres calculs	6.98 ^a	-	-	-
TbN	Notre calcul	6.12980	5.86792	0.16588	0.09590
	Autres calculs	-	-	-	-
DyN	Notre calcul	5.00788	4.72864	0.21813	0.06111
	Autres calculs	-	-	-	-
HoN	Notre calcul	3.98124	3.66152	0.26816	0.05156
	Autres calculs	-	-	-	-
ErN	Notre calcul	2.99518	2.61947	0.33145	0.04426
	Autres calculs	2.69 ^b	2.41 ^b	0.29 ^b	-
TmN	Notre calcul	1.77186	1.55887	0.17869	0.03430
	Autres calculs	-	-	-	-

a : [16], b : [6]

Tableau III.5 : Moment magnétique total, partiel et interstitiel des terres rares lourdes à base d'azote (GdN-TmN) en (μ_B) dans la phase ZnS.

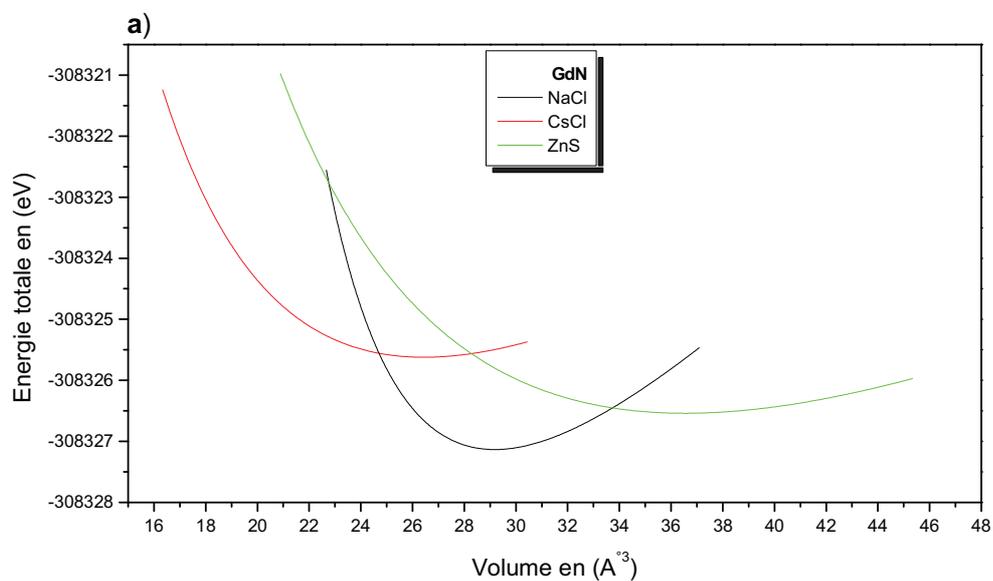
		$\mu(\text{tot})$	$\mu(\text{R})$	$\mu(\text{N})$	$\mu(\text{int})$
GdN	Notre calcul	7.01157	6.75235	-0.06887	0.32810
	Autres calculs	-	-	-	-
TbN	Notre calcul	6.01304	5.87775	0.01009	0.12519
	Autres calculs	-	-	-	-
DyN	Notre calcul	4.96581	4.85702	0.04920	0.05958
	Autres calculs	-	-	-	-
HoN	Notre calcul	4.0033	3.84067	0.08455	0.07808
	Autres calculs	-	-	-	-
ErN	Notre calcul	3.00881	2.84433	0.11932	0.04517
	Autres calculs	-	-	-	-
TmN	Notre calcul	2.00127	1.75518	0.17225	0.07383
	Autres calculs	-	-	-	-

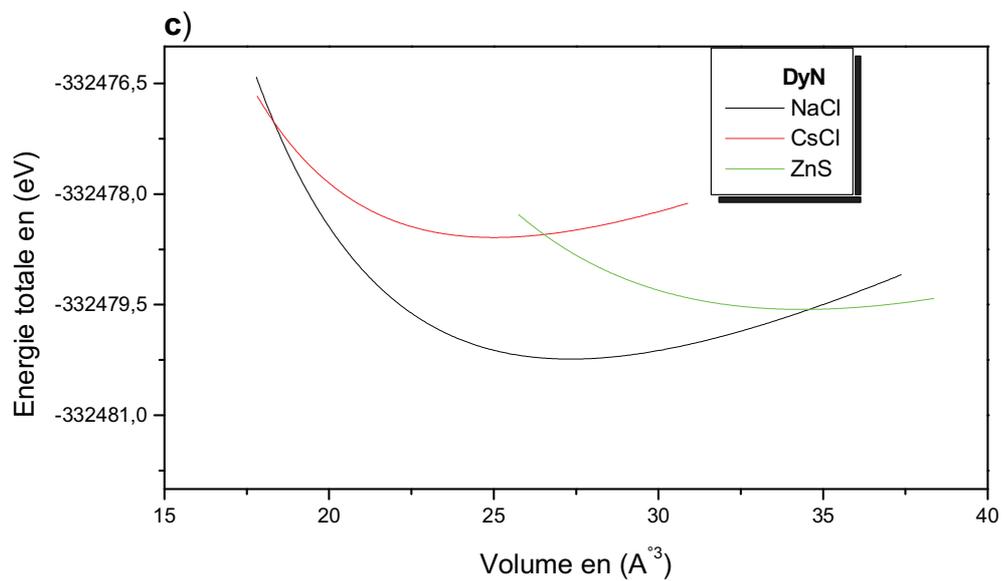
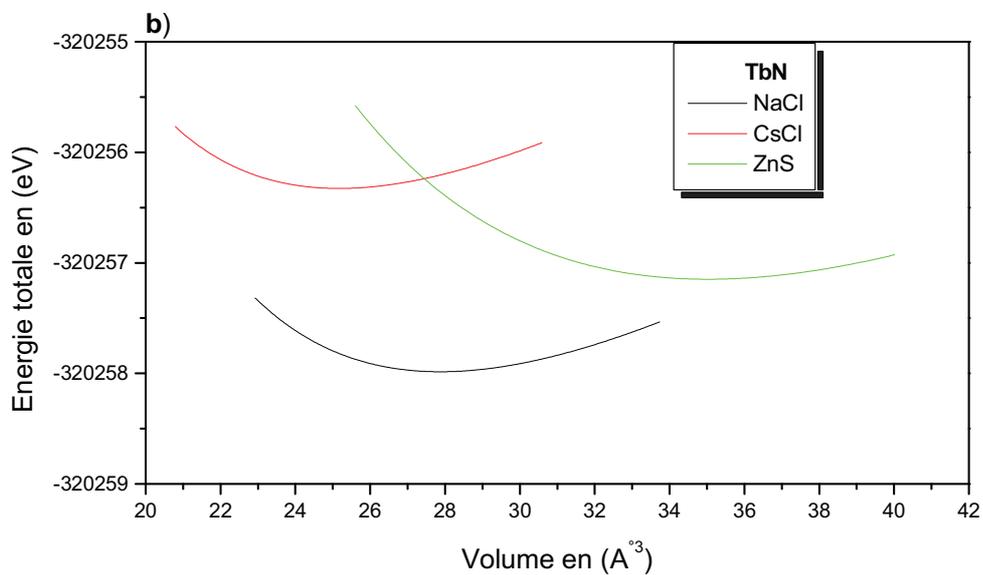
En utilisant le régime SIC-PBE-sol+U, les moments magnétiques totaux et partiels montrent un bon accord avec les autres calculs. Dans le cas de la phase NaCl, l'erreur relative pour les composés du GdN au TmN en respectant l'ordre du tableau de Mendeleïev sont respectivement : 0.00017, 0.009, 0.0087, 0.0042, 0.015 et 0.02. Il est clair que cette méthode de calcul a été réussie à prédire les moments magnétiques des trois phases étudiées pour les six composés RN (R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm). Il reste les autres phases, que nous n'avons pas assez d'informations sur ces propriétés, on les considère comme des prédictions.

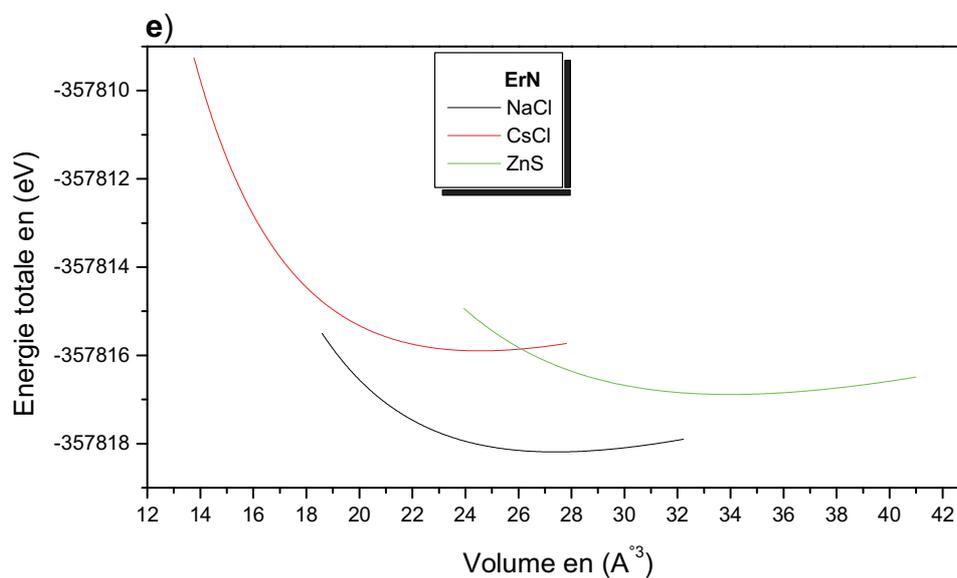
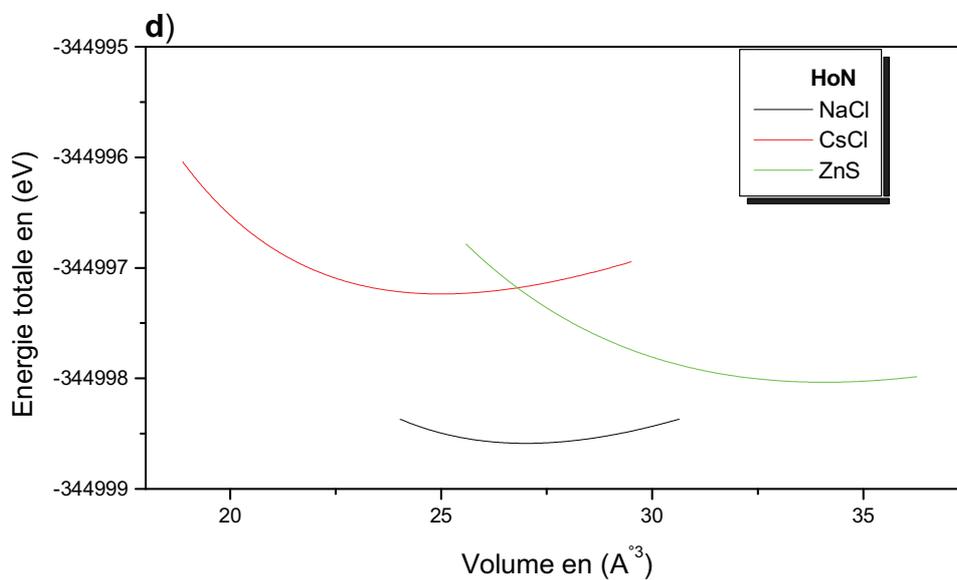
Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose aucune valeur expérimentale ou théorique des moments magnétiques pour ces composés dans la phase zinc blende.

III.3.2: Stabilité et Propriétés structurales

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois phases cubiques (NaCl, CsCl et ZnS) dans l'état ferromagnétique est montrée dans la figure III-5. Nous observons que la phase NaCl est la plus stable à la pression zéro (à l'équilibre). D'autre part, les propriétés de l'état fondamental tel que le paramètre de maille, le module de compression et sa dérivée première par rapport à la pression sont obtenus par la minimisation de l'énergie totale du cristal calculée à différentes valeurs du volume fittées à l'équation d'état (EOS).







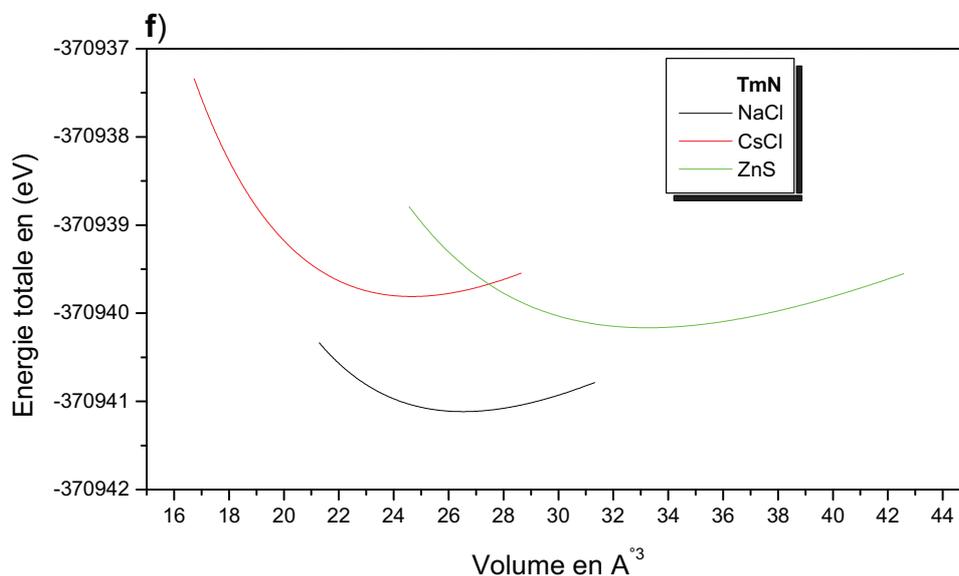


Figure III.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du a)-f): GdN-TmN dans différentes structures (NaCl, CsCl et ZnS)

Les tableaux III.6, III.7 et III.8 résument les valeurs du paramètre de maille, du module de compression et de la dérivée première du module de compression des phases étudiées (NaCl, CsCl et ZnS). Afin de consolider nos résultats prédictifs de la phase ZnS, nous avons confirmé nos résultats dans la phase stable NaCl par comparaison avec d'autres calculs théoriques utilisant le régime LSDA + U. Nos résultats sont en bon accord avec les données disponibles pour la phase NaCl pour tous les composés étudiés, mais pour le composé ErN nos valeurs diffèrent de ceux de la référence [6] pour la phase CsCl obtenus par ASA-LDA. Dans le cas de la structure ZnS, nous considérons que nos résultats sont des prédictions.

Tableau III.6: Paramètre de maille a_0 en (Å), module de compression B en (GPa) et la dérivé première du module de compression B' dans la structure cristalline NaCl pour les six composés étudiés

		$a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'
GdN	Notre calcul	4.92	159.80	3.82
	Autres calculs	4.98 ^{exp} , 5.08 ^a , 4.93 ^b	150 ^a , 192.13 ^b	3.64 ^b
TbN	Notre calcul	4.81	165.57	4.67
	Autres calculs	4.92 ^{exp} , 5.05 ^a	150 ^a	
DyN	Notre calcul	4.78	165.25	4.17
	Autres calculs	4.90 ^{exp} , 5.03 ^a	160 ^a	
HoN	Notre calcul	4.76	175.85	3.85
	Autres calculs	4.87 ^{exp} , 4.98 ^a	170 ^a	
ErN	Notre calcul	4.78	144.07	4.35
	Autres calculs	4.83 ^{exp} , 5.00 ^a , 4.79 ^c , 4.64 ^d	160 ^a , 220 ^c , 216 ^d	
TmN	Notre calcul	4.73	161.68	4.26
	Autres calculs	4.80 ^{exp} , 4.90 ^a	190 ^a	

Exp: [12], a: [12], b: [16], c: [18], d: [6]

Tableau III.7: Paramètre de maille a_0 (en Å), module de compression B (en GPa) et la dérivé première du module de compression B' dans la structure cristalline CsCl pour les six composés étudiés

		$a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'
GdN	Notre calcul	2.98	160.22	3.60
	Autres calculs	2.78 ^a	204.6 ^a	3.64 ^a
TbN	Notre calcul	2.93	161.42	4.65
	Autres calculs	-	-	-
DyN	Notre calcul	2.92	154.42	4.40
	Autres calculs	-	-	-
HoN	Notre calcul	2.92	152.037	4.26
	Autres calculs	-	-	-
ErN	Notre calcul	2.90	151.73	4.07
	Autres calculs	2.55 ^b	767 ^b	-
TmN	Notre calcul	2.91	163.78	3.61
	Autres calculs	-	-	-

a:[16], b:[6]

Tableau III.8: Paramètre de maille a_0 (en Å), module de compression B (en GPa) et la dérivé première du module de compression B' dans la structure cristalline ZnS pour les six composés étudiés

		$a_0(\text{Å})$	B(GPa)	B'
GdN	Notre calcul	5.26	115.08	3.65
	Autres calculs	-	-	-
TbN	Notre calcul	5.19	121.69	3.49
	Autres calculs	-	-	-
DyN	Notre calcul	5.16	120.78	3.56
	Autres calculs	-	-	-
HoN	Notre calcul	5.14	124.18	3.28
	Autres calculs	-	-	-
ErN	Notre calcul	5.14	116.65	3.81
	Autres calculs	-	-	-
TmN	Notre calcul	5.10	112.50	4.13
	Autres calculs	-	-	-

III.3.3: Les propriétés électroniques:

La connaissance des propriétés de l'état fondamental et de la nature des états électroniques dans la formation de bandes dans différentes phases nous permettent de comprendre le rôle des électrons f . Ce dernier peut être révélé par les courbes de dispersion des électrons le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Pour cela, le calcul de la structure électronique à spin polarisé basée sur la SIC-PBE-sol + U pour les six composés binaires RN (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) qui s'appellent aussi les lanthanides lourds dans les trois types de structure est effectué.

Les figures III.6 à III.23 montrent la structure de bande pour le spin up et le spin down. Le niveau de Fermi est situé à une énergie égale à zéro.

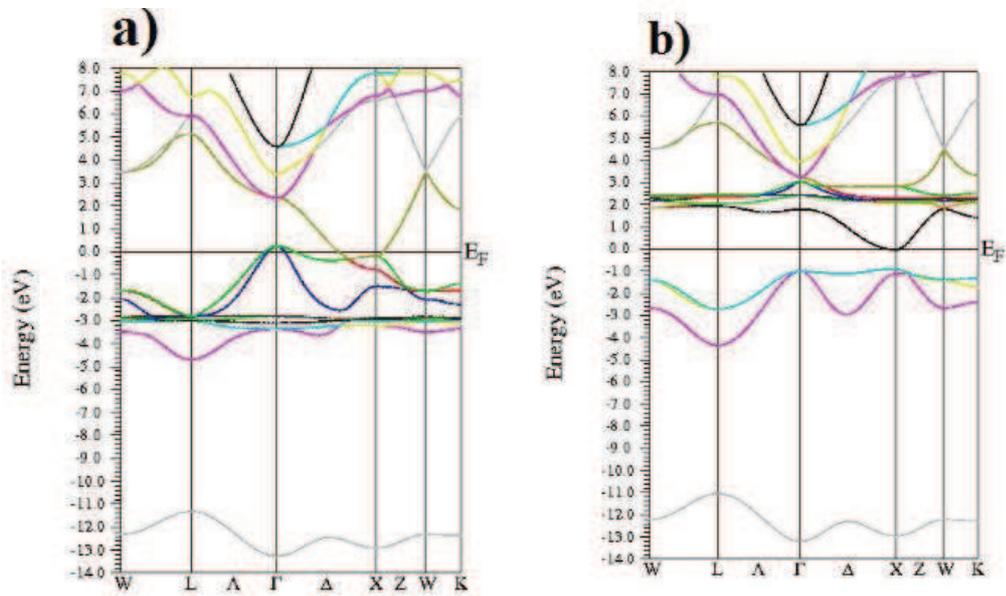


Figure III.6: Structure de bande électronique du FM-GdN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase NaCl.

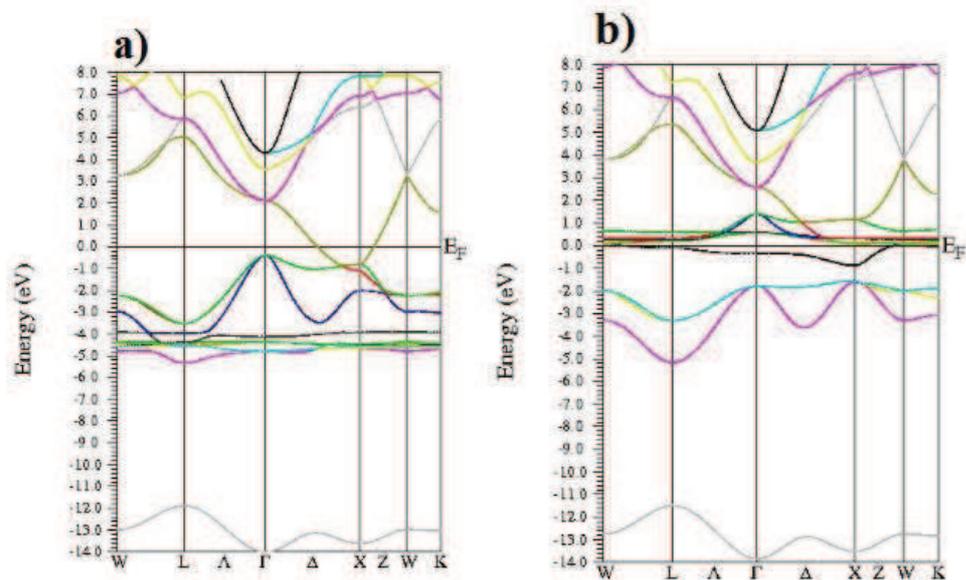


Figure III.7: Structure de bande électronique du FM-TbN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase NaCl.

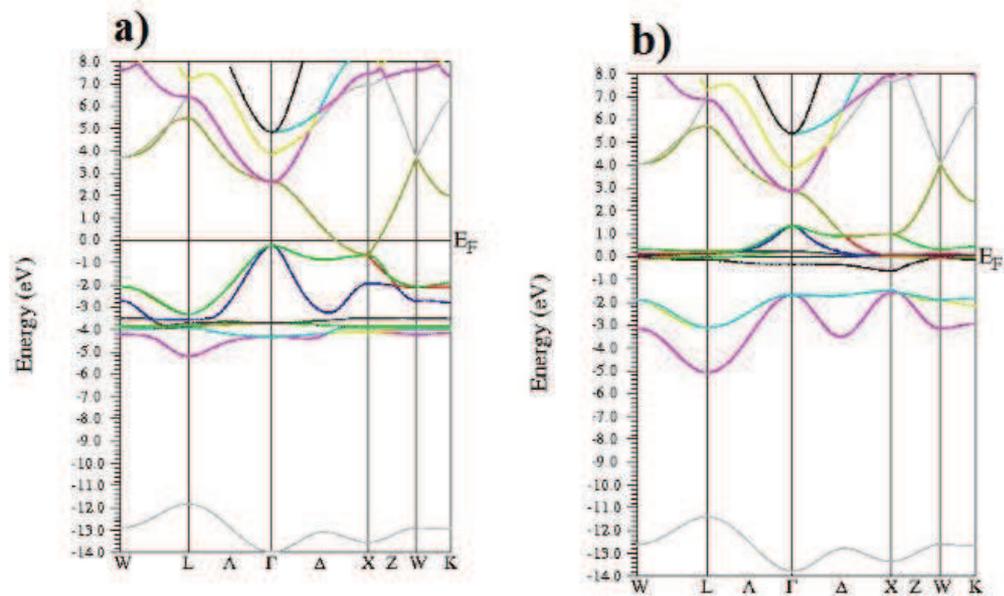


Figure III.8 : Structure de bande électronique du FM-DyN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase NaCl.

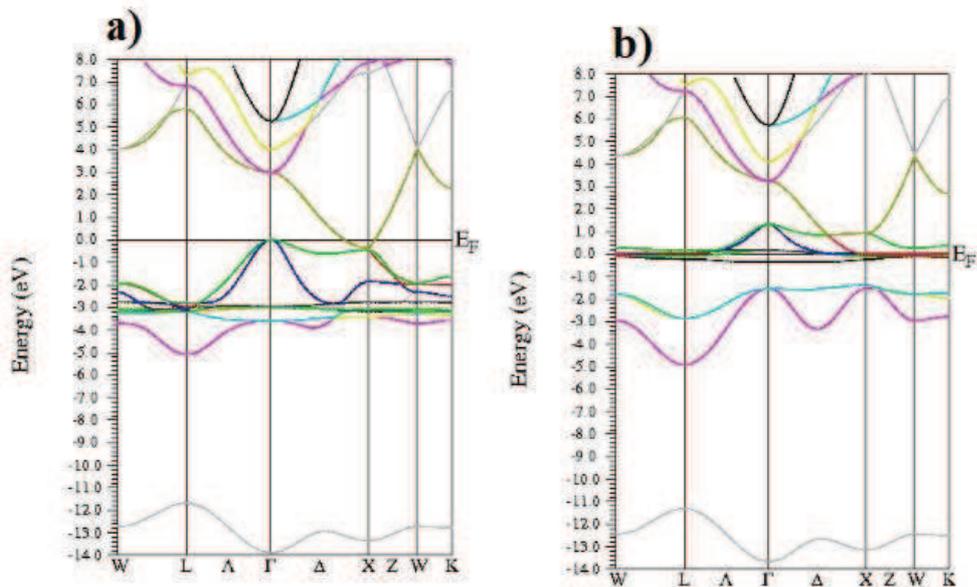


Figure III.9: Structure de bande électronique du FM-HoN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase NaCl.

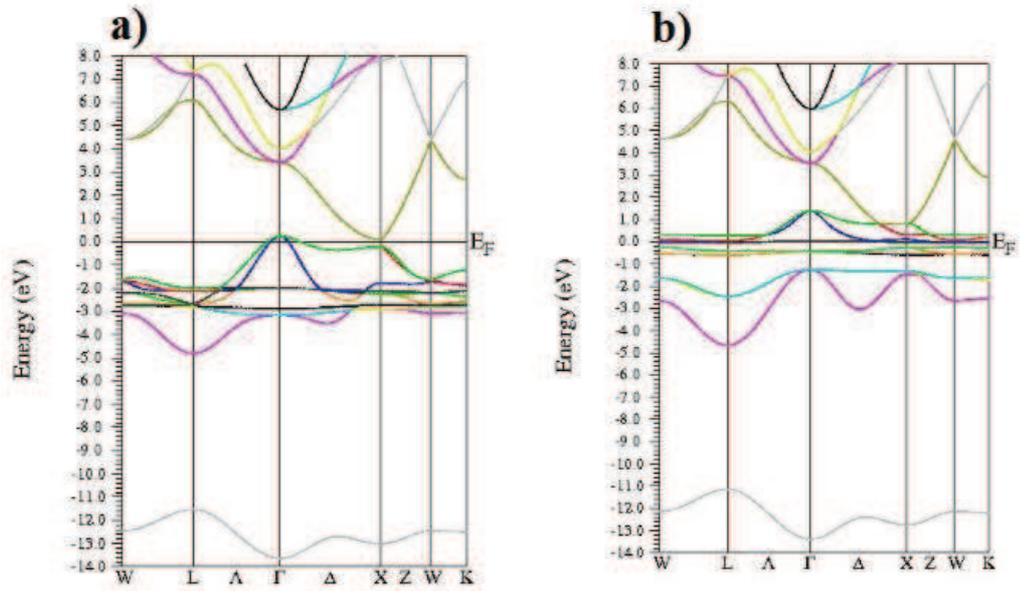


Figure III.10 : Structure de bande électronique du FM-ErN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase NaCl.

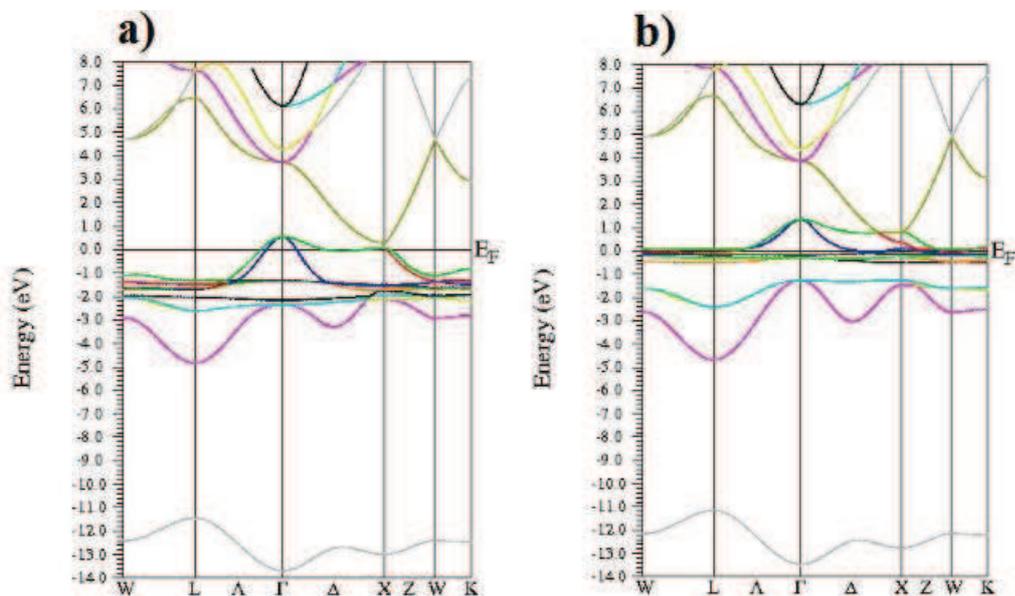


Figure III.11 : Structure de bande électronique du FM-TmN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase NaCl.

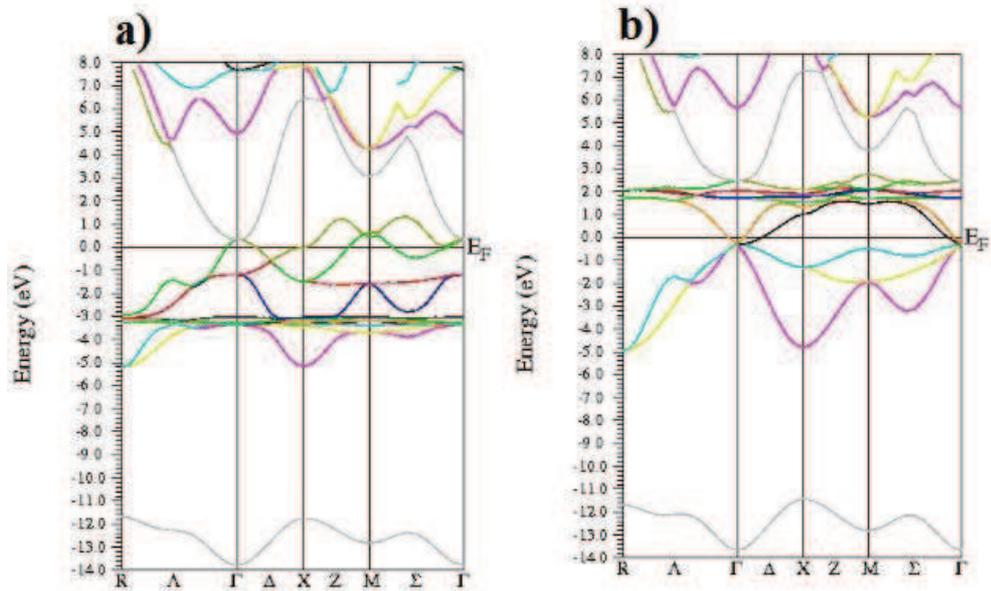


Figure III.12: Structure de bande électronique du FM-GdN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase CsCl.

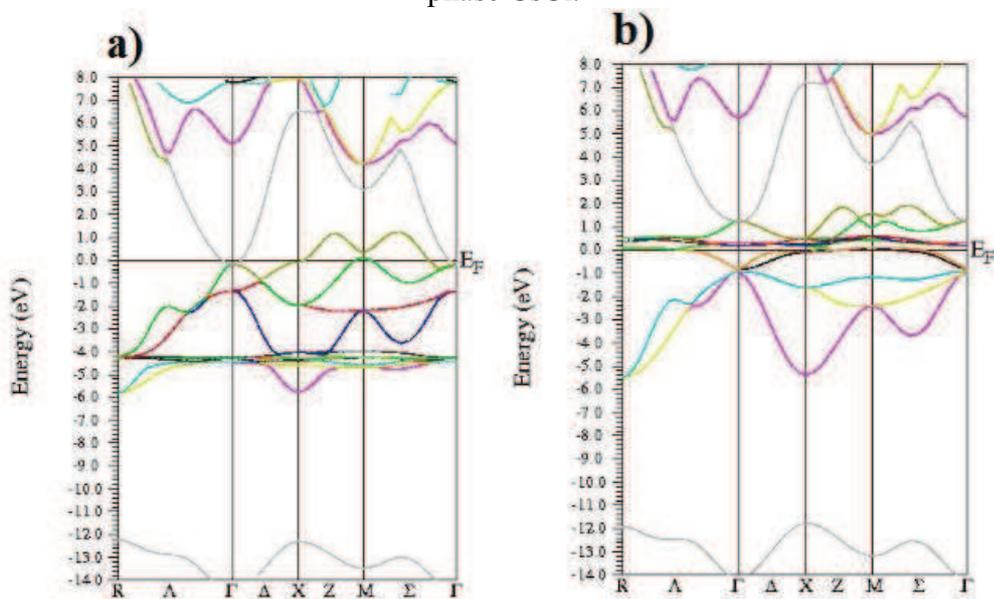


Figure III.13: Structure de bande électronique du FM-TbN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase CsCl.

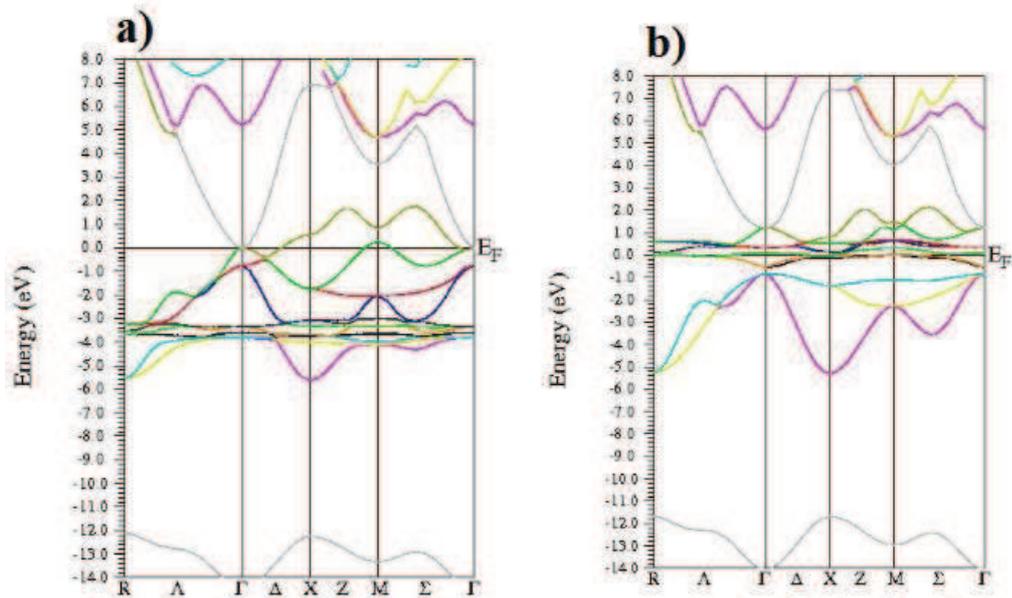


Figure III.14: Structure de bande électronique du FM-DyN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase CsCl.

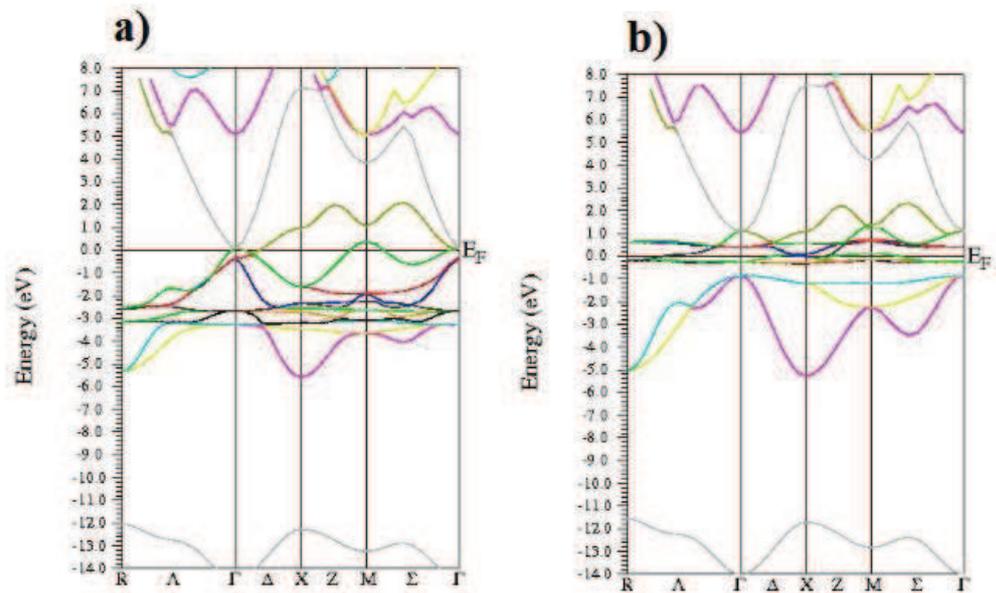


Figure III.15 : Structure de bande électronique du FM-HoN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase CsCl.

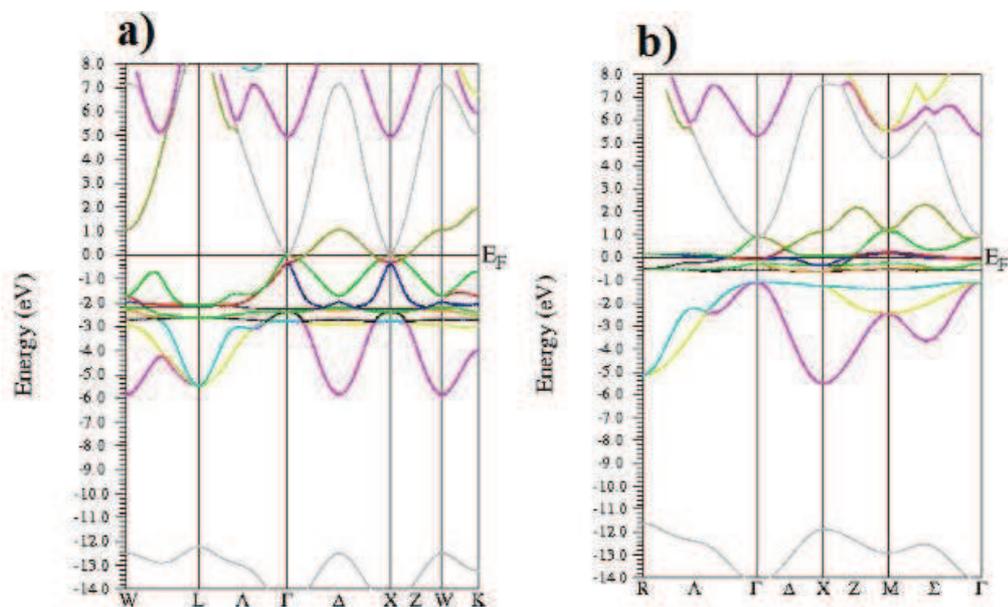


Figure III.16 : Structure de bande électronique du FM-ErN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase CsCl.

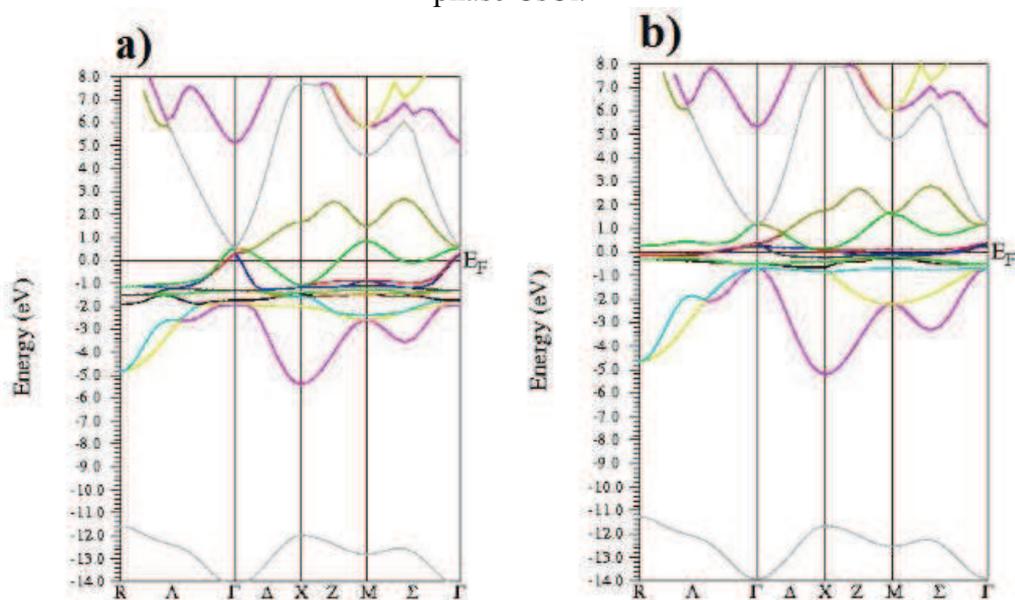


Figure III.17: Structure de bande électronique du FM-TmN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase CsCl.

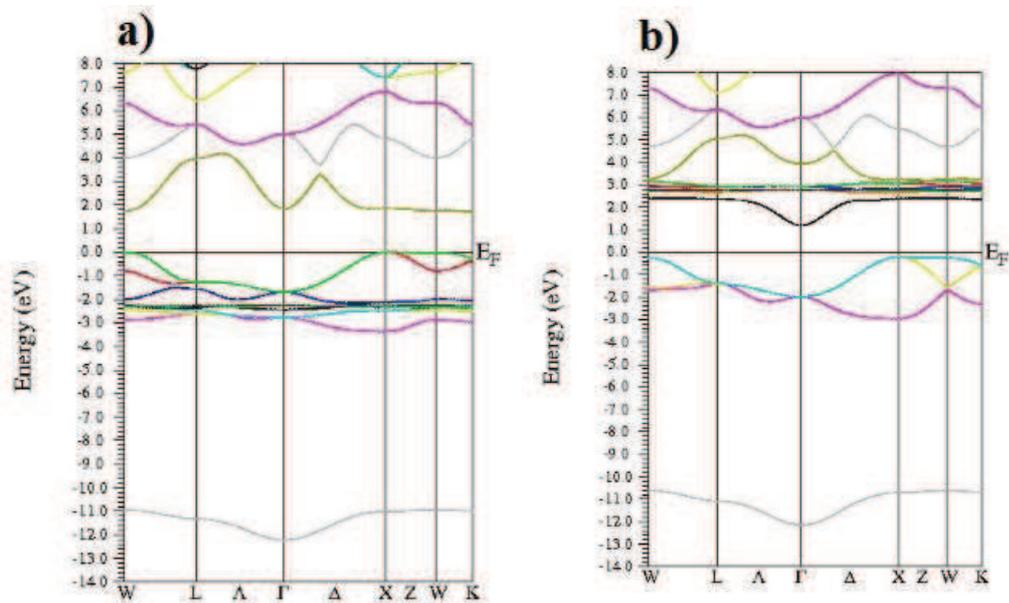


Figure III.18: Structure de bande électronique du FM-GdN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase ZnS.

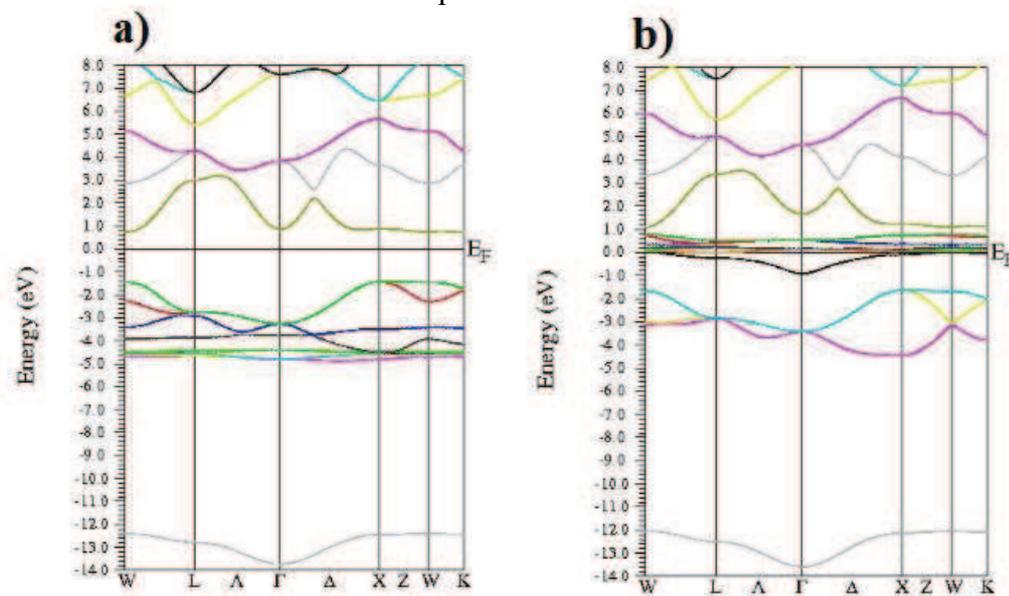


Figure III.19 : Structure de bande électronique du FM-TbN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase ZnS.

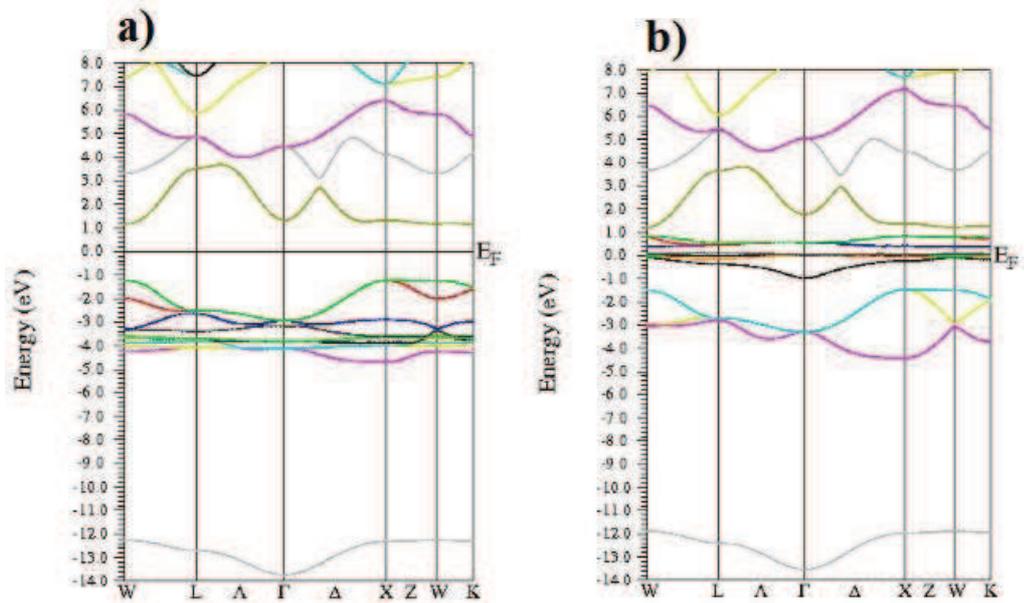


Figure III.20 : Structure de bande électronique du FM-DyN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase ZnS.

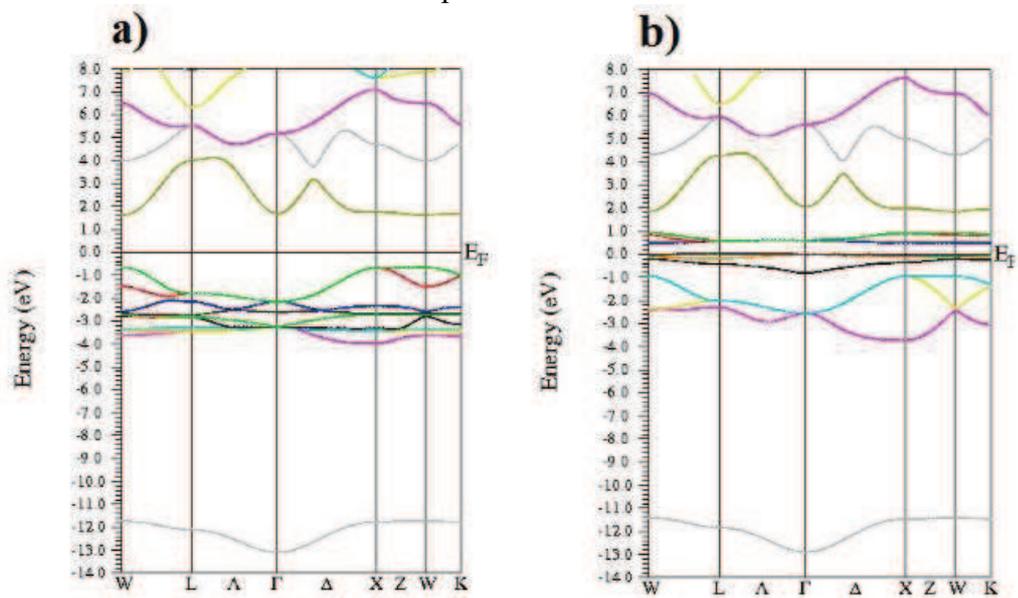


Figure III.21 : Structure de bande électronique du FM-HoN pour: **a)** spin up et **b)** spin down dans la phase ZnS.

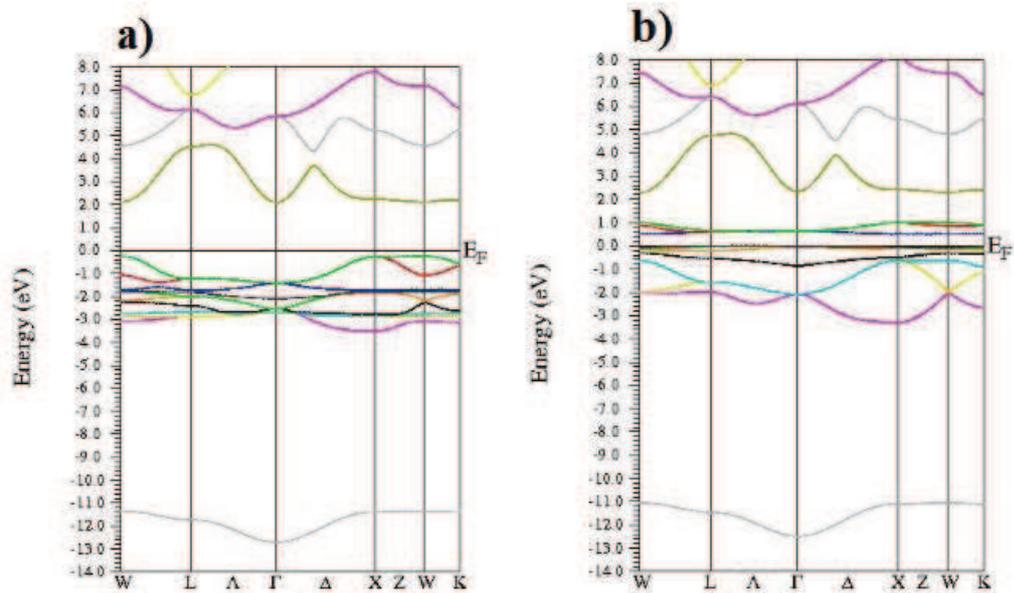


Figure III.22 : Structure de bande électronique du FM-ErN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase ZnS.

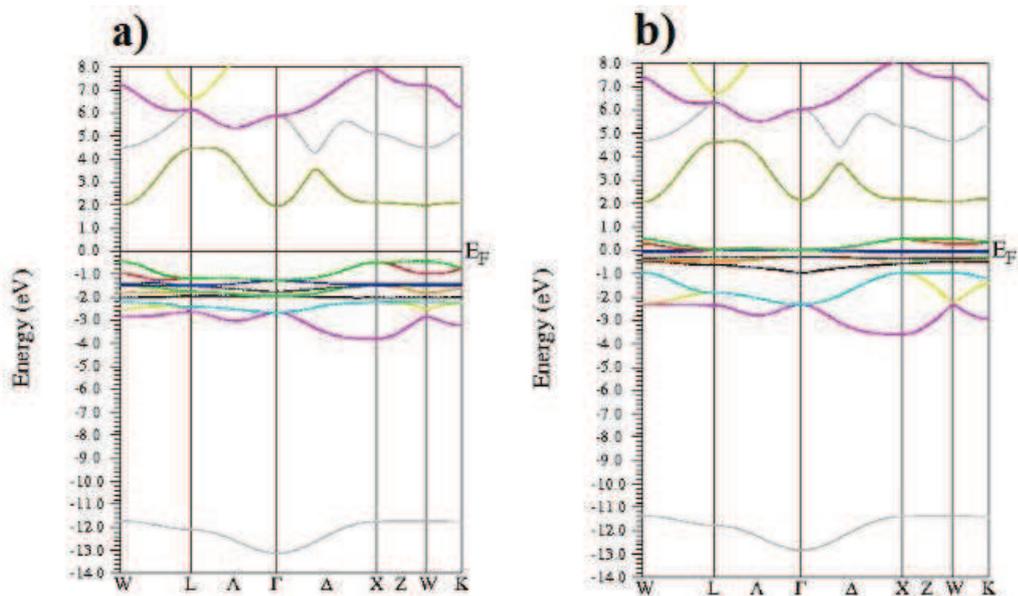
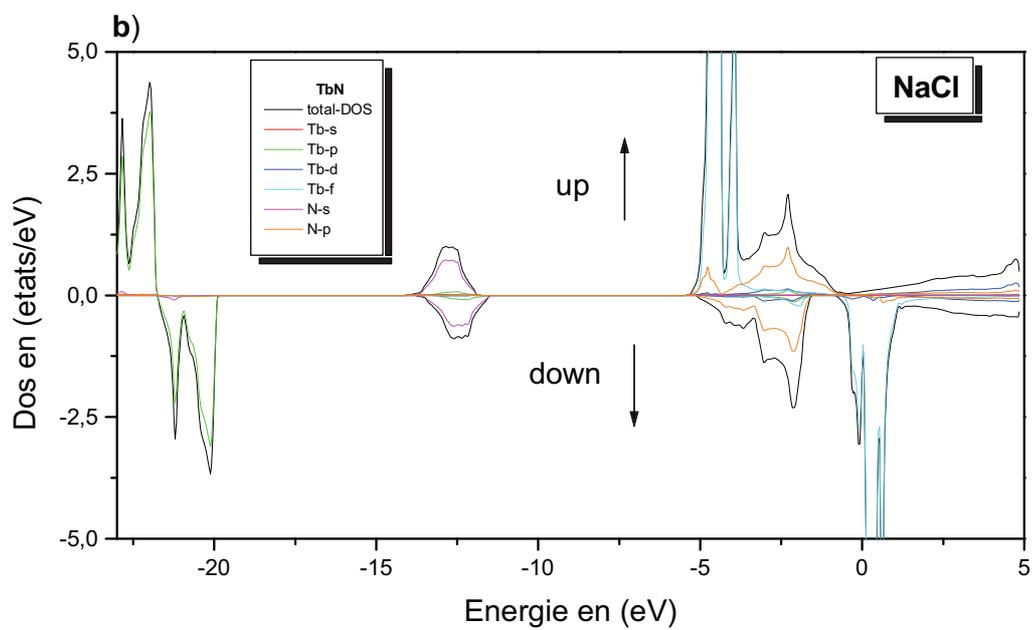
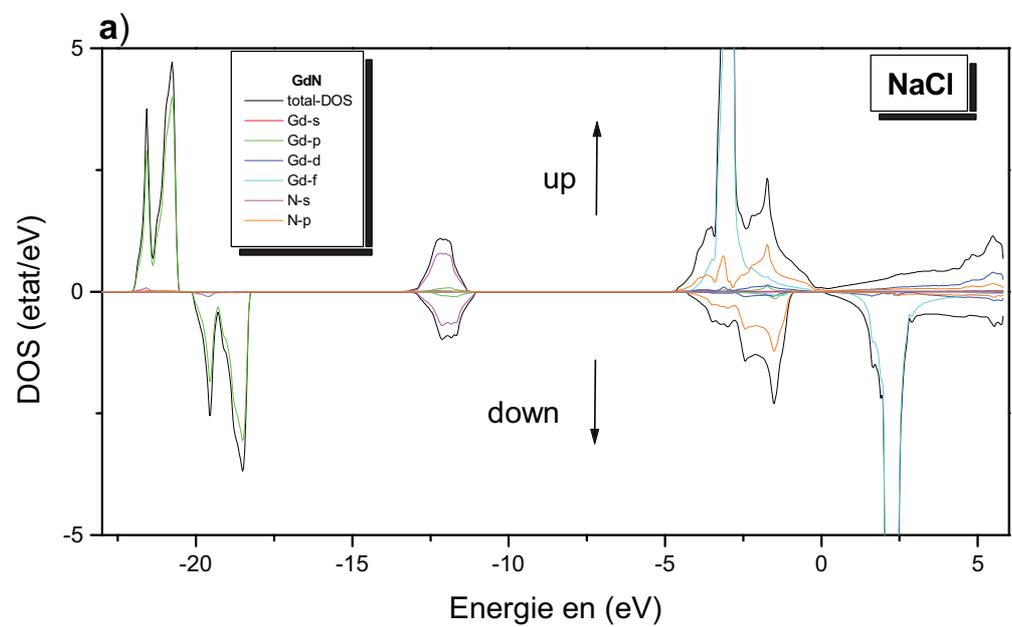
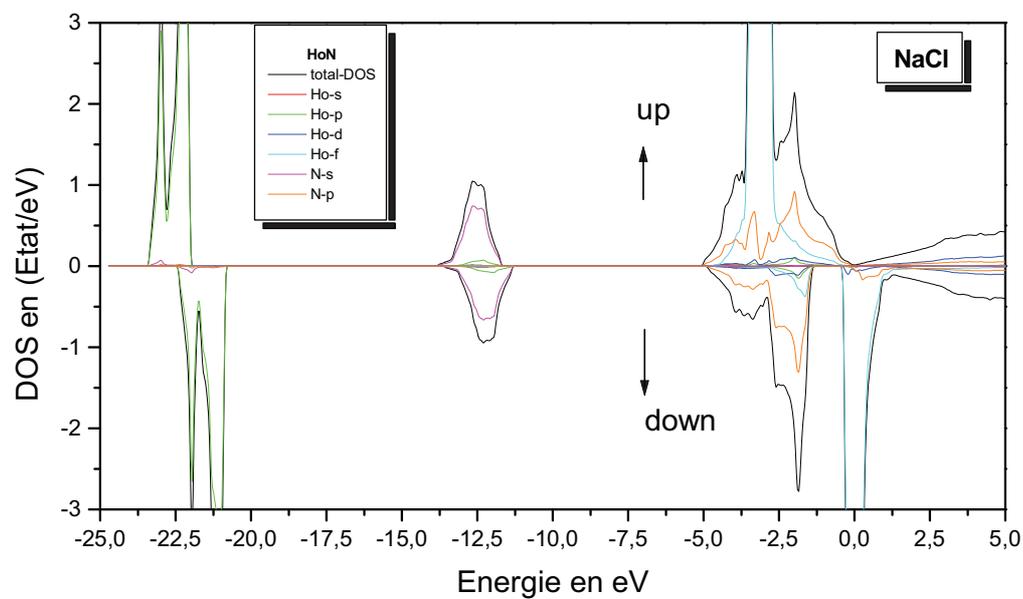
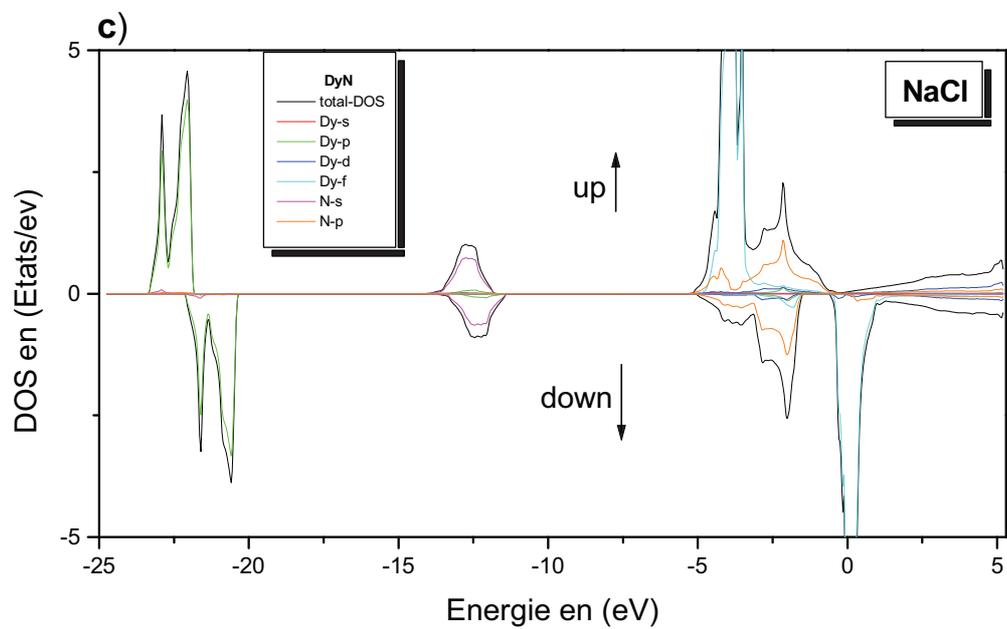


Figure III.23 : Structure de bande électronique du FM-TmN pour: a) spin up et b) spin down dans la phase ZnS.

Nous remarquons que les bandes de plus basse énergie est due à l'état N-s pour tous les composés. Les bandes situées au-dessus de cet état sont dues à l'état N-p qui s'hybride avec les états R-p et R-d (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm). L'état R-f est situé au-dessous du niveau de Fermi pour les spins majoritaires (spin up) et donc s'hybride avec les états N-p et R-d dans la bande de valence. Le R-f est situé au niveau de Fermi pour les spins minoritaires (spin down). En conséquence, les RNs sont des métaux dans les deux phases NaCl et CsCl, En bon accord avec d'autres calculs théoriques, mais se transforme en semi-conducteur (spin up) dans la phase ZnS. Nous avons observé que la largeur de la bande de valence supérieure diminue passant de CsCl en NaCl et terminée par ZnS. Nous pensons que cette bande mobile est la principale caractéristique d'avoir un caractère semi-conducteur dans la phase ZnS pour le spin up, Le gap est donc indirecte (Γ -X) dans toutes les structures. Pour le spin-down, RN sont métalliques dans la phase ZnS sauf pour le GdN qui est un semi-conducteur à gap indirect. Dans la bande de conduction ; il y a hybridation entre R-d et N-p pour le spin up (spin down pour le GdN).

Les figures III.24, III.25, III.26 montrent les densités d'état totales et partielles (DOS) des composés terres rares ferromagnétiques RN (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) dans les structures cubiques et confirmer l'analyse ci-dessus.





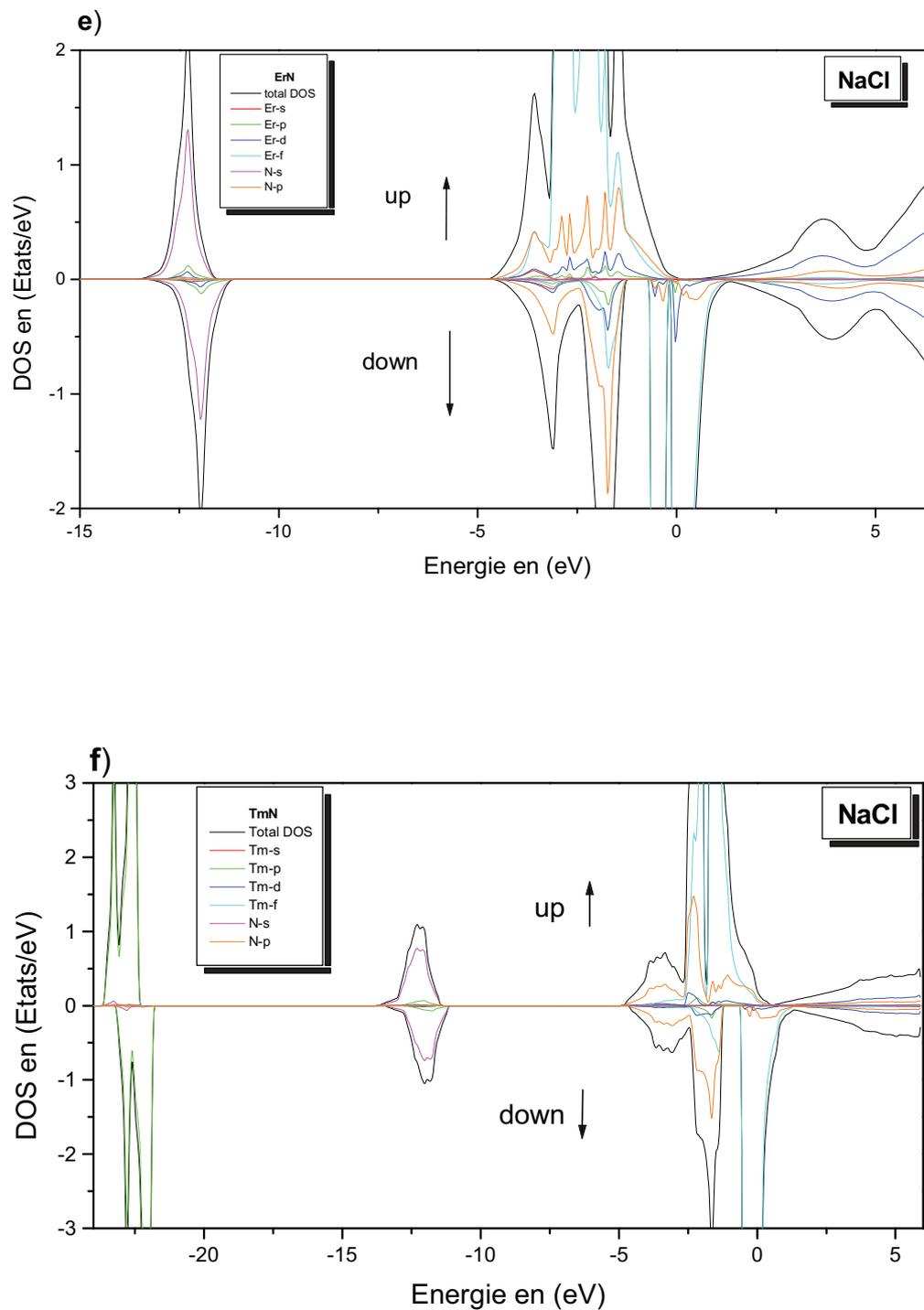
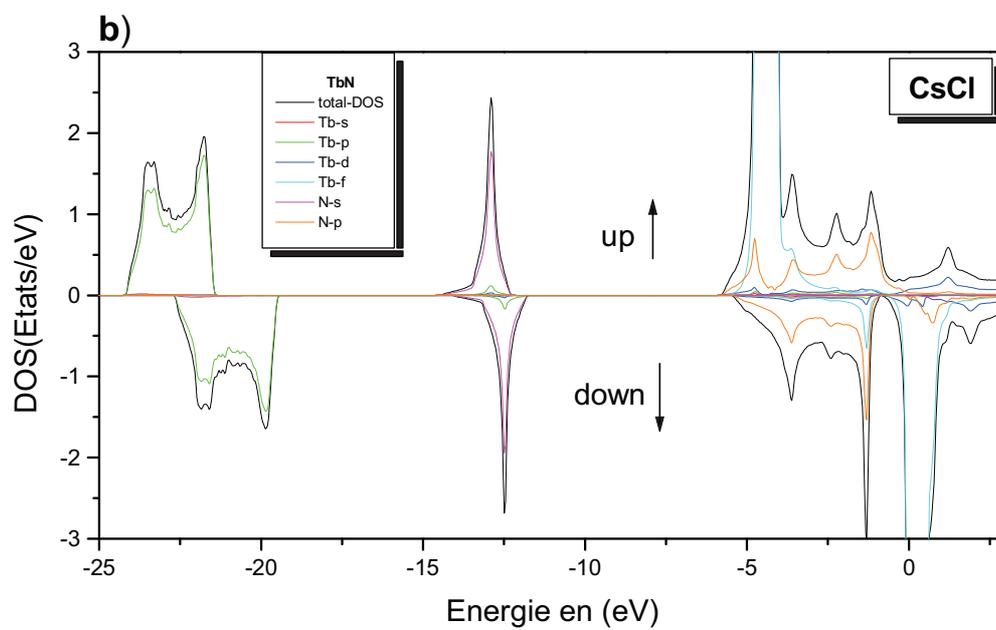
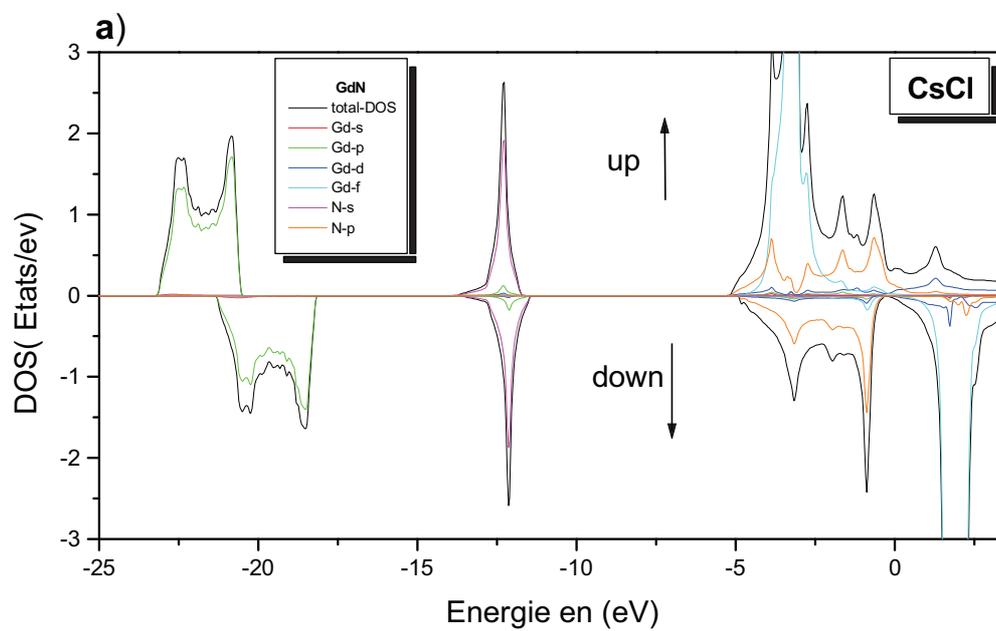
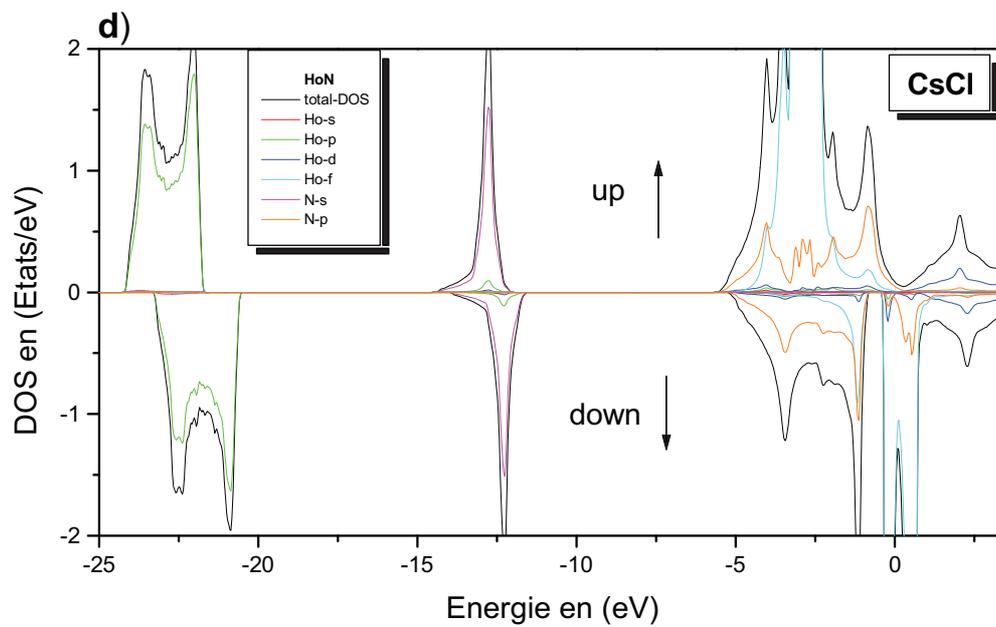
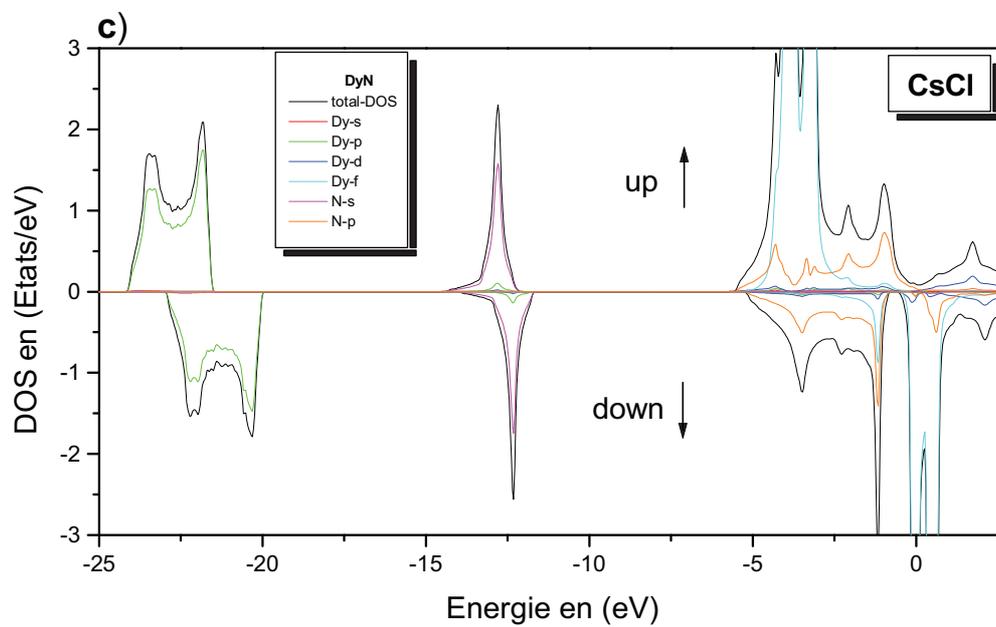


Figure III-24 : Densités d'états Totales et partielles du spin up et spin down pour a)-f): GdN-TmN dans la phase NaCl.





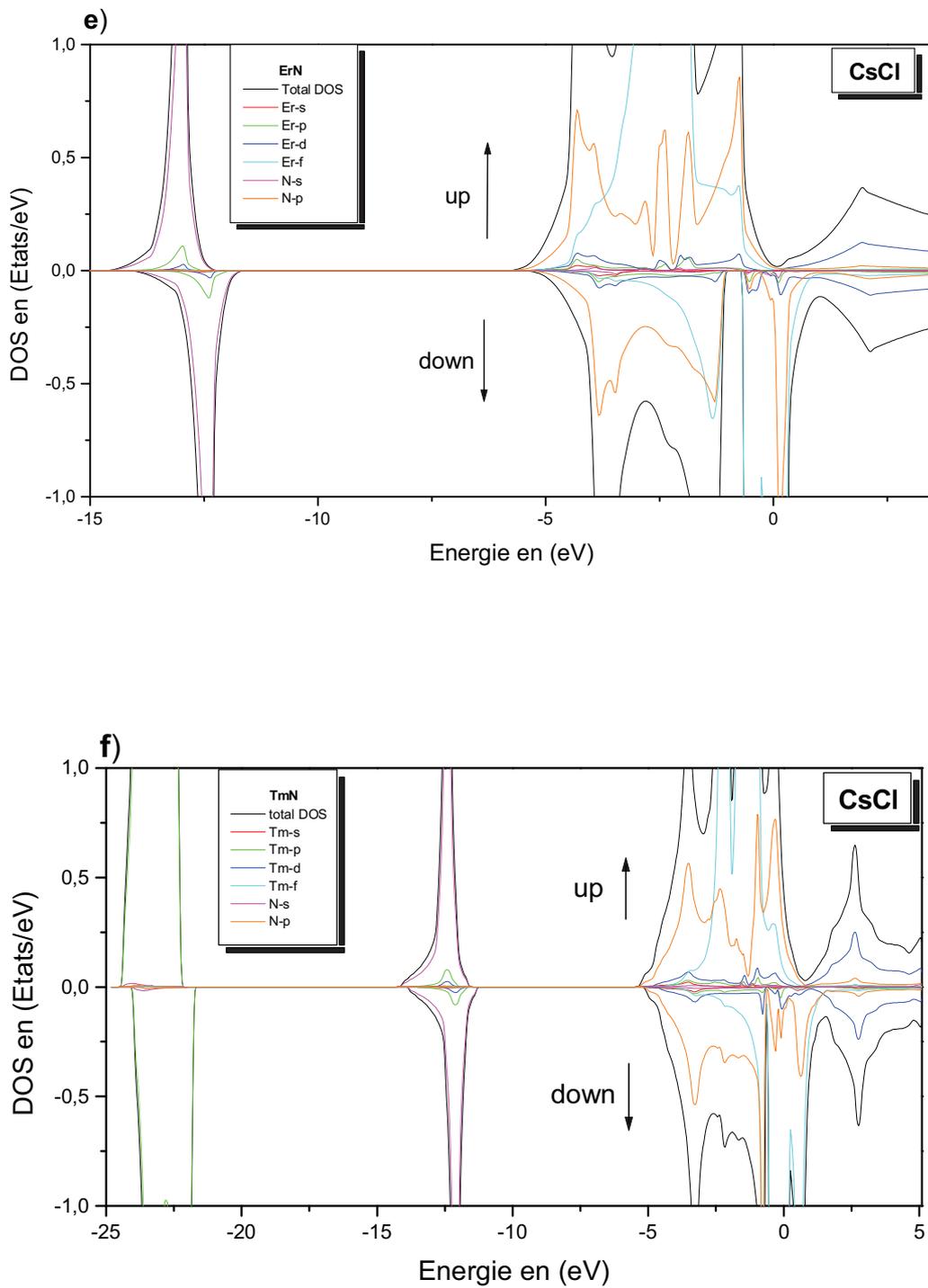
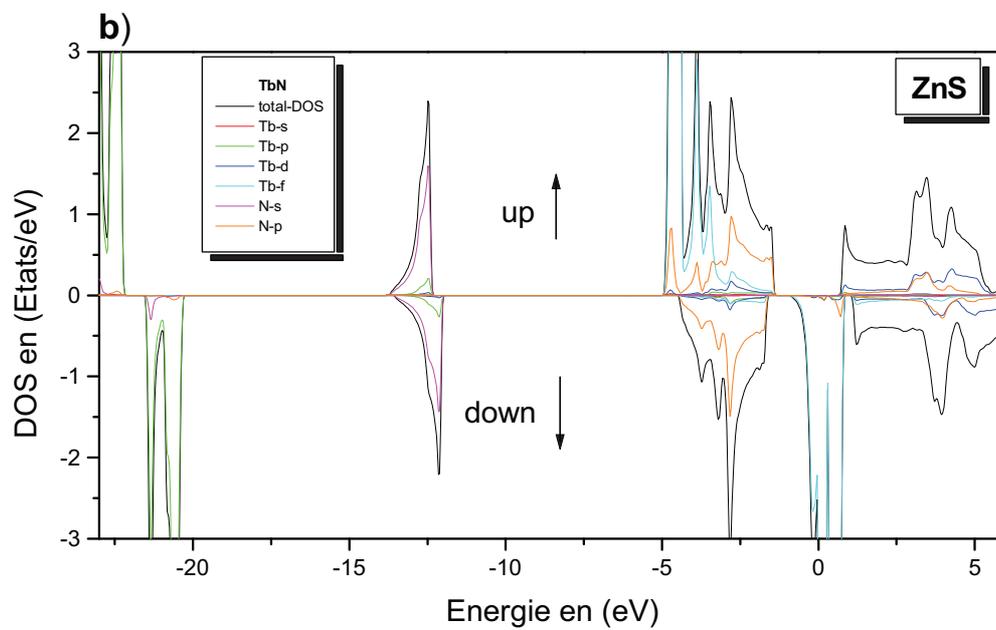
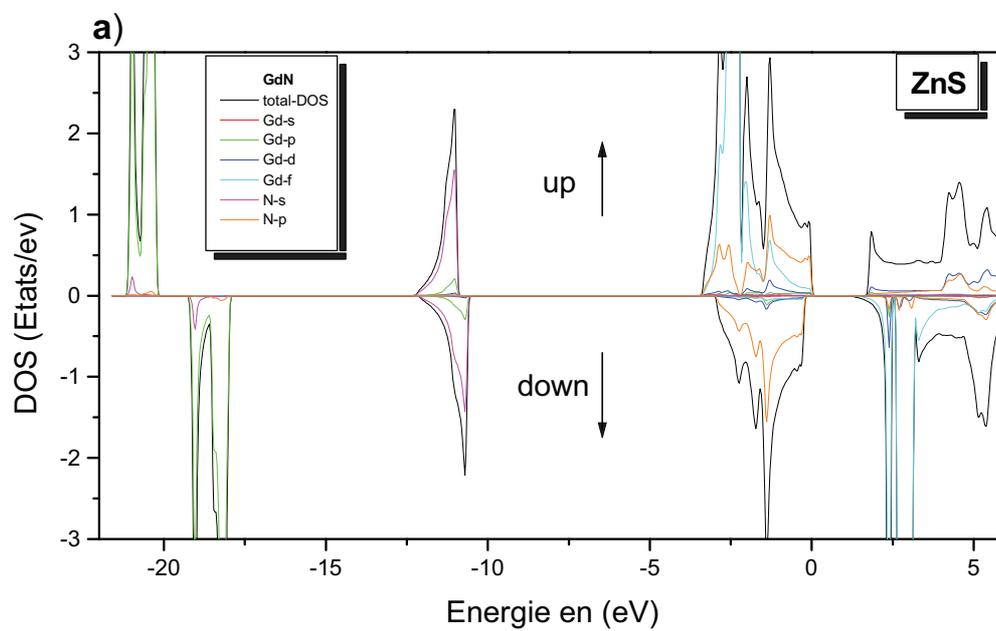
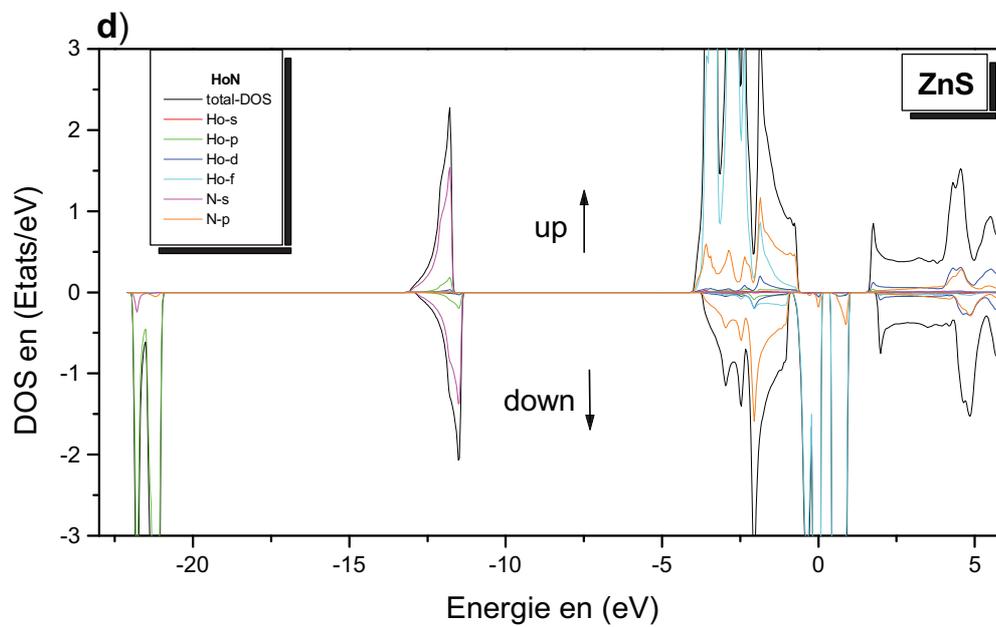
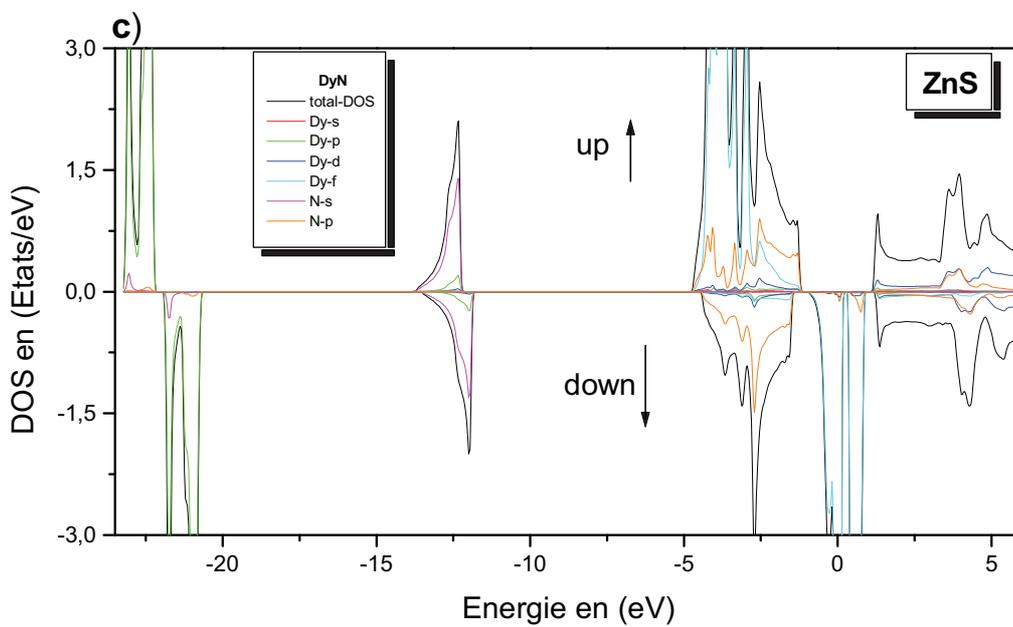


Figure III.25 : Densités d'états Totales et partielles du spin up et spin down pour **a)-f)**: GdN-TmN dans la phase CsCl.





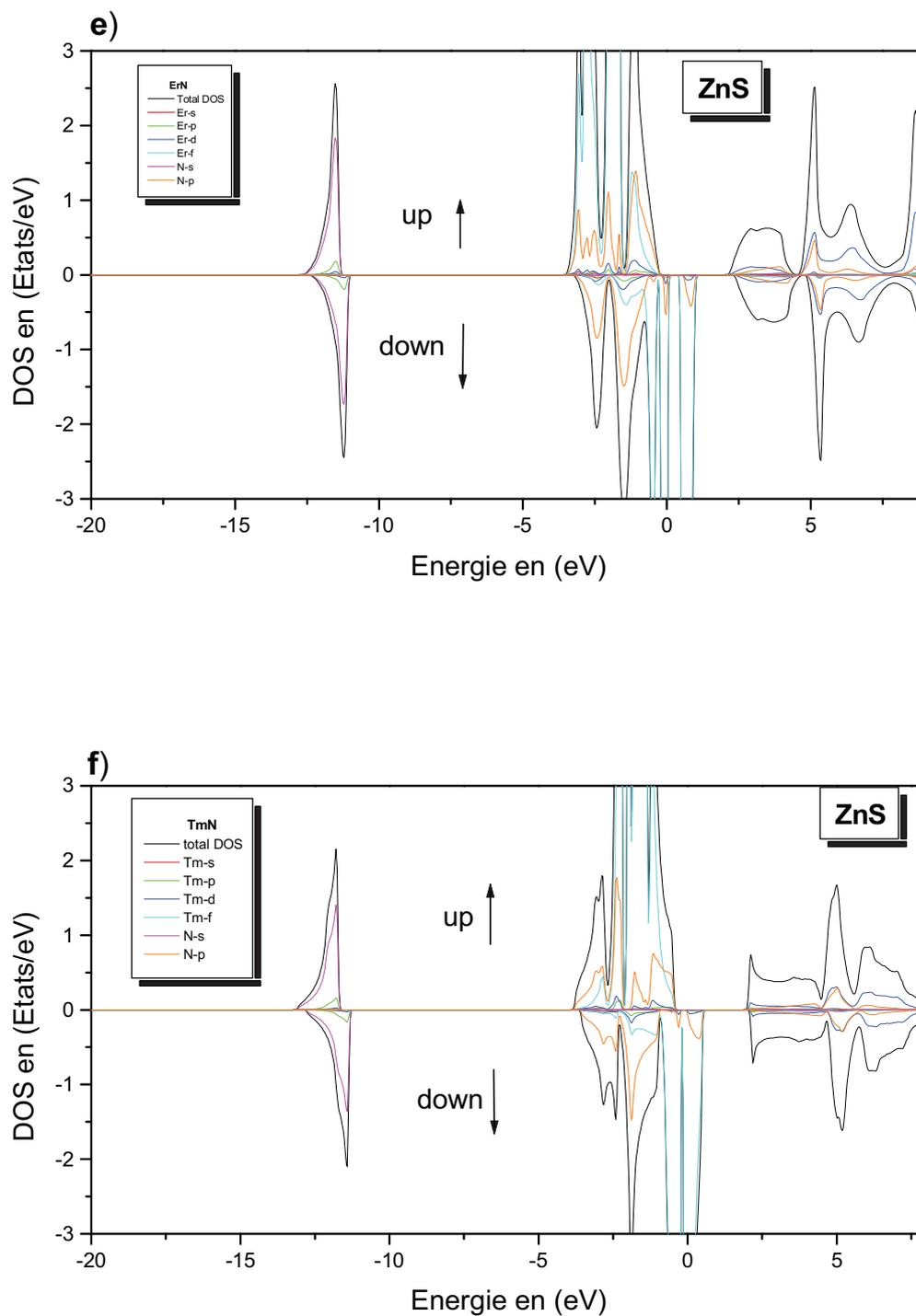


Figure III.26 : Densités d'états Totales et partielles du spin up et spin down pour **a)-f)**: GdN-TmN dans la phase ZnS.

References:

- [1]: F. Hulliger, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 4*, edited by Karl A. Gschneider, Jr. and LeRoy Eyring (North-Holland Physics Publishing, New York, (1979), pp. 153–236.
- [2]: S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger, *Science* 294, 1488 (2001).
- [3]: H. Ohno, *Science* 281, 951 _1998_; Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, H. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature (London)* 402, 709 (1999); H. Ohno, *Science* 291, 840 (2001).
- [4]: W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* 62, 13538 (2000).
- [5]: C.-G. Duan, R. F. Sabiryanov, J. Liu, W. N. Mei, P. A. Dowben, and J. R. Hardy, *Phys. Rev. Lett.* 94, 237201 (2005).
- [6]: Premlata Pandit , VipulSrivastava, M.Rajagopalan, SankarP.Sanyal, *Physica B* 405, 2245–2250 (2010).
- [7]: Jensen, J., Mackintosh, A. R., 1991. (Ed). *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*, Oxford Science Publications, Oxford.
- [8]: A. Svane and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 37, 9919 (1988).
- [9]: C. M. Aerts, P. Strange, M. Horne, W. M. Temmerman, Z. Szotek, and A. Svane, *Phys. Rev. B* 69, 045115 (2004).
- [10]: R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689 (1989).
- [11]: V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44, 943 _1991_; V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *ibid.* 43, 7570 (1991).
- [12]: P. Larson and Walter R. L. Lambrecht , *Phy. Rev B* 75, 045114 (2007).
- [13]: V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 767 (1997).
- [14]: Burke, K., Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).
- [15]: F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [16]: Vipul Srivastava , M.Rajagopalan , Sankar P.Sanyal , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 607–612 (2009)

[17]: Chun-gang Duan, R.F. Sabiryanov, Jianjun Liu, W.N. Mei, P.A. Dowben, J.R. Hardy Phys, Rev. Lett. 94 , 237201 (2005).

[18]: A.G. Petukhov, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, Phys. Rev. B 53, 4324 (1996).

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude de la stabilité magnétique, structurale et propriétés électroniques des terres rares à base d'azote RN tel que (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) dans les trois phases cubiques : deux phases connues NaCl et CsCl et une phase hypothétique ZnS. Ces composés sont caractérisés par leurs électrons localisés 4f de la terre rare. La terre rare apporte ainsi la forte anisotropie magnétocristalline grâce aux interactions entre le moment orbital et le champ cristallin d'où l'apparition des propriétés magnétiques très intéressantes. Pour calculer les différentes propriétés de ces composés, nous avons utilisé l'approximation SIC-PBE-sol + U implémentée dans le code WIEN2k. Dans ce contexte nous avons examiné la stabilité magnétique des six composés en se basant sur le fittage de l'équation d'état de Murnaghan, nous avons observé une stabilité ferromagnétique dans les trois phases cubiques pour tous les composés binaires. Le calcul du moment magnétique total, partiel et interstitiel pour ces binaires est en bon accord avec les travaux qui existent dans la littérature. Nous avons constaté que l'approximation SIC-PBE-sol + U a été réussie à prédire les moments magnétiques des trois phases étudiées pour les six composés RN (R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm). Avec la même procédure de calcul des propriétés magnétiques, nous avons déduit les propriétés structurales tel que le paramètre de maille, le module de compression et sa dérivé première par rapport à la pression. Afin de consolider nos résultats prédictifs de la phase ZnS, nous avons confirmé nos résultats dans la phase stable NaCl par comparaison avec d'autres calculs théoriques utilisant le régime LSDA + U. Nos résultats sont en bon accord avec les données disponibles pour la phase NaCl pour tous les composés étudiés, mais pour le composé ErN nos valeurs diffèrent de ceux de P. Pandit et al en (2010) obtenus par ASA-LDA pour la phase CsCl. Dans le cas de la structure ZnS, nous considérons que nos résultats sont des prédictions.

La connaissance des propriétés de l'état fondamental et de la nature des états électroniques dans la formation de bandes dans différentes phases nous permettent de comprendre le rôle des électrons *f*. Le calcul de la structure de bande et la densité d'état des terres rares à base d'azote (GdN, TbN, DyN, HoN, ErN et TmN) a été fait. Le caractère métallique est observé dans les deux phases NaCl et CsCl pour tous les composés, et ils sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques, mais se transforme en semi-conducteur (spin up) dans la phase ZnS. Nous avons observé que la largeur de la bande de valence supérieure diminue passant de CsCl en NaCl et terminée par ZnS. Nous pensons que cette bande mobile est la principale caractéristique d'avoir un caractère semi-conducteur dans la phase ZnS pour le spin up, Le gap est donc indirecte (Γ -X) dans toutes les structures. Pour le spin-down, les RNs sont

métalliques dans la phase ZnS sauf pour le GdN qui est un semi-conducteur à gap indirect. Dans la bande de conduction ; il y a hybridation entre R-d et N-p pour le spin up (spin up et spin down pour le GdN).

Ces résultats nous ont poussés d'utiliser plus tard d'autres calculs théoriques et expérimentaux pour confirmer nos résultats hypothétiques.

Annexes

Annexe A : Auto-interaction corrigée (SIC)

En 1934, Fermi et al. ont représenté la valeur moyenne de U_{e-e} en considérant uniquement la contribution de Hartree [1]

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

Dans la limite d'un seul électron avec $n(r) = |\Phi(r)|^2$ l'expression (I) ne s'annule pas : Par conséquent l'électron réagit avec lui-même, qui s'appelle problème d'auto-interaction. Au contraire la théorie de Hartree-Fock est l'auto-interaction libre ainsi que l'auto-interaction dans le terme Hartree est annulée exactement par le terme d'auto-interaction dans le terme d'échange de Fock

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{i,j \in occ} \int dr \int dr' \frac{\Phi_i^*(r)\Phi_j^*(r')\Phi_j(r)\Phi_i(r')}{|r - r'|} \quad (\text{II})$$

Avec Φ_i sont les fonctions d'onde d'un seul électron, On considère une autre fois la limite d'un électron. E_x devient

$$E_x = -\frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\Phi^*(r)\Phi(r)\Phi^*(r')\Phi(r')}{|r - r'|} = -U[n] \quad (\text{III})$$

A cause de la formulation exacte du E_x , l'auto-interaction va s'annuler. Cependant, pour une fonctionnelle de KS telle que la LDA ou la GGA, l'auto-interaction survenant dans le terme de Hartree n'est que partiellement annulée par le potentiel d'échange qui dépend de la densité. Pour les systèmes réels, les états localisés tels que les états d ou f sont particulièrement sensibles au problème de l'auto-interaction.

Fermi et al [1] ont proposé un système simple pour supprimer l'effet d'erreur nommé :

$$U_{e-e}[n] = U[n] - NU\left[\frac{n}{N}\right] \quad (\text{IV})$$

Avec N est le nombre des électrons dans le système. $\frac{n}{N}$ est la densité d'un électron élémentaire. L'auto-interaction est donc supprimée pour tous les N électrons du système. D'après l'esprit de Fermi, Perdew et al [2,3] ont développé l'idée d'un système satisfaisant à l'équation exacte pour annuler le problème d'auto-interaction

$$\forall i \in occ, E_H[|\Phi_i|^2] + E_{xc}[|\Phi_i|^2] = 0 \quad (V)$$

Comme le terme d'échange annule celui du Fermi, on obtient deux relations

$$\forall i \in occ \left\{ \begin{array}{l} E_H[|\Phi_i|^2] + E_x[|\Phi_i|^2] = 0 \\ E_c[|\Phi_i|^2] = 0 \end{array} \right. \quad (VI)$$

Compte tenu de l'échange approximatif et la corrélation fonctionnelle E_{xc} , la fonctionnelle d'auto-interaction corrigée (SIC) s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{SIC}[n] = E_{xc}^{app}[n] - \sum_{i \in occ} \{ E_{xc}^{app}[|\Phi_i|^2] + E_H^{app}[|\Phi_i|^2] \} \quad (VII)$$

Afin d'obtenir un système pratique, on applique la même procédure que celle de l'équation originale de KS. On obtient une équation avec un potentiel SIC dépend de l'orbitale (correspond au potentiel du KS).

$$v_{SIC}^i(r) = v_{ext}(r) + v_H[n](r) - v_H[n^i](r) + v_{ext}[n](r) - v_{ext}[n^i](r) \quad (VIII)$$

Avec $n^i = |\Phi_i|^2$

Il y a deux avantages principaux du potentiel SIC : Premièrement ; il corrige le problème d'auto-interaction. Deuxièmement ; la dépendance d'orbital du potentiel SIC introduit la forte non-analycité qui ne se trouve pas dans la LDA ou la GGA.

Références:

- [1]: E. Fermi and E. Amaldi, Accad. Ital. Rome 6, 117 (1934).
- [2]: J. Perdew, Chemical Physics Letters 64, 127 (1979).
- [3]: J. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

Annexe B : L'approche DFT+U

Une autre approche qui s'appelle l'approximation DFT+U peut réduire les inexactitudes, elle s'écrit LDA+U ou GGA+U selon la densité fonctionnelle utilisée. La modification +U améliore l'auto-interaction en utilisant des paramètres qui dépendent du système (pour les solides, les paramètres dépendent aussi à la pression, au volume molaire, et à la phase, Dans le cas des molécules, ils dépendent à la géométrie). Cette méthode est approximative et elle est utilisée dans une variété de façons inéquivalentes par différents chercheurs, mais les différentes versions tentent d'appliquer les mêmes corrections physiques en ajoutant un terme de Hubbard [1] à l'énergie DFT. Ce terme a pour forme :

$$E^{DFT+U} - E^{DFT} = \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} Tr(\rho^{\sigma} - \rho^{\sigma} \rho^{\sigma}) \quad (I)$$

Avec $U-J$ (parfois appelé U) est une constante empirique et ρ^{σ} est la matrice de densité d'un seul électron du métal qui possède les états d ou f du spin σ .

L'inconvénient majeur de l'hamiltonien de Hubbard vient de la taille des matrices hamiltoniennes [2] qui sont engendrées au vu du grand nombre de configurations qu'il traite. Il est donc nécessaire dans certains cas de faire des approximations, en négligeant par exemple certaines configurations hautes en énergie, cela nécessite donc encore une fois une bonne connaissance de la structure électronique du système. Dans ces cas, nous parlons de l'hamiltonien de Hubbard tronqué, puisque l'espace modèle a été restreint aux configurations les plus importantes du système.

Références :

[1] : J. Hubbard, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 266, 238 (1963).

[2] : Roland Bastardis, *Dérivations et extractions du modèles hamiltonien pour l'étude de composés à propriétés électroniques remarquables*, thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2007).

PUBLICATIONS

Structural, Magnetic and Electronic Properties of ErN in Three Structural Phases: First Principal Calculations

S. DERGAL, A. E. MERAD*, and B. N. BRAHMI

Received 19 January 2013; Published online 16 March 2013

© The author(s) 2013. Published with open access at www.uscip.org

Abstract

Structural, magnetic and electronic properties of the Erbium nitride (ErN) compound were studied by first-principles FP-LAPW calculations within SIC-PBE-sol+ U (the generalized gradient approximation GGA of PBE developed for solids with the self-interaction corrected (SIC) and addition of Hubbard U corrections). Three possible potential structures were considered: known phases, NaCl and CsCl, and an unknown phase, ZnS. Our results show that ErN is a ferromagnet (FM) in all studied phases. Our calculations of electronic properties showed for both NaCl and CsCl phases a metal behavior for spin up and spin down, and for ZnS phase, a semiconductor (metal) behavior for spin up (spin down) (2.1eV) respectively. To our knowledge, there is no data for comparison in ZnS structure; therefore we consider our results as predictions.

Keywords: Structural properties; Magnetic properties; Electronic properties; ErN compound; SIC-PBE-sol+ U approximation

1. Introduction

The majority of the rare-earth mononitrides have a strong magnetic and electrical character due to the presence of the f -electron (Pandit et al., 2010), which makes them very interesting in the spintronic devices, actually in expansion resort. However the magnetic properties are determined by the occupancy of the highly localized $4f$ -states (Jensen and Mackintosh, 1991). These properties are studied experimentally and theoretically. From density functional theory (DFT), the local spin density approximation (LSDA) is firstly used first (Jensen and Mackintosh, 1991; Kohn and Vashishta, 1982). Ab initio calculations made, until now, that these rare earth nitrides can be metallic, semi metallic, insulating or half metallic character (Srivastava et al, 2009). One of these compounds is Erbium nitride (ErN). It is studied theoretically by (Pandit et al., 2010) in the NaCl and CsCl phases using the Tight-Binding linear-muffin-tin-orbital (TB-LMTO) method within the LSDA approximation. They found that ErN has a metallic behavior for both NaCl and CsCl phases;

*Corresponding e-mail: aemerad@gmail.com; k_merad@mail.univ-tlemcen.dz

Physique de l'Etat Solide, Laboratoire de Physique Théorique, Université de Tlemcen, BP 119, 13000, Tlemcen, Algeria

also they determined the magnetic stability and the structural phase transition from NaCl to CsCl to be about 146.1GPa.

The conducting nature of ErN was found different with respect to the type of used approximation. In fact, in the NaCl phase, the ErN was found to have a half metallic character using the LDA+ U (addition of the Hubbard potential) approximation (Duan et al., 2007) and to have a metallic character using both the LDA (Pandit et al., 2010) and the SIC-LDA (with self-interaction correction) approximations (Jensen and Mackintosh, 1991). In the CsCl phase, it was found to be metallic using the LDA (Pandit et al., 2010), but no information about the LDA+ U results is found to our knowledge. Therefore, it is not clear how the electronic nature of the ErN changes from ambient pressure phase to high pressure phases. This is due principally to the unfilled $4f(\text{Er})$ - $p(\text{N})$ hybridization which is difficult to treat and is sensitive to the uses of any approximation. To tackle this problem and to give a more complementary comparative study we use in this work the SIC-PBE-sol+ U scheme (PBE-sol version of the generalized gradient approximation (GGA) with the self-interaction corrected (SIC) and addition of Hubbard correlation term U describing on-site electron-electron repulsion) and generalize the study to three principle phases NaCl, CsCl and ZnS. This latter phase is, to our knowledge, not studied for this compound. Our interest then is to give more information about this phase for the ErN material. In order to show more accurate descriptions of the unfilled $4f$ shell and its hybridization with the p -N states, we consider in our calculations the Hubbard- U term. We have calculated therefore the structural, electronic and magnetic properties of the three cubic phases NaCl, CsCl and ZnS of ErN.

The present article has been organized as follows: A brief description of the methodology used to compute parameters has been given in the next section, followed in Section 3 by discussion on the calculated results, on a variety of interesting physical properties. The paper is concluded in Section 4.

2. Details of Calculation

All calculations were performed using WIEN2k code which implements the full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method. For the exchange-correlation functional, we have employed the generalized gradient approximation GGA of the version of PBE-sol with the self-interaction corrected (SIC) and addition of Hubbard correlation term U describing on-site electron-electron repulsion. This later is associated with the $4f$ narrow bands and we have performed the spin polarized calculation in order to study the magnetic phase. Compared to other GGA versions (PBE, WC, ...) of the exact exchange potentials V_{xc} , the PBE-sol one, that is implemented in the wien2k code in 2008, is constructed to be more accurate for solids (Burke, 2008). To calculate the total energy, the factor $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$ is chosen to be 7 for all compounds on their different structures, where R_{MT} is a minimum MT radius and K_{max} is a maximum reciprocal lattice vector. We have used a Hubbard $U = 9.832$ eV (Larson et al., 2007) and an exchange $J = 1.285$ eV (Larson et al., 2007) for ErN compound.

3. Results and Discussion

3.1 Magnetic stability and structural properties

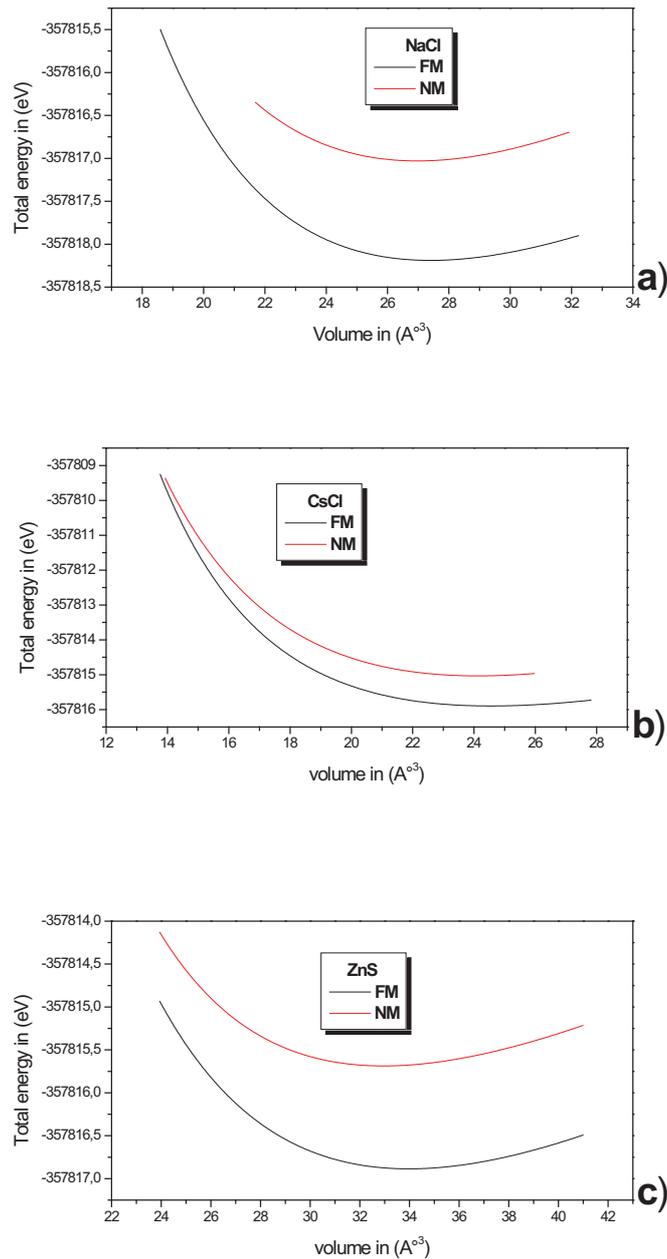


Fig 1. Variation of the total energy with the volume in ferromagnetic (FM) and non-magnetic (NM) states of a) NaCl; b) CsCl; c) ZnS respectively

The magnetic stability and structural properties of the ErN material for three structural phases NaCl, CsCl and ZnS are described in this section. We have checked the magnetic stability by studying the nonmagnetic (NM) and ferromagnetic (FM) phases through the fit to the Murnaghan's equation of state (EOS) of the total energy versus volume (Birch, 1978). Fig. 1 shows the obtained total energies versus volume obtained by performing spin-polarized and non-spin-polarized calculations. For all these three phases, we have found that the ErN is stable in the ferromagnetic phase.

The variation of the total energy with the relative volume for all possible candidate phases in the FM state is shown in Fig. 2.

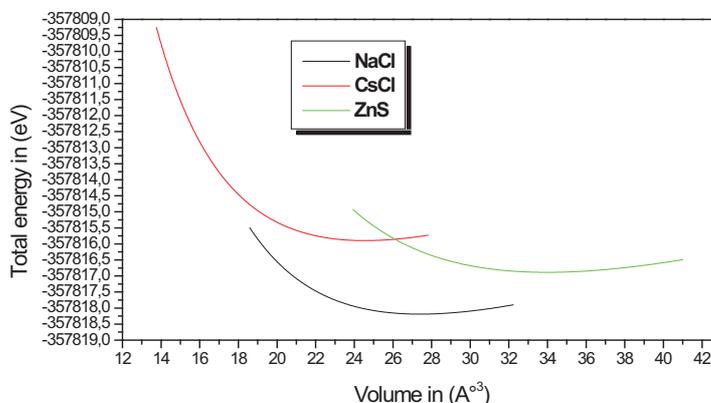


Fig 2. Variation of total energy of FM-ErN in different structures (NaCl, CsCl and ZnS)

It is found that the NaCl phase is most stable at zero pressure. In the other hand, the ground state properties such as equilibrium lattice parameters and, bulk modulus obtained by minimizing the crystal total energy calculated for different values of volume fitted to the EOS.

Table 1 summarized the values of equilibrium lattice parameters, bulk modulus B and magnetic moment μ for the studied phases (NaCl, CsCl and ZnS).

In order to consolidate our predictive results of the ZnS phase, we have confirmed our results in the stable NaCl phase by comparison with other theoretical calculations using LSDA+U scheme for other compounds, HoN and TmN. The choice of these compounds is justified by the fact that Ho, Er and Tm are neighbor lanthanides in the periodic table of elements. The lattice parameter and the bulk modulus are respectively for HoN compound: $a=4.98 \text{ \AA}$ and $B=170 \text{ GPa}$ (Larson et al., 2007) and for TmN compound: $a=4.90 \text{ \AA}$ and $B=190 \text{ GPa}$ (Larson et al., 2007). Our results are in good agreement with the available data for the NaCl phase, but differ from those of (Pandit et al., 2010) for the CsCl phase obtained by ASA-LDA. In the case of the ZnS structure, we consider our results as predictions.

Table 1 Equilibrium lattice constants a_0 together with total $\mu(\text{tot})$, partial atomic-site resolved $\mu(\text{Er})$, $\mu(\text{N})$ and interstitial $\mu(\text{int})$ magnetic moments as well as Bulk modulus B (in GPa) for NaCl, CsCl and ZnS crystal structures

Phase		$a_0, \text{\AA}$	B, GPa	$\mu(\text{tot}), \mu_B$	$\mu(\text{Er}), \mu_B$	$\mu(\text{N}), \mu_B$	$\mu(\text{int}), \mu_B$
NaCl	Present work	4.7857	144.07	2.94336	2.79294	0.14431	0.006
	Other works	4.79 ^{a,b}	220 ^a	2.93 ^d	2.71 ^d	0.20 ^d	-
		4.83 ^{EXP,b}	216 ^b	2.79 ^b	2.67 ^b	0.12 ^b	-
		4.64 ^b	160 ^c	-	-	-	-
	5.00 ^c	-	-	-	-	-	
CsCl	Present work	2.9062	151.73	2.99518	2.61947	0.33145	0.04426
	Other works	2.55 ^b	767 ^b	2.69 ^b	2.41 ^b	0.29 ^b	-
ZnS	Present work	5.1412	116.6514	3.00881	2.84433	0.11932	0.045
	Other works	-	-	-	-	-	-

a:(Duan et al., 2007), experimental data :exp : (Hulliger et al., 1979), b:(Pandit et al.,2010), c : (Larson et al., 2007), d: (Aerts et al., 2004)

Using the SIC-PBE-sol+ U scheme, the total and partial magnetic moments were calculated and are listed in table 1. They show a good agreement with other calculations (Pandit et al., 2010; Aerts et al., 2004). It is clear that this method of calculation has been very successful in predicting the magnetic moments for the three phases studied.

3.2 Electronic properties

The knowledge of the ground state properties and the nature of the electronic states in the band formation at various phases allow us to understand the role of f -electrons. These last f -states can be revealed by the electron dispersion curves along the high-symmetry directions in the Brillouin zone. For that, the spin-polarized electronic structure calculation based on SIC-PBE-sol+ U for ErN in three type structures is performed. Figs. 3 and 4 show the band structure for both spin up and spin down. The Fermi level is set to zero energy.

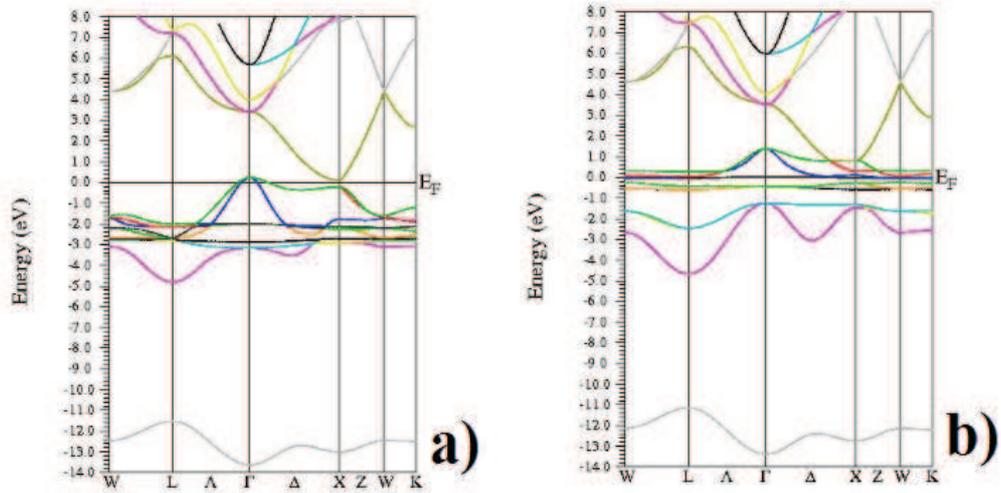


Fig 3. Electronic band structure of FM-ErN for a) spin up; b) spin down in NaCl phase

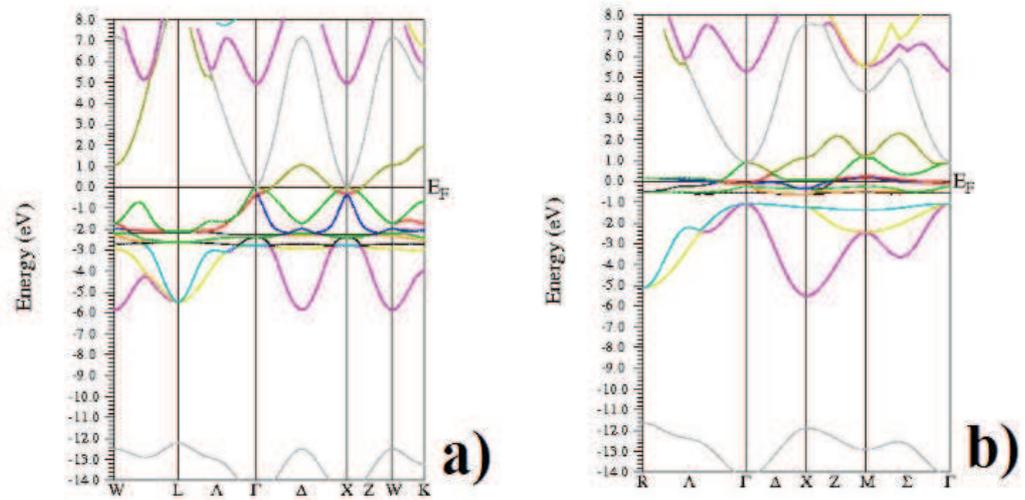


Fig 4. Electronic band structure of FM-ErN for a) spin up; b) spin down in CsCl phase

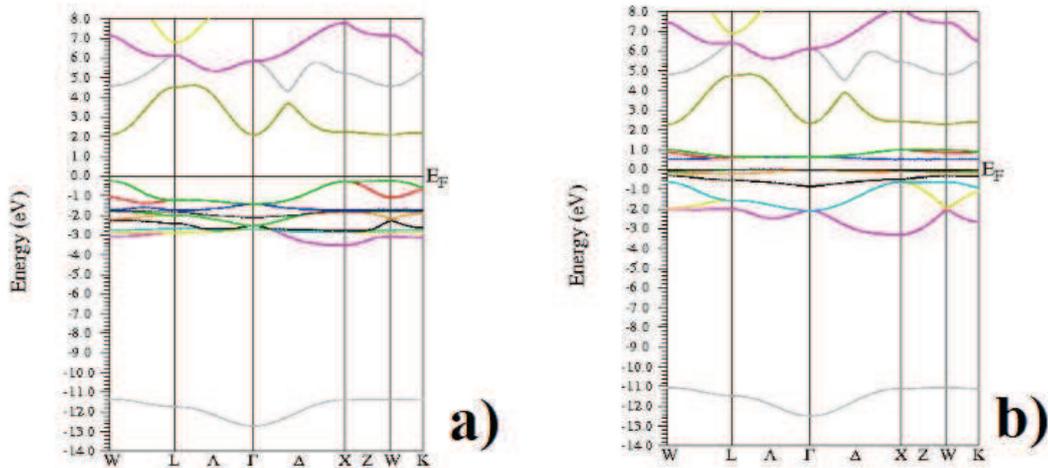


Fig 4. Electronic band structure of FM-ErN for a) spin up; b) spin down in ZnS phase

It is seen that the lowest energy bands are due to the N-s like state. It is shifted upward in energy going from NaCl to ZnS. The bands lying above this state are due to the N-p like state which hybridizes with Er-p and Er-d like states. The Er-f like state is located below the Fermi level for spin up and therefore it hybridized with the N-p and the Er-d like states in the valence band. The Er-f is located at the Fermi level for spin down. As consequence, the ErN remains metallic in both NaCl and CsCl phases, in agreement with other theoretical calculations (Pandit et al., 2010), but transforms to semiconductor (spin up) in the ZnS phase. We have observed that the width of the upper valence band decreased going from CsCl to NaCl and finished by ZnS phases. We think that this band moving is the main characteristic to have a semiconductor character in the ZnS phase for spin up. The band gap is then indirect (Γ -X) of about 2.1 eV. For spin down the ErN is metallic in the ZnS phase. In the conduction band there is hybridization between Er-d and N-p for spin up.

Fig. 6, 7 and 8 show the total and partial density of states (DOS) of ferromagnetic FM-ErN in the cubic structures and confirm the analysis shown above.

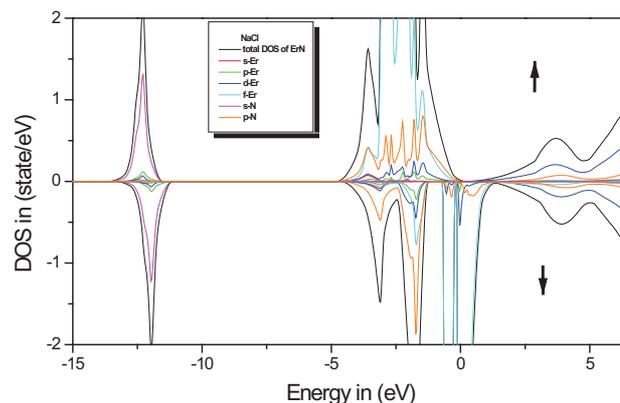


Fig 6. Total and partial DOS of spin up (up arrow) and spin down (down arrow) for ferromagnetic FM-ErN in NaCl phase.

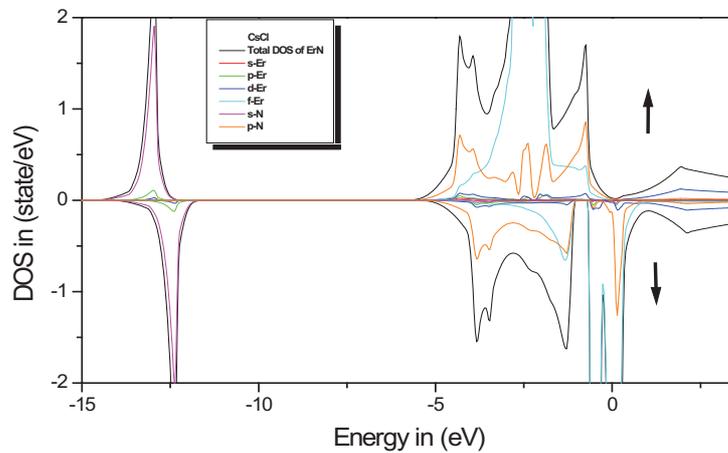


Fig 7. Total and partial DOS of spin up (up arrow) and spin down (down arrow) for ferromagnetic FM-ErN in CsCl phase.

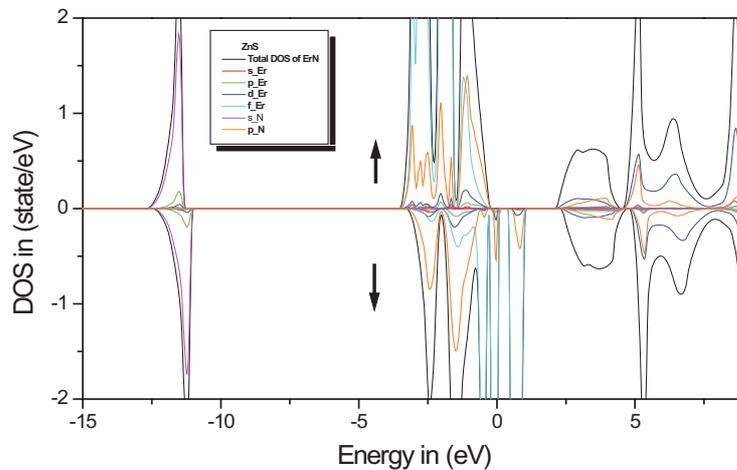


Fig 8. Total and partial DOS of spin up (up arrow) and spin down (down arrow) for ferromagnetic FM-ErN in ZnS phase.

We have compared in table 2 the total DOS of FM-ErN for two spin channels in NaCl, CsCl and ZnS phases obtained by our SIC-PBE-sol+U calculations and those obtained by SIC-LSDA (Aerts et al., 2004) for NaCl phase since the calculations for CsCl and ZnS phases are considered as predictions and to be confirmed by future experimental and theoretical studied.

Table2 The Total DOS of FM-ErN in states/eV cell

	NaCl		CsCl		ZnS	
	Spin up	Spin down	Spin up	Spin down	Spin up	Spin down
Our work	0.017	28.17326	0.0219	7.65974	0	10.0719
Other works	0.682 ^a	69.57 ^a	-	-	-	-

a: (Aerts et al., 2004)

4. Conclusion

We have performed SIC-PBE-sol+*U* calculations of ErN in three potential phases NaCl, CsCl and ZnS. We have calculated therefore the structural, electronic and magnetic properties which are in good agreement with other theoretical and experimental data available. The NaCl is shown to be the most stable phase and the ErN behaves as ferromagnetic compound in all these phases. The magnetic moments are then deduced. From the electronic band structures and densities of states, we have concluded that ErN is a metallic ferromagnetic in nature for both NaCl and CsCl phases in agreement with previous works. Moreover, we have predicted that ErN is half metallic ferromagnetic in the ZnS phase (ie semiconductor character for spin up and metallic for spin down). Our predicted results for the ZnS structure must be confirmed by future experimental and theoretical studies.

References

- Aerts, C. M., Strange, P., Horne, M., Temmerman, W. M., Szotek, Z., Svane, A., 2004. Half-metallic to insulating behavior of rare-earth nitrides. *Physical Review B* 69, 045115-045120.
- Birch, F., 1978. *J. Geophys. Res.* 83 , 1257-1268.
- Burke, K., 2008. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406.
- Duan, C.-G., Sabiryanov, R. F., Mei, W. N., Dowben, P. A., Jaswal, S. S., Tsymbal, E. Y. 2007. *J. Phys. Condens. Matter*, 19, 315220.
[doi:10.1088/0953-8984/19/31/315220](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/31/315220)
- Hulliger, F., Gshneidner, K. A., Eyring, L., 1979. (Ed). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, North-Holland, Amsterdam, 4, 153.
- Jensen, J., Mackintosh, A. R., 1991. (Ed). *Rare Earth Magnetism: Structures and Excitations*, Oxford Science Publications, Oxford.
- Kohn, W., Vashishta, P., 1982. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, (Ed). Lundqvist, S., March, N. H., (Plenum Press, New York),
- Larson, P., Lambrecht, W.R. L., 2007. Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+*U* approach: Importance of allowing 4*f* orbitals to break the cubic crystal symmetry. *Physical Review B* 75, 045114.
- Pandit, P., Srivastava, V., Rajagopalan, M., Sanyal, S. P., 2010. Structural and electronic properties of Er-monopnictides under high pressure. *Physical Review B* 405, 2245.
- Srivastava, V., Rajagopalan, M., Sanyal, S. P., 2009. Theoretical investigation on structural, magnetic

*S. DERGAL, A. E. MERAD, and B. N. BRAHMI / American Journal of Materials Science and Technology
(2013) 1: 40-49*

and electronic properties of ferromagnetic GdN under pressure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 607–612.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.10.019>,

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des terres rares à base d'azote RN tel que (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm) dans les trois phases cubiques : deux phases connues NaCl et CsCl et une phase hypothétique ZnS. Pour ce fait, nous avons effectué un calcul SIC-PBE-Sol + U des RNs (R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm). Nous avons calculé par conséquent, les propriétés structurales, électroniques et magnétiques qui sont en bon accord avec d'autres données théoriques et expérimentales disponibles. Nous avons montré que la phase NaCl est la plus stable et les RNs se comportent comme composés ferromagnétiques dans toutes ces phases. Ensuite, nous avons déduit les moments magnétiques. Pour les structures de bandes électroniques et les densités d'états de ces composés nous avons observé un caractère métallique dans les deux phases NaCl et CsCl pour tous les composés, et ils sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques, mais se transforme en semi-conducteur (spin up) dans la phase ZnS. Pour le spin-down, les RNs sont métalliques dans la phase ZnS sauf pour le GdN qui est un semi-conducteur à gap indirect. Nos résultats prévus pour la structure ZnS doivent être confirmés par de futures études expérimentales et théoriques.

Mots clés : SIC-PBE-sol+U, nitrures de terres rares propriétés magnétique, propriétés structurales, propriétés électroniques.

Abstract

This work is part within the general framework of the study of the structural, magnetic and electronic properties of rare earth nitrides RN with (R= Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm) in three cubic phases: known phases, NaCl and CsCl, and an unknown phase, ZnS. For that, we have performed SIC-PBE-sol+U calculations of RN in this three potential phases. We have calculated therefore the structural, electronic and magnetic properties which are in good agreement with other theoretical and experimental data available. The NaCl is shown to be the most stable phase and the RNs behave as ferromagnetic compounds in all these phases. The magnetic moments are then deduced. From the electronic band structures and densities of states, we have concluded that RNs are a metallic ferromagnetic in nature for both NaCl and CsCl phases in agreement with previous works, but becomes a semiconductor (spin-up) in the ZnS phase. For the spin down of the ZnS phase, RNs are metallic expect for GdN is semiconductor with an indirect band gap.

Our predicted results for the ZnS structure must be confirmed by future experimental and theoretical studies.

Keywords: SIC-PBE-sol+U, rare earth nitrides, magnetic properties, structural properties, electronic properties.

ملخص

هذا العمل هو جزء داخل الإطار العام لدراسة الخصائص الهيكلية، المغناطيسية والإلكترونية لعناصر الأرض النادرة مبنية على أساس النيتروجين RN (R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) على ثلاث مراحل مكعبية: مرحلتين معروفتين NaCl و CsCl و أخرى غير معروفة ZnS. لذلك، فقد أجرينا حسابات SIC-PBE-sol+U على هذه المركبات في هذا المراحل الثلاث. لقد قمنا بحساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية التي هي في اتفاق جيد مع غيرها من البيانات النظرية والتجريبية المتاحة. تظهر مرحلة NaCl بانها الأكثر استقرارا والمركبات الأرضية النادرة على أساس النيتروجين RN تتصرف مركبات مغناطيسية في كل هذه المراحل. من خلال الخصائص الإلكترونية، استنتجنا بان هذه المركبات لها خاصية مغناطيسية معدنية لكل من NaCl و CsCl بالاتفاق مع الاعمال السابقة. ولكن تصبح شبه ناقلة (الالتفاف العلوي) في المرحلة ZnS. اما بالنسبة للالتفاف السفلي من مرحلة ZnS فان RN تصبح معدنية الا GdN فانه يبقى شبه ناقل. يجب تأكيد النتائج التي حصلنا عليها في مرحلة ZnS عن طريق دراسات نظرية و تطبيقية في المستقبل.

كلمات البحث: SIC-PBE-sol+U, عناصر الأرض النادرة مبنية على أساس النيتروجين، الخصائص المغناطيسية، الخصائص الهيكلية، الخصائص الإلكترونية.