

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire

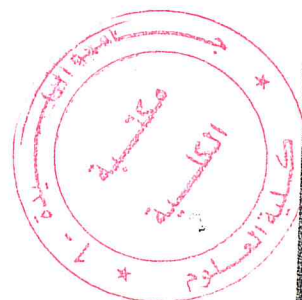
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



Faculté des Sciences
Département de Physique



MEMOIRE

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Matière Rayonnements

Présenté par : M^{elle} BOURAS Rafika

THEME

Etude de premier principe des propriétés structurales,
électroniques et magnétiques des matériaux binaires à base
de cérium CeX (X=S, Se, Te)

Année universitaire 2016 / 2017

Soutenu Publiquement le : 19 / 06 / 2017 devant le jury :

President

AMAR Mohamed El Amine Professeur Université de Blida 1

adreur

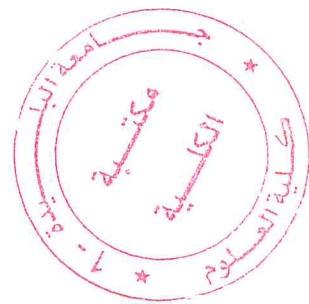
OUNI Ahmed Amine docteur Université de Blida 1

amineur

LD MOHAMED Mounir M.A.A Université de Blida 1

MA-530-148-1

Remerciements



Remerciements

Merci au bon Dieu
qui m'a permis de faire ce travail, merci,

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes qui par leur aides, leurs conseils, leurs support inconditionnel, leur amitié ou leur affection m'ont encouragé à aller jusqu'au bout. Que toutes ces personnes trouvent ici l'exception de ma vive reconnaissance.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche de physique Fondamentale et Appliqué (FUNDAPL) de l'Université de Blida1.

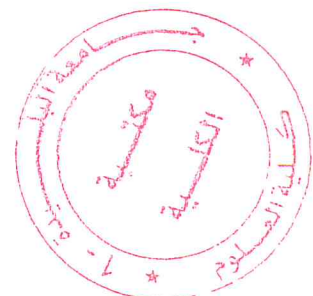
Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Docteur **AIDOUNI Mohamed Amine** de l'Université Blida 1, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

Je tiens à remercier très sincèrement **BENAMAR Mohamed El Amine** Professeur à l'Université de Blida 1 pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie également monsieur **OULD MOHAMED Mounir M.M.A** à l'Université de Blida 1 pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'exprimerai ici aussi ma gratitude envers Madame **N. Benzakkour**, qui n'a épargné aucun effort pour m'aider, merci pour leur compétence et leur grande gentillesse,

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à la réussite de ce travail. Je remercie tous les enseignants qui ont contribué à ma formation ainsi que le personnel administratif du département qui a toujours été présent tout au long de ce parcours.



Dédicaces

A mes très chère parents qui m'ont toujours soutenus et encourager

Merci pour votre patience, votre amour et vos sacrifices

Merci papa, Merci maman,

Un grand merci pour Mes sœurs Mes frères, Mes belles sœur

Et toutes mes amies

A tous ceux qui me sont chers...

Table des matières

Remerciement	i
Dédicaces	ii
Sommaire	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	v
Résumé	vi
Abstract	vii
ملخص	viii
Introduction générale	1

Chapitre I :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Méthode de calcul

I.1. Introduction	3
I.2. L'équation de Schrödinger d'un cristal	5
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	7
I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	7
I.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964-1965)	7
I.4.2. L'équation de Kohn-Sham	8
I.4.3. Les approximations utilisées en DFT	9
a) Approximation de la densité locale (LDA)	9
b) Approximation de gradient généralisé (GGA)	10
I.5. La méthode de base de calcul	11
I.5.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	11
I.5.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	13
I.5.3. Le code WIEN2k	15
I.5.4. Structure de code WIEN2K	17

Chapitre II :***Résultats et discussions***

II.1. Introduction.....	19
II.2. Les chalcogénures du cérium CeX (X= S, Se, Te)	19
II.3. Structures cristallines fondamentales étudiées	20
II.4. Résultats et discussions	25
II.4.1. Propriétés structurales	26
II.4.2. Propriétés électroniques	32
a) Structure de bandes	32
b) Densité d'états (DOS)	36
c) Couplage spin orbite.....	38
II.4.3. Propriétés magnétiques	42
II.4.5. Pression de transition	43
Conclusion générale	48
Références Bibliographiques.....	

Liste des figures

Figure.I.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région Interstitielle	11
Figure I.2 : La structure du code WIEN 2K	18
Figure.II.1 : Représentation schématique de la structure ZnS (B3).....	20
Figure.II.2 : Projection de la maille ZnS sur le plan xoy	21
Figure.II.3 : Représentation schématique de la structure NaCl (B1)	22
Figure.II.4 : Projection de la maille NaCl sur le plan xoy	22
Figure.II.5 : Représentation schématique de la structure CsCl (B2).....	23
Figure.II.6 : Projection de la maille CsCl sur le plan xoy	24
Figure .II.7 : L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 et B3 de CeTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	29
Figure.II.8 : L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 et B3 de CeSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.....	30
Figure.II.9 : L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 et B3 de CeS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.	31
Figure.II.10 : Structure de bandes de CeS, obtenue par les Deux approximations GGA et LDA	33
Figure.II.11 : Structure de bandes de CeSe, obtenue par les Deux approximations GGA et LDA	34
Figure.II.12 : Structure de bandes de CeTe, obtenue par les Deux approximations GGA et LDA	35
Figure.II.13 : Densité d'états électronique de CeTe obtenue par l'approximation GGA	36
Figure.II.14 : Densité d'états électronique de CeS obtenue par l'approximation GGA	37
Figure.II.15 : Densité d'états électronique de CeSe obtenue par l'approximation LDA.....	37
Figure.II.16 : Structure de bande électronique du CeS en tenant compte du couplage spin orbite	39
Figure.II.17 : Structure de bande électronique du CeSe en tenant compte du couplage spin orbite	40
Figure.II.18 : Structure de bande électronique du CeTe en tenant compte du couplage spin orbite	41
Figure.II.19 : Structure de bandes up et down de CeS.....	42

Figure.II.20: Structure de bandes up et down de CeSe	43
Figure.II.21 : La variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression de CeTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA	45
Figure.II.22 : La variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression de CeSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA	46
Figure.II.23 : La variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression de CeS obtenue par les deux approximations GGA et LDA	47

Liste des tableaux

Tableau.II.1 : Paramètres utilisés dans les calculs26

Tableau.II.2 : Paramètre du réseau d'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivé B' de composé CeS dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2) et ZnS (B3).....27

Tableau.II.3 : Paramètre du réseau d'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivé B' de composé CeSe dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2) et ZnS (B3).28

Tableau.II.4 : Paramètre du réseau d'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivé B' de composé CeTe dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2) et ZnS (B3).....28

Tableau.II.5 : Les valeurs splitting spin-orbite ΔSO en (eV)42

Tableau.II.6 : Valeurs de la pression de transition de la phase NaCl vers la phase CsCl.....44

Résumés

Titre : Etude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des matériaux binaires à base de cérium CeX (X=S, Se, Te)

BOURAS Rafika (Juin 2017)

Résumé

L'objectif de ce mémoire est de mettre en évidence par des calculs théoriques une étude statique des propriétés structurales et électroniques des composés CeX (X= S, Se, Te), dans trois structures prédites NaCl (B1), CsCl (B2) et ZnS (B3).

A cet effet nous avons utilisé la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2K, en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation (XC).

Mots-clés : DFT – Zinc-blende – CeS – CeSe – CeTe – Pression de transition – Ondes planes augmentées linéarisées – Propriétés structurales

Abstract

In this work we presented by theoretical calculations a static study of the structural, electronic and magnetic properties of the Compounds CeX (X= S, Se, Te), in three predicted structures NaCl (B1), CsCl (B2) and ZnS (B3).

The calculations were performed by the method of calculation of plane waves increased (FP-LAPW) which is based on the theory of density functional theory (DFT) Implemented in the code of Wien2k, we used the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the calculation the term of the exchange and correlation potential (XC).

Keywords: DFT – Zinc-blende – CeS – CeSe – CeTe – Transition Pressure – Linearized augmented planes wave – Structural Properties.

ملخص

في هذا العمل اعتمدنا على لدراسة نظرية من اجل حساب الخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية في البنيات المختارة (B1) CsCl (B2) ZnS (B3) NACL بواسطة طريقة الامواج المتزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالة (DFT) التي تعتمد على

WIEN2K

وقد استعملنا تقريب كثافة (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لاجل حساب حد كمون التبادل والارتباط الموضع

الكلمات المفتاحية: DFT، PF-LAPW، Wien2K، LDA، GGA، بنية النطاق الالكتروني، DOS.

Introduction générale

Introduction générale

La Physique des Matériaux joue un rôle fondamental dans le développement de nombreuses applications technologiques tel que l'électronique, le stockage de données, les communications, les capteurs... etc.

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle. Avant d'employer les matériaux dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques... etc.

La physique du solide a connu durant ces dernières décennies un essor impressionnant à la fois dans le domaine de la théorie, notamment des implémentations de cette théorie utilisant des outils et méthodes informatiques, qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes (la modélisation des composés réels) qui permettent d'obtenir les propriétés de nombreux matériaux avec une grande rapidité.

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très important pour la détermination des différentes propriétés ; parmi ces méthodes, on trouve celles du premier principe qui utilisent les propriétés intrinsèques des matériaux. La plupart de ces méthodes de calcul sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, parfois elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables et très dangereuses au niveau du laboratoire.

Parmi les méthodes de premier principe utilisés dans le domaine de la physique des matériaux, on trouve celle des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW [32], qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [58]. Cette dernière permet de passer d'un système de $4N$ variable à un système de 3 variables spatiales. Ainsi la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW implémentées dans le code de simulation WIEN2K [1] est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

L'industrie recourt de plus en plus à des éléments aux qualités spécifiques, permettant des applications de haute performance. Les composés binaires à base de cérium représentent une classe importante des matériaux dans l'industrie des nouvelles technologies dans l'énergie solaire, les applications optiques avancées, dans le domaine médical et l'électronique.

Notre travail a été motivé par la haute qualité des méthodes de calcul de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui sont devenus au fur et à mesure un outil indispensable dans études de la physique des matériaux.

Le but de ce travail est de faire une étude statique des différentes propriétés structurales, électroniques des composés tel que : sulfure de cérium CeS, sélénium de cérium et tellure de cérium CeTe, et de tester l'efficacité et la précision de la méthode employée, et en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Notre manuscrit a été structuré de la manière suivante:

Dans le premier chapitre, au départ nous fournirons l'ensemble des théories nécessaires à la compréhension de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, ensuite nous exposons la méthode de base de calcul utilisée à savoir la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW implémentée dans le code Wien2k.

Le deuxième chapitre regroupe les principaux résultats et leurs interprétations. Nous avons entrepris de faire une recherche statique de la structure la plus stable de ces trois matériaux binaires à base de cérium, et leurs pressions de transition structurale, ainsi que les propriétés électroniques telles que la structure de bande électronique et la densité d'état électronique en tenant compte de l'interaction spin-orbite et des effets magnétiques. Enfin notre manuscrit sera achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

*La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
et Méthode de calcul*

I.1. Introduction :

Les solides sont constitués par une association des particules élémentaires : les ions (Noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative, Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés à partir des lois de la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [2].

I.2. L'équation de Schrödinger d'un cristal :

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit l'état stationnaire des particules, et qu'est donnée par [3] :

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \tag{I.1}$$

S'écrit aussi sous la forme :

$$H\Psi_n(\{\vec{r}_{ij}\}, \{\vec{R}_N\}) = E_n \Psi_n(\{\vec{r}_{ij}\}) \cdot \chi(\{\vec{R}_N\}) \tag{I.2}$$

Ou :

H : L'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatique d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Ψ_n : La fonction d'onde associée au niveau d'énergie E_n .

E_n : L'énergie totale du système, avec n un nombre entier introduisant la quantification de l'énergie du système [2,4]

La recherche des solutions de ce système macroscopique (énergie et fonctions d'onde) est appelée problème à plusieurs corps (ou à N -corps). En négligeant l'interaction des spins, Le développement de l'hamiltonien H du système s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{Ne} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} \right) + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j < i} \frac{1}{r_i - r_j} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|R_N - R_{N'}|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z}{|R_N - \vec{r}_i|} \tag{I.3}$$

Dans le cas non relativiste, en unités atomiques ($\hbar=m_e=e=1$) pour un système composé de :

N_e : Électrons liés de coordonnées d'espace, et de N_N noyaux de charge Z_N , de masse m_N et de coordonnées d'espace.

m_e : La masse de l'électron ;

e : La charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1) ;

Δ_i et Δ_N : L'énergie cinétique respectivement de l'ième électron et du Nème noyau ;

$Z_N, Z_{N'}$: Les nombres atomiques des noyaux N et N' ;

r_i, r_j : Les positions des électrons (i) et (j) respectivement ;

$R_N, R_{N'}$: Les positions des noyaux N et N' , respectivement.

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). D'une façon condensée. H s'écrit :

$$H_{TOT} = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad (I.4)$$

Dans laquelle les termes T_e, T_N, V_{ee}, V_{NN} et V_{eN} correspondent respectivement :

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2m_N} \sum_N \Delta_N \quad \text{Est l'énergie cinétique des noyaux} \quad (I.5)$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \Delta_i \quad \text{Est l'énergie cinétique des électrons} \quad (I.6)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 / \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}} \quad \text{Interaction répulsive (électron _ électron)} \quad (I.7)$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{N,N' \neq N} \frac{e^2 Z_N Z_{N'}}{4\pi\epsilon_0 / \frac{\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|}} \quad \text{Interaction répulsive (Noyau _ Noyau)} \quad (I.8)$$

$$V_{eN} = -\sum_{i,N} \frac{Z_N e^2}{4\pi\epsilon_0 / \frac{\vec{R}_N - \vec{r}_i}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|}} \quad \text{Interaction attractive (Noyau _ électron)} \quad (I.9)$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation Schrödinger, il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques et chimiques [2].

Mais, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système de $(N_e + N_N)$ corps en interaction. Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre des particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant.

1.3. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer, visant à simplifier l'équation de Schrödinger. Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Suivant Born et Oppenheimer [5] on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, si l'on considère que les noyaux sont fixes, le terme de l'énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n=0$), et celui décrivant l'interaction électrostatique entre les noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée ($V_{n-n} = Cste$) et donc n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques.

Dans cette approximation, on recherche une solution de la fonction $\Psi_n(\{r_i\}, \{R_N\})$ sous la forme :

$$\Psi_n(\{r_i\}, \{R_N\}) = \mathcal{O}_{RN}(\{r_i\}) \cdot \chi(\{R_N\}) \tag{I.10}$$

Où $\chi(\{\vec{R}_N\})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\mathcal{O}_{RN}(\{\vec{r}_i\})$ est la fonction d'onde électronique correspondant aux positions \vec{R}_N des noyaux figés.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta N}{m_N} + \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Ne} \Delta i + \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} \right] \tag{I.11}$$

On fait apparaître un opérateur électronique H_e de la forme :

$$H_e = \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i + \sum_{N=1}^{N_N} \sum_{N' < N} \frac{Z_N Z_{N'}}{|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z}{|\vec{R}_N - \vec{r}_i|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (I.12)$$

On remarque cependant que le dernier terme du membre de droite de l'équation (I.12) est un terme biélectronique, ce qui pose une difficulté supplémentaire pour le traitement du système électronique.

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace (I.10) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e \mathcal{O}_{RN}(\{\vec{r}_i\}) = E_e(\{\vec{R}_N\}) \mathcal{O}_{RN}(\{\vec{r}_i\}) \quad (I.13)$$

La fonction $\mathcal{O}_{RN}(\{\vec{r}_i\})$ est une fonction propre de l'opérateur H_e avec la valeur propre $E_e(\{\vec{R}_N\})$, pour des positions $\{\vec{R}_N\}$ des noyaux figés.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des noyaux est régi par une équation de type Schrödinger :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{\Delta_N}{m_N} + E_e(\{\vec{R}_N\}) \right] \chi(\{\vec{R}_N\}) = E_N \chi(\{\vec{R}_N\}) \quad (I.14)$$

Où :

$E_e(\{\vec{R}_N\})$: est l'énergie électronique évaluée par l'équation (I.13), e

E_N : l'énergie des noyaux.

Dans cette approximation on néglige les mouvements des noyaux. Il reste donc à résoudre l'hamiltonien $E_e(\{\vec{R}_N\})$ où les $\{\vec{R}_N\}$ sont des paramètres fixés pendant les calculs

$$H_{TOT} = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (I.15)$$

Où : $V_{ext} = V_{eN} + V_{NN}$

On a donc réduit la complexité du problème, mais la solution de l'équation (I.2) reste toujours difficile. C'est encore un problème à N_e particules (électrons) insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger.

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

La DFT est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(r)$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Le principe fondamental de cette théorie est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi [6, 7] à la fin des années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [8] d'une part et Kohn et Sham [9] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui

I.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964-1965) :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [10]. Les deux théorèmes de base de la DFT sont comme suit:

Théorème 01:

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donnée. Cette fonctionnelle peut s'écrire, donc, sous cette forme :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3 r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \geq E_{EF} \quad (I.16)$$

$F[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$, elle est inconnue mais universelle dans le sens où elle ne dépend pas du système ni du potentiel extérieur.

Théorème 02:

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à la densité exacte de l'état fondamental.

La densité des particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (I.17)$$

Peut s'écrire, aussi sous la forme :

$$\int d^3 r V_{ext}(\vec{r}) \rho_{EF}(\vec{r}) + [\rho_{EF}] = E_{EF} \quad (I.18)$$

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde ϕ_{EF} et la densité ρ_{EF} .

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$.

I.4.2. L'équation de Kohn-Sham :

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électronique qui minimise l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente.

Kohn-Sham [11] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel V_{ext} sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3 r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.19)$$

Où les quatre termes du membre de droite de l'équation (I.19) signifient respectivement : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissant (Ou $T_s[\rho(\vec{r})]$ ne représente pas la vraie (exacte) fonctionnelle énergie cinétique, mais Kohn-Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_s[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie cinétique exacte), l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, l'énergie de répulsion électrostatique électrons-électrons, et le terme lié à l'échange, la corrélation.

Si on applique Le principe variationnel à l'équation (I.19) on trouve:

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} = \frac{T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} + V_{ext}(\vec{r}) + \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \quad (I.20)$$

Si on compare cette équation à l'équation similaire pour un système d'électrons non interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$.

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} = \frac{T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} + V_{eff} \quad (I.21)$$

On trouve que les deux équations sont identiques sous la condition :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (I.22)$$

Où l'on a posé :

$$V_H(\vec{r}) = \int d^3 \vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.23)$$

Et le potentiel d'échange-corrélation est défini par :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta[\rho(\vec{r})]} \quad (I.24)$$

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique.

C'est ainsi que Kohn-Sham proposent de résoudre le système d'équation auto-cohérentes suivant qui permet de trouver la densité $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système.

$$H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon^{KS} \varphi_j(\vec{r}) \quad (I.25)$$

ε^{KS} et $\varphi_j(\vec{r})$: étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres monoélectronique à partir desquelles on détermine la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Dans la formalisation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes.

Ce terme $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations.

I.4.3. Les approximations utilisées en DFT :

a) Approximation de la densité locale :

L'approximation de la densité locale **LDA** (Local Density Approximation) est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham [12], mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi [13,14].

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte pour le terme d'échange par particule d'un gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (I.26)$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité ne peut pas varier.

b) Approximations de gradient généralisé :

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalised Gradient Approximation) a été développée en vue d'améliorer la qualité des résultats de la LDA et de remédier à certaines anomalies obtenues par la LDA dans certains cas, où il y avait contradiction avec les résultats expérimentaux.

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $\rho(\vec{r})$. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA) où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\vec{\nabla}_n(r)$, qui s'écrit sous la forme générale donnée par l'équation [15]:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \mathcal{E}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}_n(r)) \quad (I.27)$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\mathcal{E}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}_n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Ernzerhof en 1996 [16].

En conclusion de cette partie, on peut dire que la théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. Permet de passer d'un système de 4N variable à un système de 3 variables spatiales

I.5. La méthode de base de calcul :

En 1937, Slater [17,18] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [19], cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [20] 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 :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} \\ \sum_k V_k e^{ikr} \end{cases} \quad (I.28)$$

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

I.5.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) [21], on considère que l'espace est divisé en deux types de régions, région de cœur (près de noyau) et région interstitielle. 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_a . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses [22]. 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.

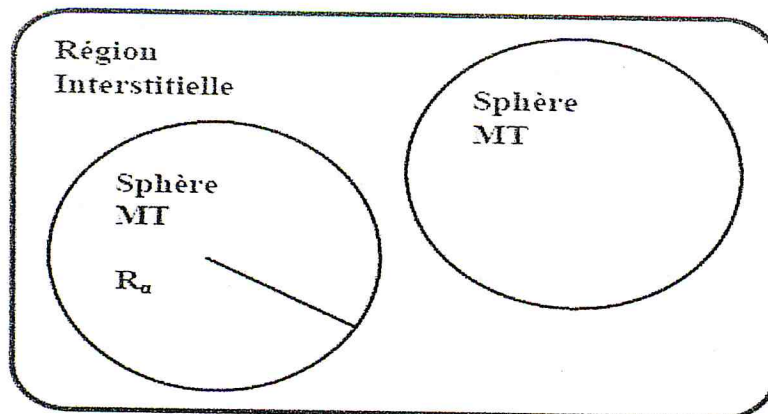


Figure.I.1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région Interstitielle.

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

$$\emptyset(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.29)$$

Où

R_α : 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:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l = 0 \quad (I.30)$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (I.30), sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [19]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (I.31)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.31) et en l'intégrant par parties.

Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant, tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E .

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 $\varnothing(\vec{r})$ 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 [59], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(k + g/R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \quad (I.32)$$

J_l : La fonction de Bessel

où l'origine est prise au centre de la sphère et r_l est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparait au dénominateur de l'équation (I.32). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ 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 [23] et par Andersen [19]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\varnothing(r)$ 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.

1.5.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (I.30) et la fonction $\dot{U}(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l = rU_l(r) \quad (I.33)$$

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

$$\varnothing(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r)B_{lm}\dot{U}_l(r)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.34)$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (I.35)$$

Où $O((E-E_l)^2)$: L'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E-E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région

d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FL-LAPW.

Takeda et Kubler [24] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FPLAPW standard. Singh [25] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

I.5.3. Le code WIEN2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k [1]. La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans cas.struct. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants [30]:

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.

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 Brillouin.

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

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

LAPW0: Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2: Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE: Calcul les états du coeur et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

I.6.5. Structure du code Wien2k :

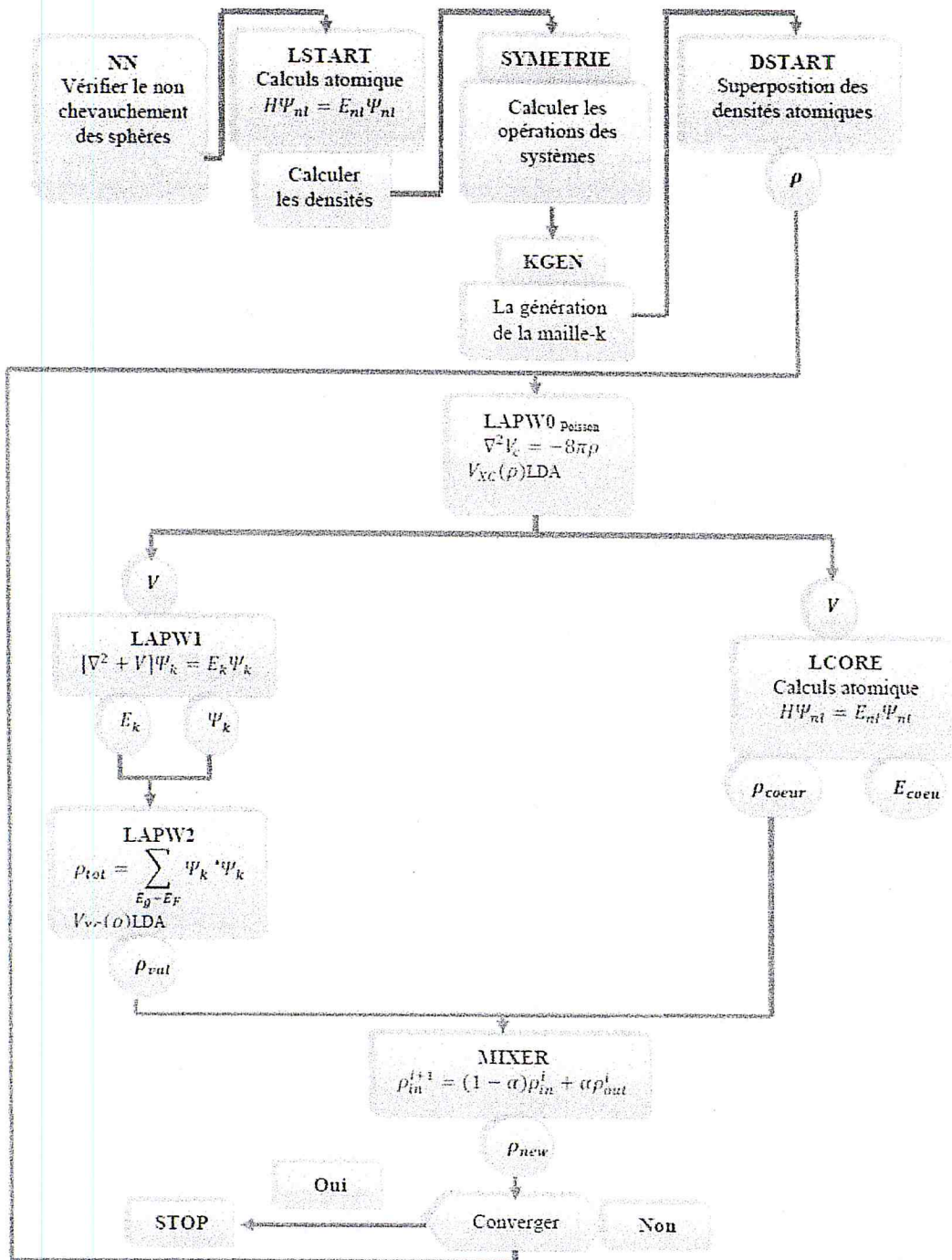


Figure.I.2 : La structure du code Wien 2k

Chapitre II

Résultats et discussions

II.1. Introduction :

Notre travail a été motivé par la haute qualité des méthodes de calcul de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui sont devenus au fur et à mesure un outil indispensable dans études les déférent propriétés des matériaux

Nos matériaux font partie de la famille des Chalcogénures de Cérium, Ces matériaux sont contenant moins unélément chalcogène, oxygène, soufre, sélénium, tellure ou polonium.

Le cérium est la terre rare la moins rare sur Terre. En effet, son abondance sur notre planète est comparable à celle du cuivre [31].

II.2. Les chalcogénures du cérium CeX (X= S, Se, Te) :

Les chalcogénures du cérium ont attirés un très grand nombre de scientifiques ces dernières années en raison de leurs différentes propriétés. En 1983, JM leger [32] avait fait un travail expérimental sur l'influence de la pression sur la structure de CeS. A. Savene et al [33] ont étudié la transition de phase des chalcogénure de cérium en utilisant une interaction autocorrective locale Densité de spin en 1998; 4 ans plus tard .V Stivastav [34] a étudié la transition de phase de ces matériaux. En 2004 M. Nakayama [35] qui a étudié la surface de fermi et les propriétés magnétiques de CeTe.

. Les composés binaires à base de cérium représentent une classe importante des matériaux dans l'industrie dans les puces d'ordinateur, les transistors et autres pièces électroniques. Les CeX sont aussi utilisés pour la fabrication des piles rechargeable. Suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples.

Pendant de nombreuses années, les principales applications du chalcogénures du cérium se sont situées dans les domaines de l'industrie électronique Actuellement de nouvelles voies de recherches : dans Le développement d'une nouvelle génération de pigments minéraux rouges et orangés à base du sulfure de cérium, qui remplace des pigments toxique à base de sulfure de cadmium, destinés à la coloration des matières plastiques [36], Le tellure de cérium (CeTe) est également utilisé dans l'énergie solaire et les applications optiques avancées [37], Le Sélénium de cérium est utilisé sous forme de nitrate (quelques pourcents) dans certaines crèmes ou dans des pansements pour soigner les brûlures graves [38].

Les chalcogénures du cérium ne sont pas considérées comme toxiques [39]. Leur manipulation ne nécessite pas de précautions particulières. On doit simplement éviter l'inhalation des composés sous forme de vapeur ou de pulvérulents. Bien qu'on ne pratique pas d'étude toxicologique sur les êtres humains, l'utilisation de certaines d'entre elles par injection a conduit à mener de nombreuses études sur l'animal. Des travaux ont porté sur leur toxicité sur les poumons, le foie, les reins, le sang, les os et le système digestif. Des études de mortalité

II.3. Structures cristallines fondamentales étudiées :

Les anions étant plus volumineux que les cations, ce sont eux qui imposent le type d'empilement, les cations se logent dans les interstices du réseau anionique.

La structure de type ZnS :

Le sulfure de zinc ZnS peut avoir deux types de structures : le blende cristallisant dans le système cubique à basse température et la würtzite [40] dans le système hexagonal à haute température.

Dans la structure blende (voir figure II.1), les ions S^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'arête a . Les ions Zn^{2+} occupent un site tétraédrique sur deux, dans ce réseau les centres de la moitié des 8 petits cubes d'arête $a/2$ délimités par 4 anions S^{2-} les plus proches.

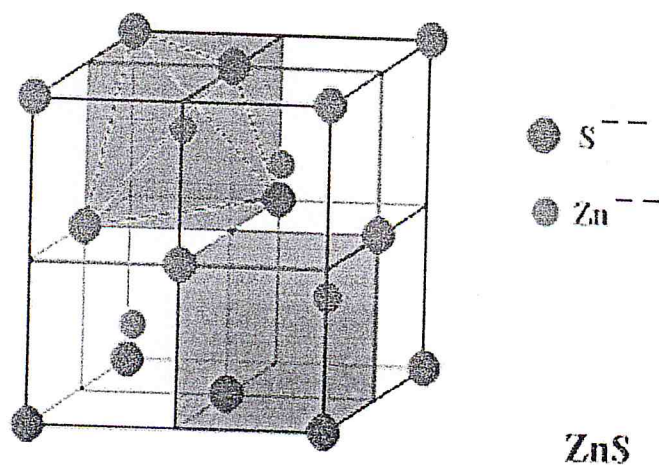


Figure II.1 : Représentation schématique de la structure ZnS (B3)

Coordonnées réduites :

Origine sur l'anion : S^{2-} : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$.

Zn^{2+} : $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$.

Origine sur le cation : Zn^{2+} $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$.

S^{2-} : $(3/4, 1/4, 1/4)$; $(1/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(3/4, 3/4, 3/4)$.

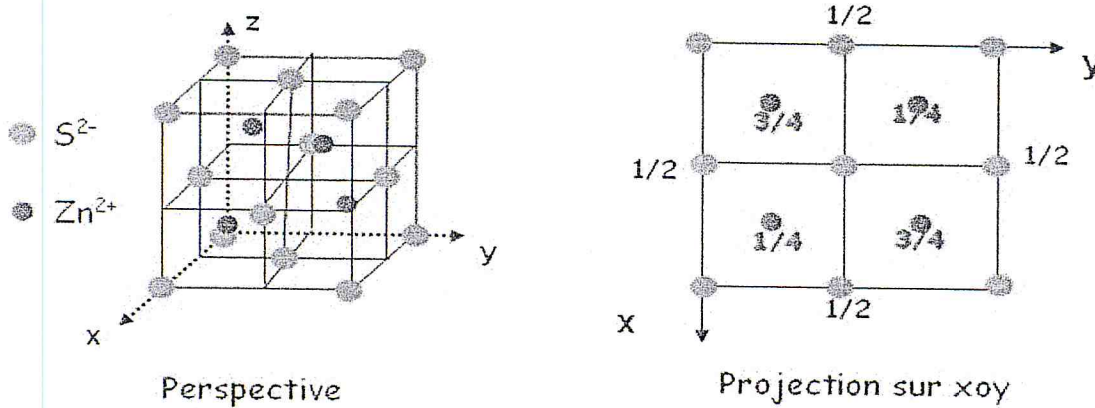


Figure II.2 : Projection de la maille ZnS sur le plan xoy

Nombre de motifs par maille :

La maille élémentaire ZnS blende comprend :

- 8 anions S^{2-} aux sommets du cube, chacun comptant pour $1/8$ et 6 S^{2-} aux centres des faces, chacun comptant pour $1/2$: S^{2-} : $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

- 4 cations Zn^{2+} chacun comptant pour 1 : Zn^{2+} : $4 \times 1 = 4$

Le nombre de motifs ou groupements formulaires ZnS par maille est donc 4 motifs ZnS/maille

Coordinance :

Chaque cation Zn^{2+} est entouré par 4 anions S^{2-} situés à la même distance $a\sqrt{3}/4$. De même chaque anion S^{2-} est entouré par 4 cations Zn^{2+} à la même distance $a\sqrt{3}/4$.

La coordinance de l'ion zinc est de 4 est celle de l'ion sulfure est de 4 : ZnS est une structure de coordinance cubique 4-4.

La structure de type NaCl

Dans cette structure NaCl (voir figure II.3), les ions Cl^- constituent un réseau cubique à faces centrées (CFC): ils occupent les sommets et les centres des faces d'un cube d'arête a . Les ions Na^+ occupent les sites octaédriques du réseau ; le centre du cube et les milieux des arêtes du cube. Cette structure correspond à deux réseaux CFC d'arête a : l'un anionique et l'autre cationique, se déduisant l'un de l'autre par une translation de $(1/2\ 0\ 0)$, $(0\ 1/2\ 0)$ ou $(0\ 0\ 1/2)$, de $a/2$ selon une arête du cube.

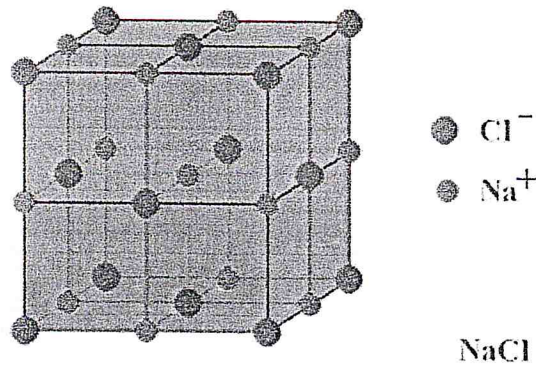


Figure II.3 : Représentation schématique de la structure NaCl (B1)

Coordonnées réduites :

Origine sur l'anion : Cl^- : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$.

Na^+ : $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$.

Origine sur le cation : Na^+ : $(0, 0, 0)$; $(1/2, 1/2, 0)$; $(1/2, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 1/2)$.

Cl^- : $(1/2, 0, 0)$; $(0, 1/2, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(1/2, 1/2, 1/2)$.

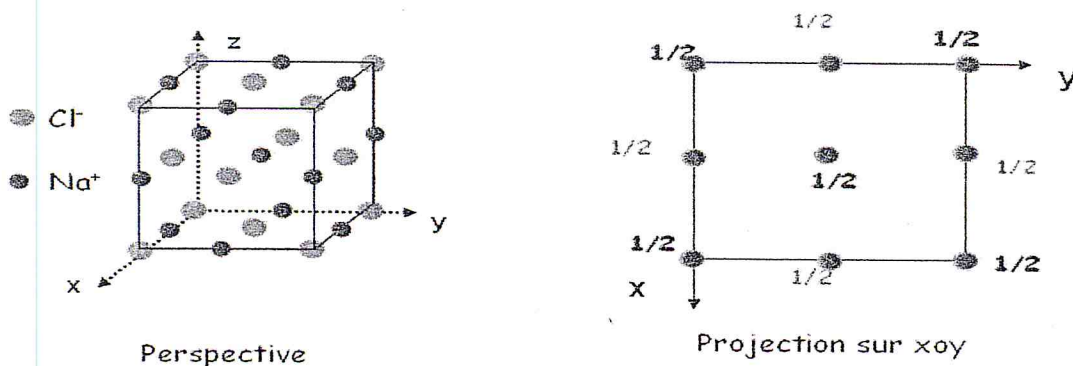


Figure II.4 : Projection de la maille NaCl sur le plan xoy

Nombre de motifs par maille :

La maille type NaCl comprend :

- 8 anions Cl^- aux sommets du cube, chacun comptant pour $1/8$ et 6 Cl^- aux centres des faces, chacun comptant pour $1/2$, soit 4 anions Cl^- : $\text{Cl}^- : 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$
- 12 cations Na^+ aux milieux des arêtes, chacun comptant pour $1/4$ et un ion Na^+ au centre du cube, c'est à dire 4 cations Na^+ : $\text{Na}^+ : 12 \times 1/4 + 1 = 4$

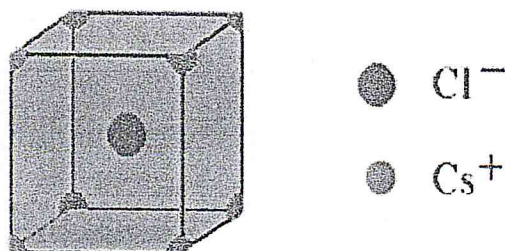
Dans cette maille il y a donc 4 motifs NaCl/maille

Coordinance:

Chaque cation Na^+ est entouré de 6 anions Cl^- situés à la même distance $a/2$, de même chaque anion Cl^- est entouré par 6 cations Na^+ à la même distance $a/2$. L'indice de coordination est donc 6 pour les cations Na^+ et 6 pour les anions Cl^- , La coordinnence du sodium est de 6 est celle de l'ion chlorure est de 6.

La structure de type CsCl :

Dans la structure CsCl (voir figure II.5), les anions Cl^- forment un réseau cubique simple (CS), ils occupent les sommets d'un cube d'arête a . Les cations Cs^+ occupent le centre du cube. Cette structure correspond à deux réseaux cubiques simples se déduisant l'un de l'autre par une translation de type $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$.



unit cell Cesium Chloride

Figure II.5 : Représentation schématique de la structure CsCl (B2)

Coordonnées réduites :

Origine sur l'anion : $\text{Cl}^- (0, 0, 0)$, $\text{Cs}^+ (1/2, 1/2, 1/2)$.

Origine sur le cation : $\text{Cs}^+ (0, 0, 0)$, $\text{Cl}^- (1/2, 1/2, 1/2)$.

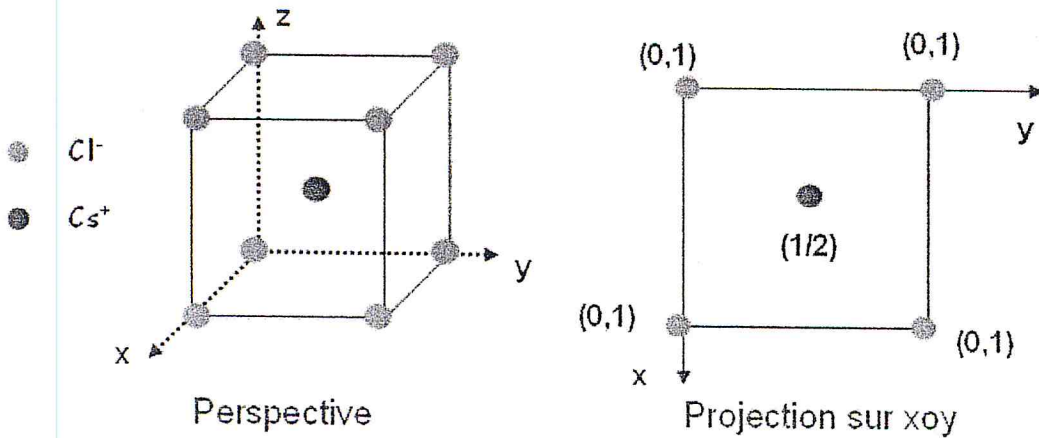


Figure.II.6 : Projection de la maille CsCl sur le plan xoy.

Nombre de motifs par maille :

La maille élémentaire comporte 8 anions Cl^- comptant chacun pour $1/8 \text{ Cl}^-$: $8 \times 1/8 = 1$ et un ion Cs^+ : $\text{Cs}^+ : 1 \times 1 = 1$

Le nombre de motifs ou groupements formulaires CsCl par maille est donc 1 motif CsCl /maille

Coordinance :

Chaque cation Cs^+ est entouré par 8 anions Cl^- situés à la même distance $a\sqrt{3}/2$. De même chaque anion Cl^- est entouré par 8 cations Cs^+ à la même distance $a\sqrt{3}/2$.

La coordinaire du césium est de 8 est celle de l'ion chlorure est de 8 : CsCl est une structure de coordinaire cubique 8-8.

II.4. Résultats et discussions :

Introduction

Nous avons utilisé une méthode de calcul premier principe FP-LAPW basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code wien2k [1], pour étudier les différentes propriétés structurales et électroniques des composés binaires à base de cérium CeX (X=S, Se, Te).

La disponibilité des données expérimentales permettent de juger de la précision de calcul de cette méthode (FP-LAPW).

La première étape consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul :

- Les valeurs de R_{mt} [Rayon du Sphère de muffin-tin, données en unité atomiques (u.a)] que nous avons utilisées représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :
 - 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
 - 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
- Le vecteur d'onde maximum K_{max} dans le réseau réciproque (vecteur d'onde pour les ondes planes).

Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés en fonction des paramètres R_{mt} et K_{max} et en fonction du nombre de point K dans la zone réduite de Brillouin.

Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérent (self-consistant) dans trois structures prédites NaCl (B1), CsCl (B2) et ZnS(B3), en utilisant les deux approximations LDA et GGA pour le potentiel d'échange et corrélation.

Les valeurs des Rmt, Kmax et le nombre de Kpoint choisies dans ce travail sont illustrées dans le tableau (II.1) :

		CeS	CeSe	CeTe
Rmt (LDA)	NaCl	2.5	2.5	2.5
	CsCl	2.5	2.5	2.5
	ZnS	2.5	2.5	2.5
Rmt (GGA)	NaCl	2.5	2.5	2.5
	CsCl	2.5	2.5	2.5
	ZnS	2.5	2.5	2.5
Kpoint		1000	1000	1000
R*Kmax		8	8	8

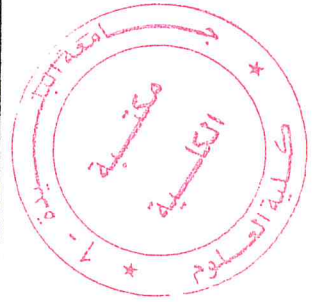


Tableau (II.1) : Paramètres utilisés dans les calculs.

II.4.1. Propriétés structurales des composés CeX (X=S, Se, Te) :

La première étape importante dans un calcul de FP-LAPW est la détermination des propriétés structurales d'un matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés (électroniques, magnétiques ... ect).

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre tel que le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B et sa dérivée B' par rapport à la pression, on a effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau « a », ensuite on a interpolé ces valeurs à une équation d'état de Murnaghan [41] donnée par :

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

E_0 et V_0 : sont l'énergie et le volume d'équilibre

B et B' : sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression :

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$

Les valeurs des paramètres structuraux calculés avec les deux approximations LDA et GGA sont rassemblés dans les tableaux (II.2, II.3, II.4).

Nous avons tracé la variation de l'énergie totale en fonction de volume, Les figures (II.7, II.8, II.9) représentent ces variations en utilisant les deux approximations GGA et LDA.

On peut tirer les conclusions suivantes:

- La phase NaCl est la phase la plus stable par rapport aux deux autres structures étudiées CsCl et ZnS.
- A haute pression ces composés vont adopter la structure CsCl et non ZnS.
- Les valeurs obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques.
- Néanmoins, les résultats obtenus par l'approximation GGA sont meilleurs que ceux obtenus par LDA (notamment pour le CeS et CeTe). Pour le CeSe, la LDA nous a fourni de meilleurs résultats par rapport à la LDA.
- Pour les phases B2 et B3 des composés CeX ; le manque des données expérimentales et théoriques, nous a amené à se contenter d'une comparaison entre les résultats obtenus par les deux approximations LDA et GGA en remarquer que Les valeurs des paramètres étudiés précédemment trouver par l'approximation LDA sont inférieures à ceux obtenues par GGA.
- Il est noté aussi que le paramètre de réseau augmente avec le numéro atomique Z. en parallèle le module de compressibilité diminue dans les trois phases B1, B2 et B3.

CeS	résultats		expérimental	théoriques
	LDA	GGA		
(B1)				
<i>a</i>	5.58	5.71	5.77 ^a	5.73 ^b 5.7 ^c
<i>B</i>	99.67	87.35	82.00 ^a	87.00 ^b 96.0 ^c
<i>B'</i>	4.66	2.92	2.2 ^a	4.83 ^b 4.7 ^c
(B2)				
<i>a</i>	3.38	3.46	-	-
<i>B</i>	109.75	90.28	-	-
<i>B'</i>	4.74	4.9	-	-
(B3)				
<i>A</i>	6.49	6.37	-	-
<i>B</i>	50.43	51.03	-	-
<i>B</i>	2.95	4.14	-	-

Tableaux.II.2 : Paramètre du réseau d'équilibre *a*, le module de compressibilité *B* et sa dérivé *B'* de composé CeS dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2) et ZnS (B3).

CeSe	résultats		expérimental	théorique	
	LDA	GGA			
(B1)					
<i>a</i>	5.81	5.59	5.99 ^a	5.96 ^b	5.98 ^c
<i>B</i>	83.44	70.42	76.00 ^a	74.4 ^b	83.4 ^c
<i>B'</i>	3.38	3.43	5.00 ^a	4.77 ^b	5.2 ^c
(B2)					
<i>a</i>	3.51	3.60	-	-	-
<i>B</i>	94.12	66.34	-	-	-
<i>B'</i>	4.15	3.85	-	-	-
(B3)					
<i>a</i>	6.23	6.65	-	-	-
<i>B</i>	60.07	42.36	-	-	-
<i>B'</i>	3.86	4.1	-	-	-

Tableaux.II.3 : paramètre du réseau d'équilibre *a*, le module de compressibilité *B* et sa dérivé *B'* de composé CeSe dans les phases NaCl (B1), CsCl (B2) et ZnS (B3).

CeTe	résultats		expérimental	théorique	
	LDA	GGA			
(B1)					
<i>a</i>	6.17	6.30	6.36 ^a	6.36 ^b	6.34 ^c
<i>B</i>	75.35	56.94	52.00 ^a	58.2 ^b	68.3 ^c
<i>B'</i>	4.08	4.87	13.6 ^a	5.15 ^b	4.8 ^c
(B2)					
<i>a</i>	3.72	3.81	-	-	-
<i>B</i>	67.60	44.69	-	-	-
<i>B'</i>	5.00	3.84	-	-	-
(B3)					
<i>a</i>	6.95	7.13	-	-	-
<i>B</i>	38.08	31.83	-	-	-
<i>B'</i>	2.54	3.24	-	-	-

Tableaux.II.4 : Paramètre du réseau d'équilibre *a*, le module de compressibilité *B* et sa dérivé *B'* de composé CeTe dans les phases NaCl(B1), CsCl(B2) et ZnS(B3).

a référence [42] ; b référence [43] ; c référence [44]

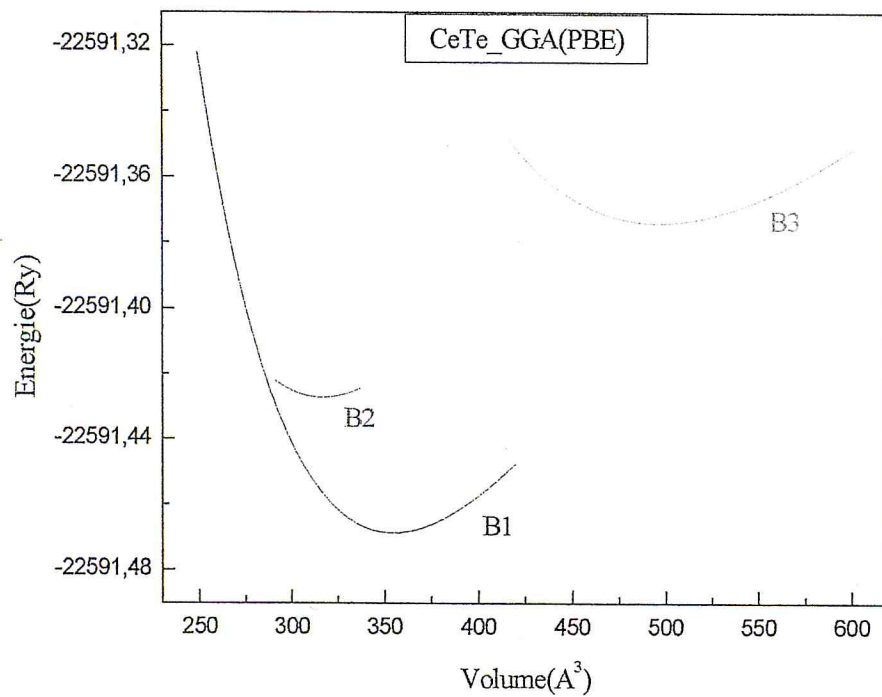
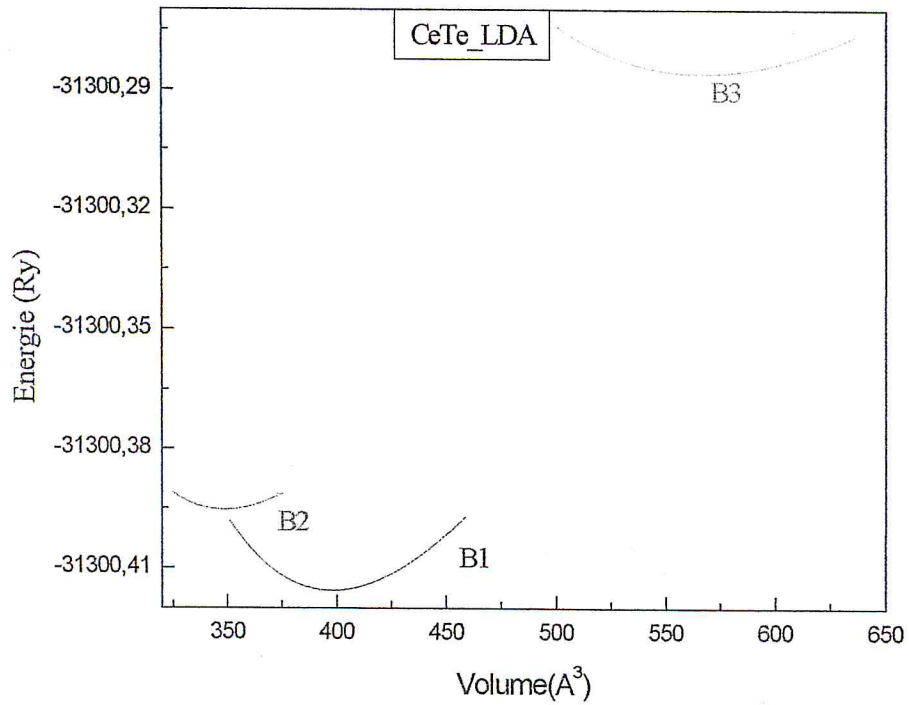


Figure.II.7: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 et B3 de CeTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

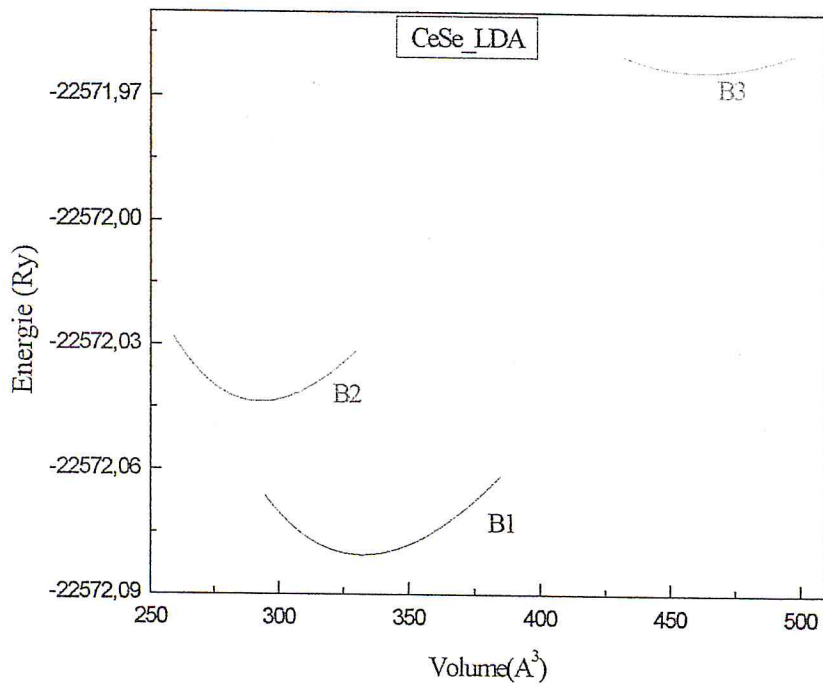
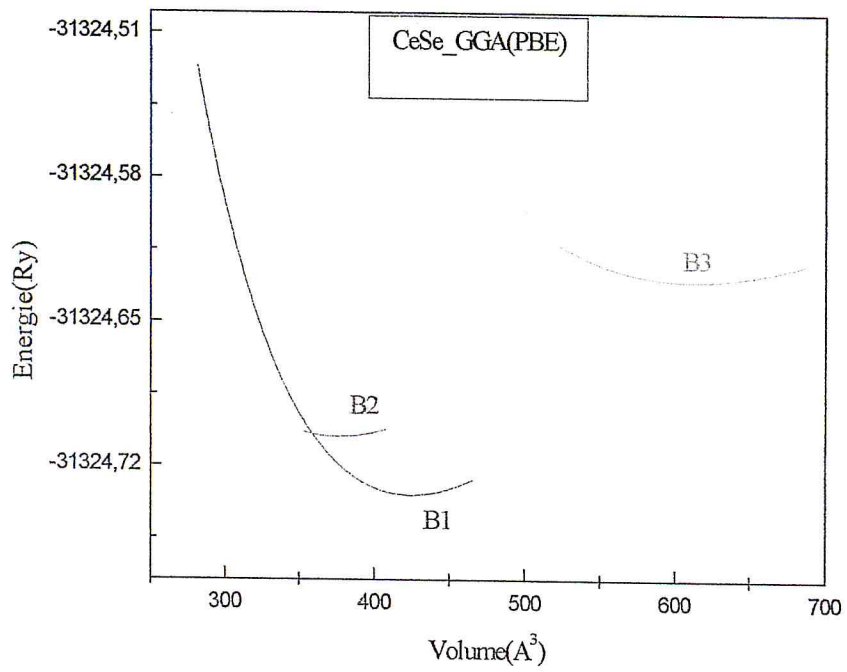


Figure.II.8: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 et B3 de CeSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

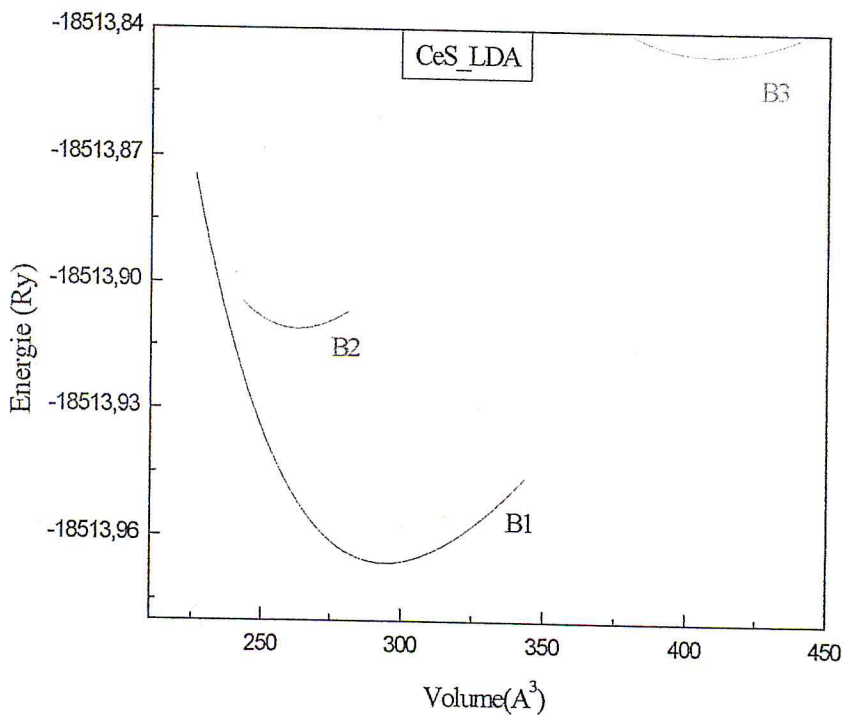
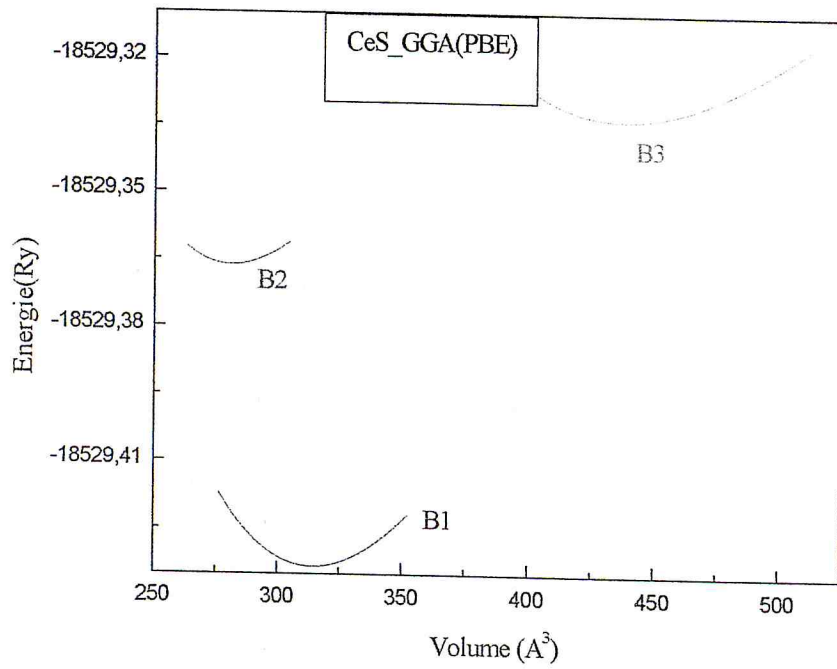


Figure.II.9: L'énergie en fonction du volume de structure B1, B2 et B3 de CeS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

II.4.2. Propriétés électronique des composés CeX (X=S, Se, Te) :

a) Structure de Bande électronique :

Nous avons étudié la structure électronique de bandes des composés CeX, dans la phase la plus stable NaCl (B1) en utilisant les deux approximations LDA et GGA.

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde, ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les courbes obtenues pour nos alliages qui représentent la structure de bande, sont donnée dans les figures (II.10, II.11, II.12).

Pour les composées CeX (X=S, Se, Te), on remarque qu'il y'a un chevauchement de bande au niveau de Fermi. Précisément au point Γ , le gap énergétique égal à zéro dans la première zone de Brillouin, ce qui explique l'aspect métallique de ces matériaux, ceci est en accord avec les mesures expérimentales [45].

Nous remarquons aussi qu'il y'a une forte hybridation entre l'état f de Ce avec les états d notamment d-t_{2g} de anion X.

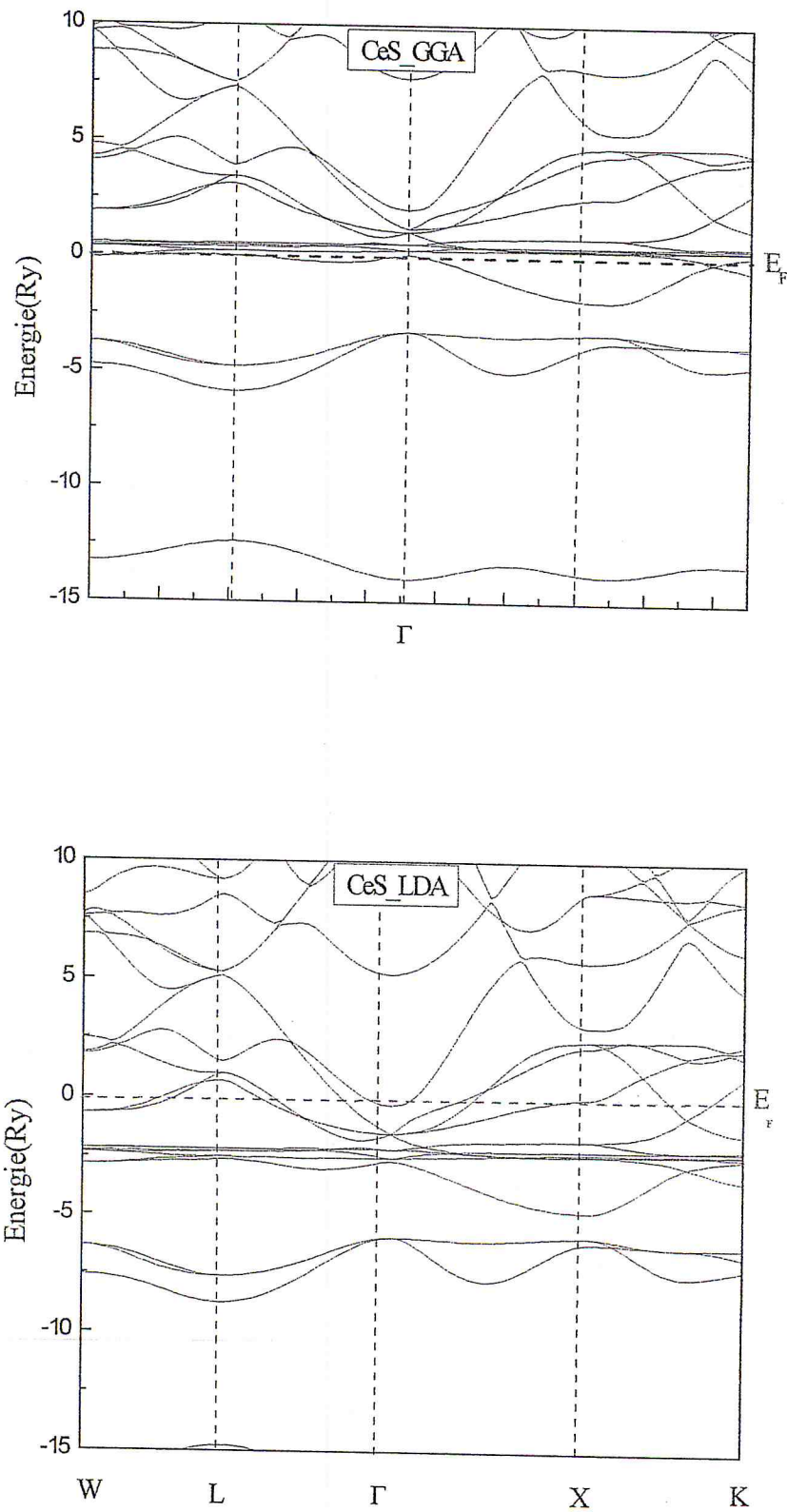


Figure.II.10: Structure de bandes de CeS, obtenue par les Deux approximations GGA et LDA.

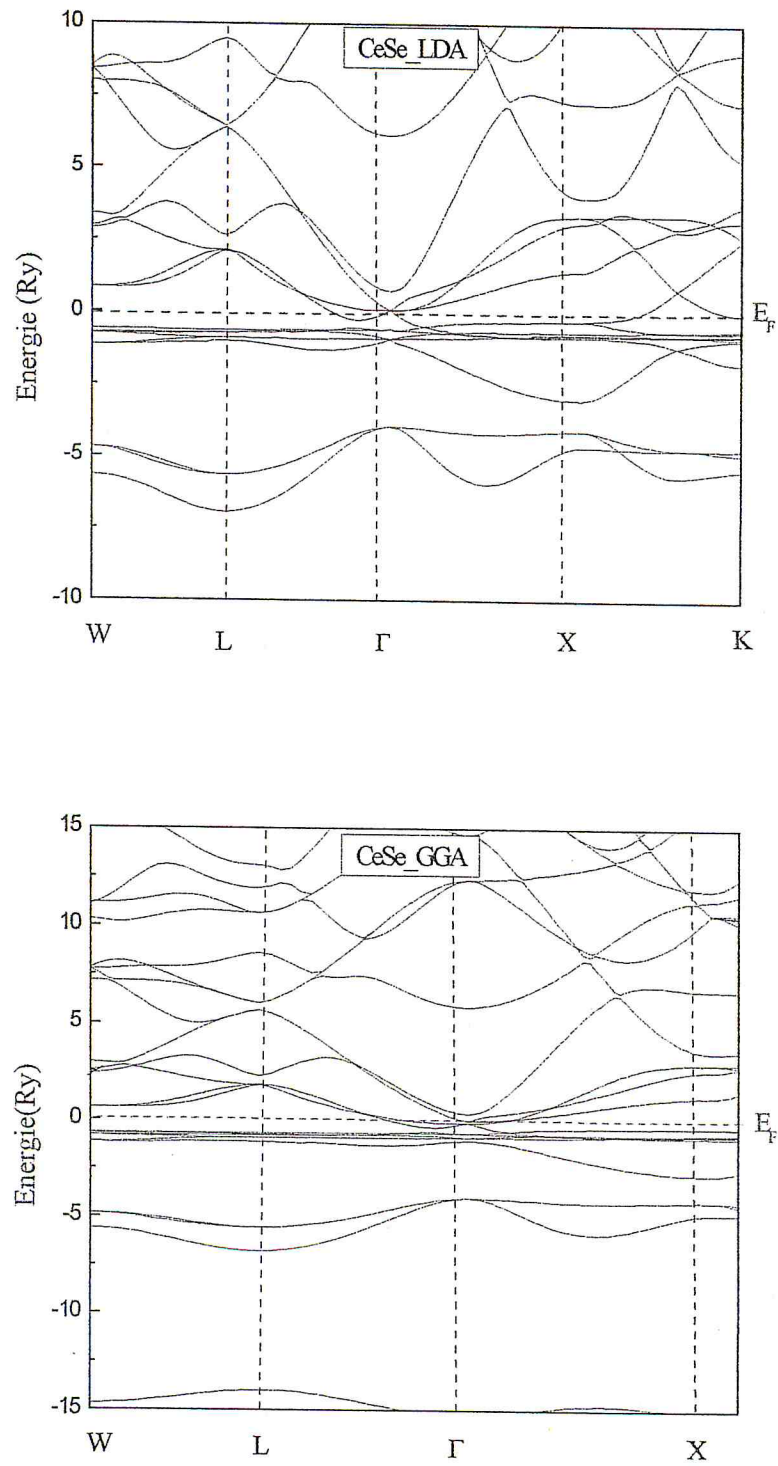


Figure.II.11: Structure de bandes de CeSe, obtenue par les Deux approximations GGA et LDA.

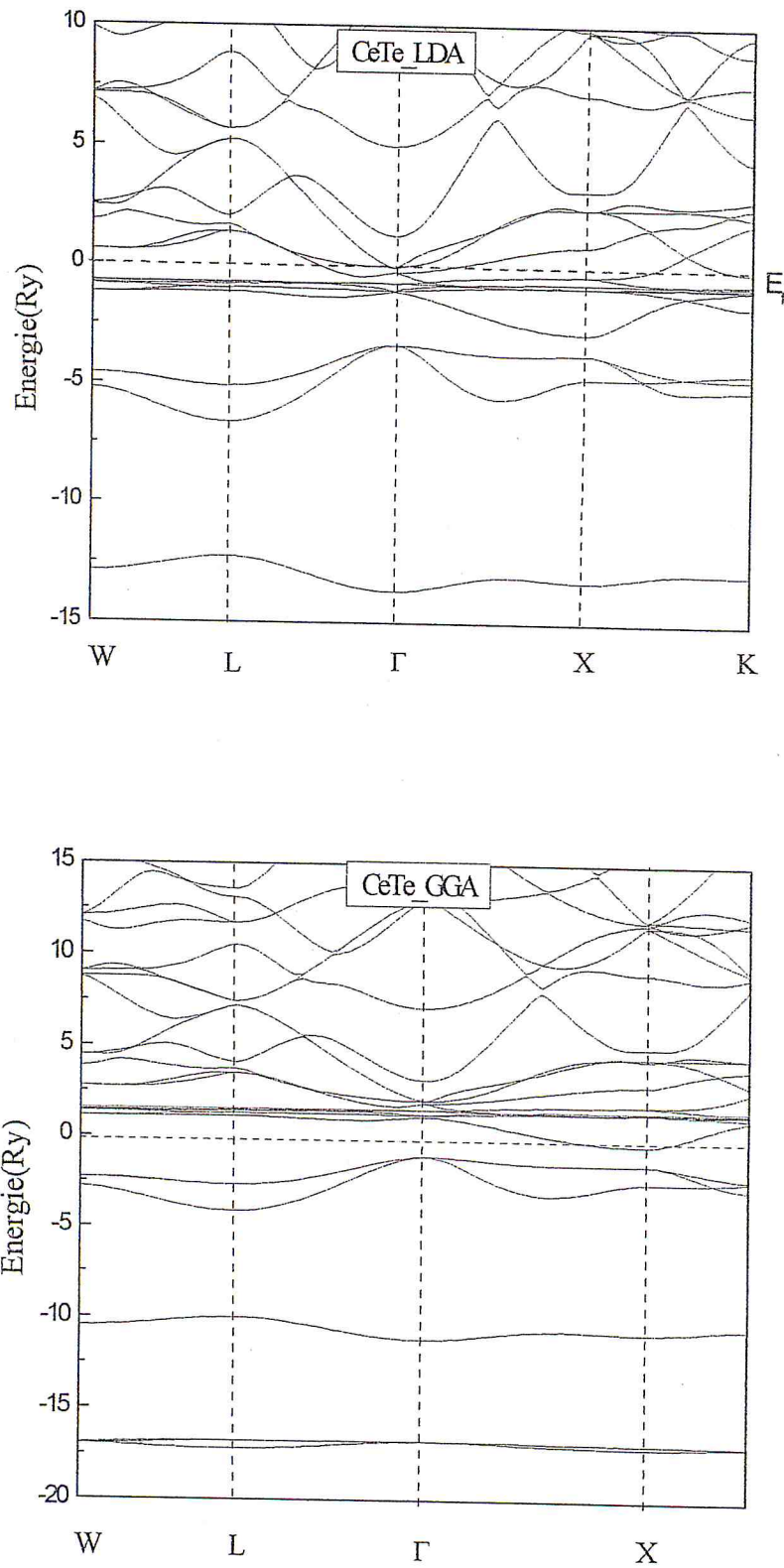


Figure.II.12: Structure de bandes de CeTe, obtenue par les Deux approximations GGA et LDA.

b) Densité d'états électroniques (DOS) :

Une étude détaillée a été consacrée à l'étude de la densité d'états électronique (DOS) pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau notamment celles de transport. Notre but était surtout de connaître la nature de la liaison dans ces matériaux, en étudiant le transfert de charge entre l'anion et le cation.

Les figures (II.13, II.14). Illustrent les densités d'états totales et partielles obtenues par la GGA pour les composés CeS, CeTe, et la figure (II.15) pour le composé CeSe obtenues par LDA.

Les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états projetée sur des orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d, f). Le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies.

Il est clair que le top de la bande de valence et le bas de la bande conduction (au niveau de Fermi) sont dominés par les états f de Ce, par contre la bande de valence est totalement prédominé par les états s et p de anion X.

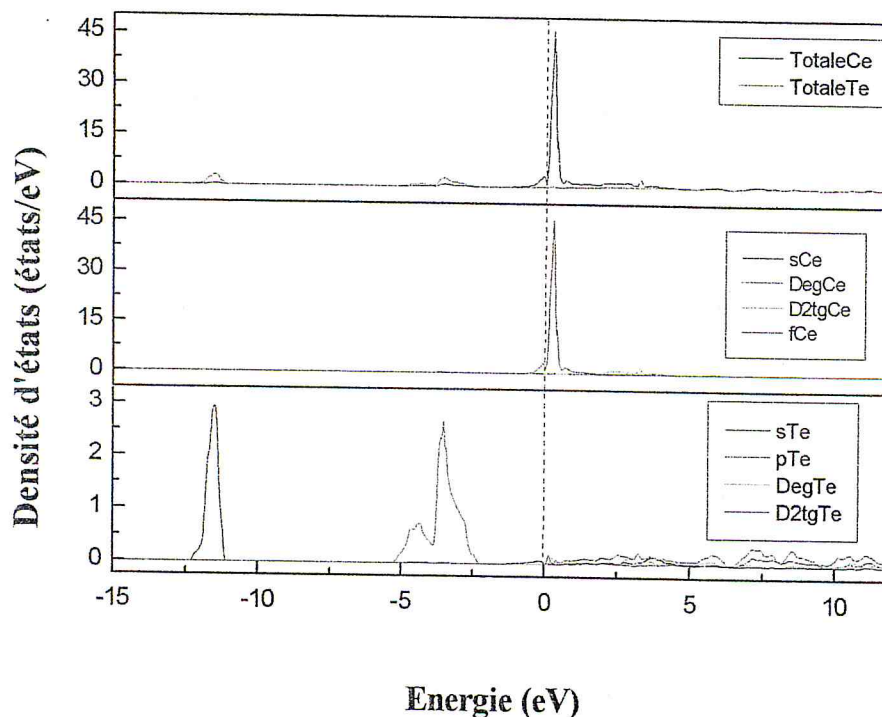


Figure.II.13: Densité d'états électronique de CeTe obtenue par l'approximation GGA.

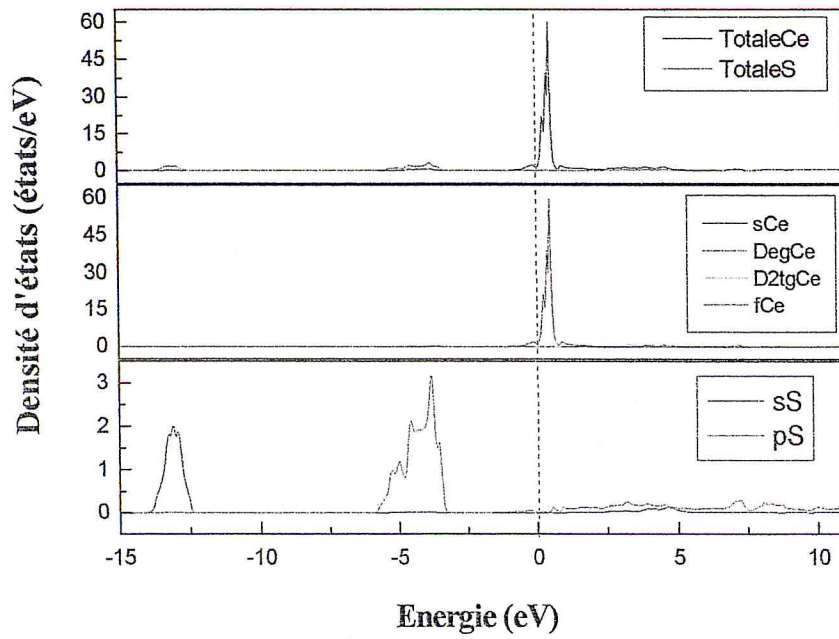


Figure.II.14: Densité d'états électronique de CeS obtenue par l'approximation GGA.

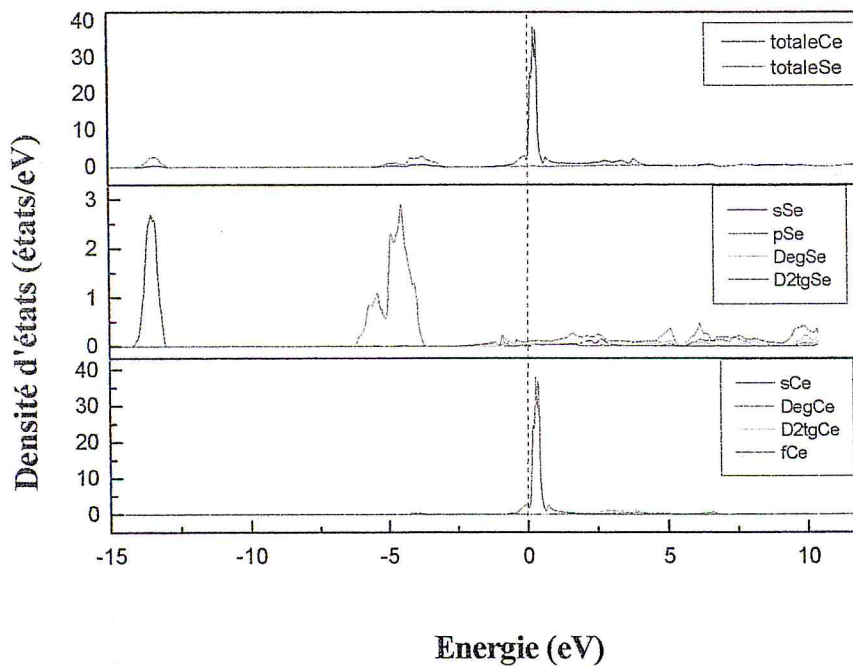


Figure.II.15: Densité d'états électronique de CeSe obtenue par l'approximation LDA.

c) Couplage Spin orbite :

L'étude expérimentale du splitting spin-orbite ΔSO , a été effectuée il y a plus de 30 ans [46]. Sur le plan théorique, plusieurs approximations ont été employées pour calculer ΔSO [47].

Pour une étude plus ou moins parfaite, la prise en considération de l'interaction spin orbite est plus qu'importante, l'éclatement au maximum de la bande de valence (Γ_{15V}) fut un paramètre important pour étudier les transitions électroniques dans les matériaux [48].

En présence de couplage spin-orbite, l'hybridation des orbitales de type p du sommet de la bande de valence ($\Gamma_{15V} = \text{états } p$) donne naissance à une bande Γ_{8V} doublement dégénérée et une bande Γ_{7V} avec une certaine distance ΔSO qu'on nomme splitting spin-orbite [49].

$$\Delta SO = E(\Gamma_{8V}) - E(\Gamma_{7V}) \quad (\text{II.3})$$

Le tableau (II.5) présente les valeurs des splitting spin orbite ΔSO calculées pour les Composés CeX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). On remarque une augmentation des valeurs du ΔSO avec le nombre atomique Z de l'anion. Cela est dû au fait que le maximum de la bande de valence à un caractère p provenant de l'anion et le splitting ΔSO de l'état p de valence augmente avec le nombre atomique Z [50].

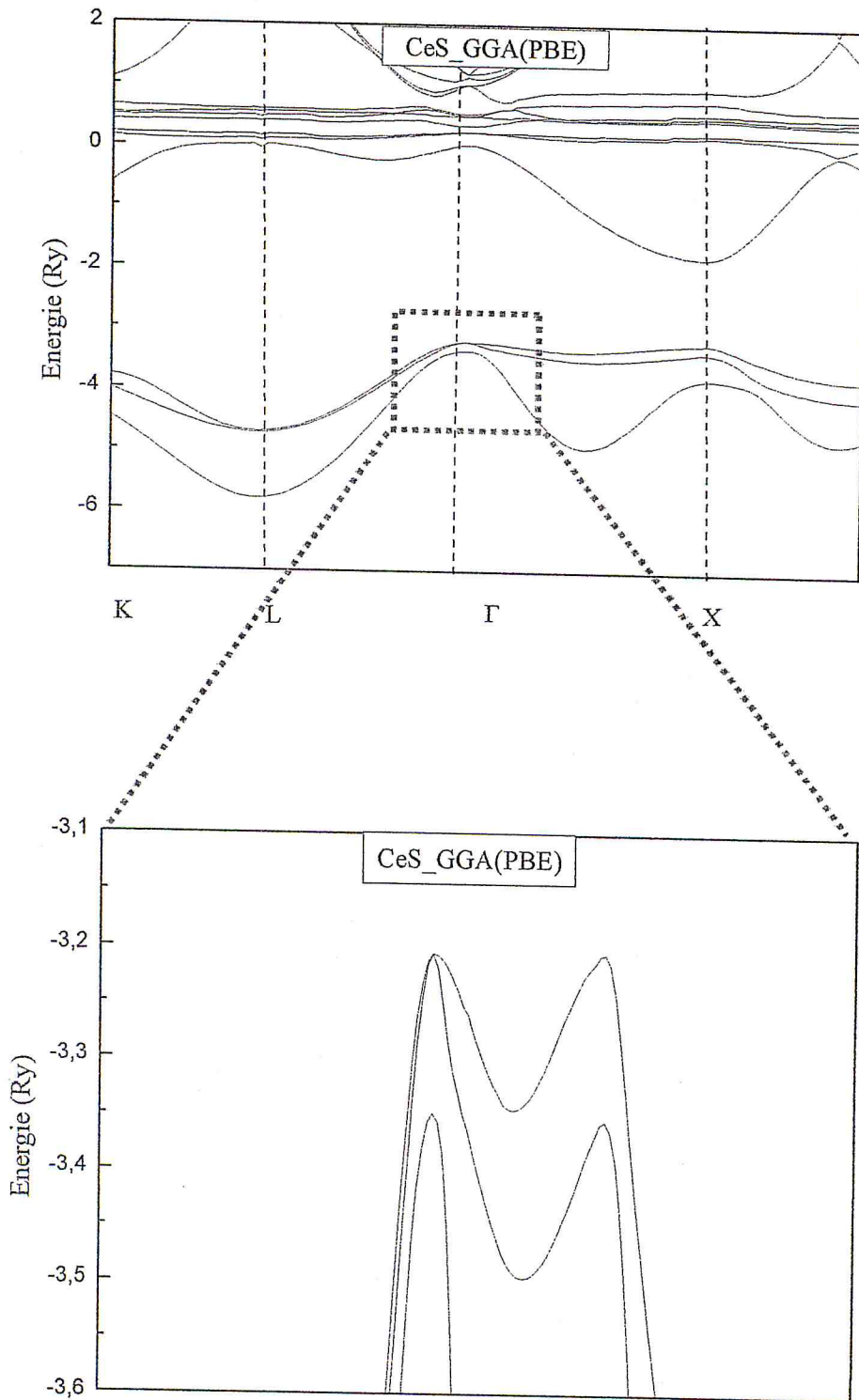


Figure.II.16: Structure de bande électronique du CeS en tenant compte du couplage spin orbite.

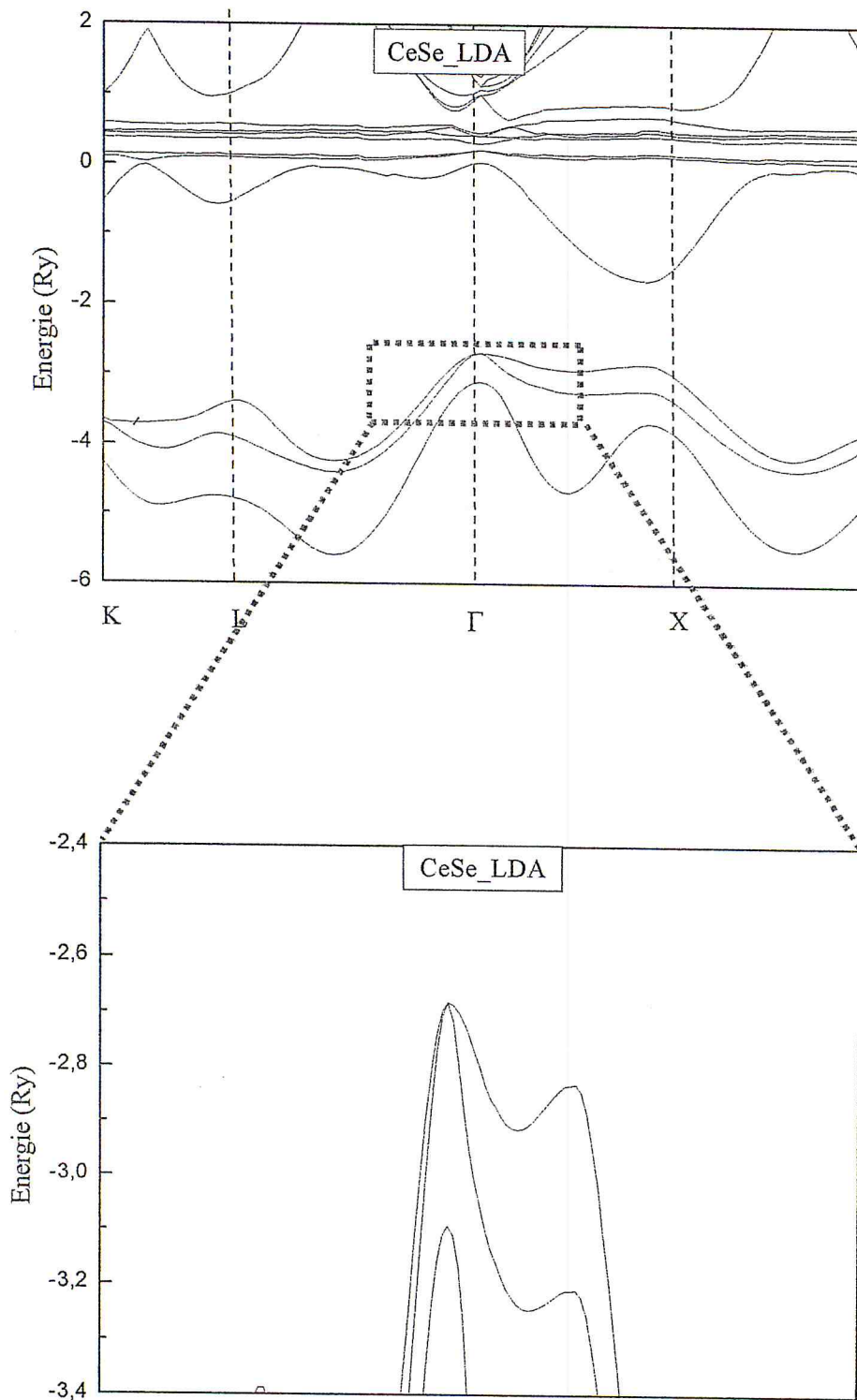


Figure.II.17: Structure de bande électronique du CeSe en tenant compte du couplage spin orbite

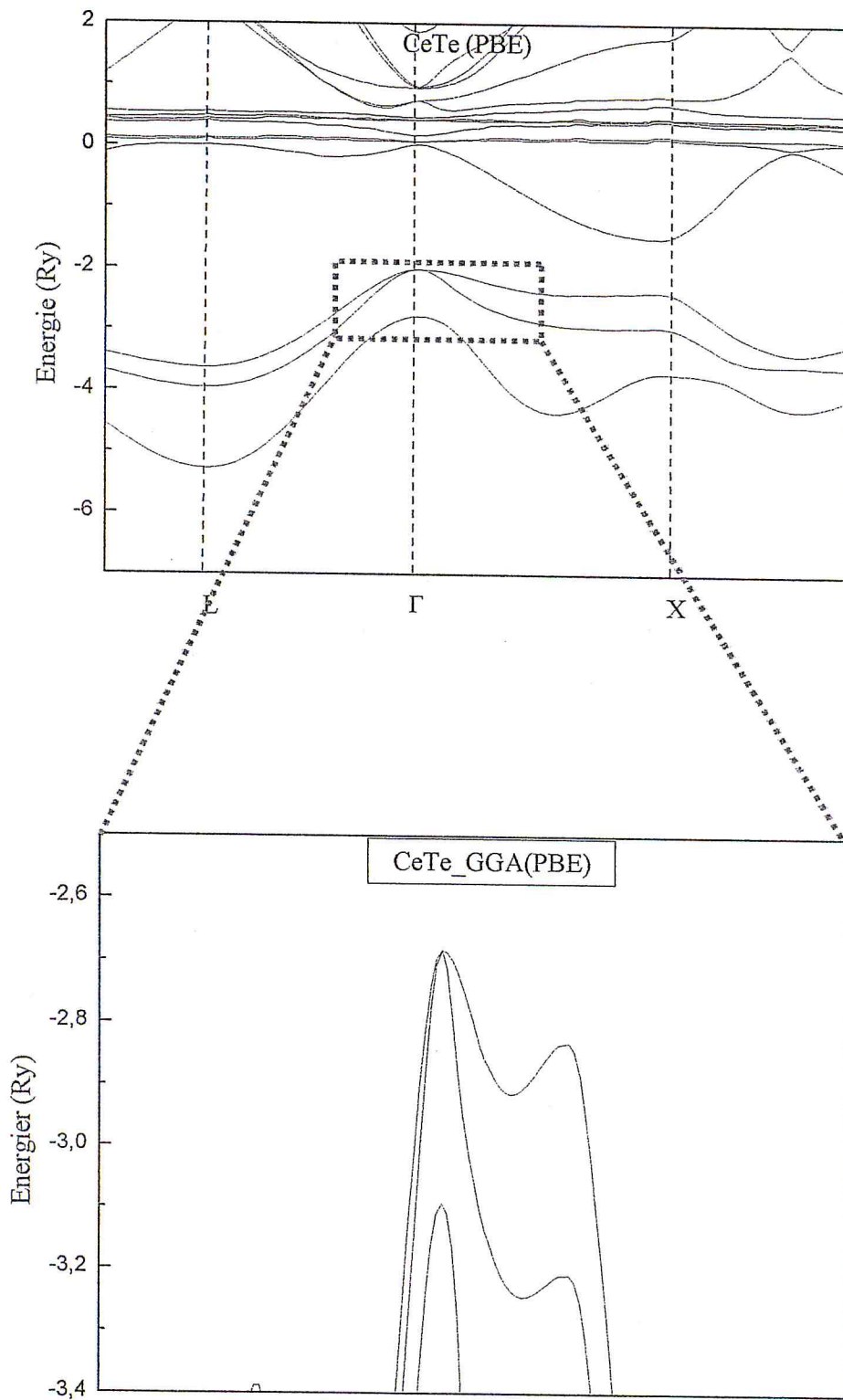


Figure.II.18: Structure de bande électronique du CeTe en tenant compte du couplage spin orbite

composée	CeS	CeSe	CeTe
Z (anion)	8	34	52
ΔSO	0.14	0.4	0.76

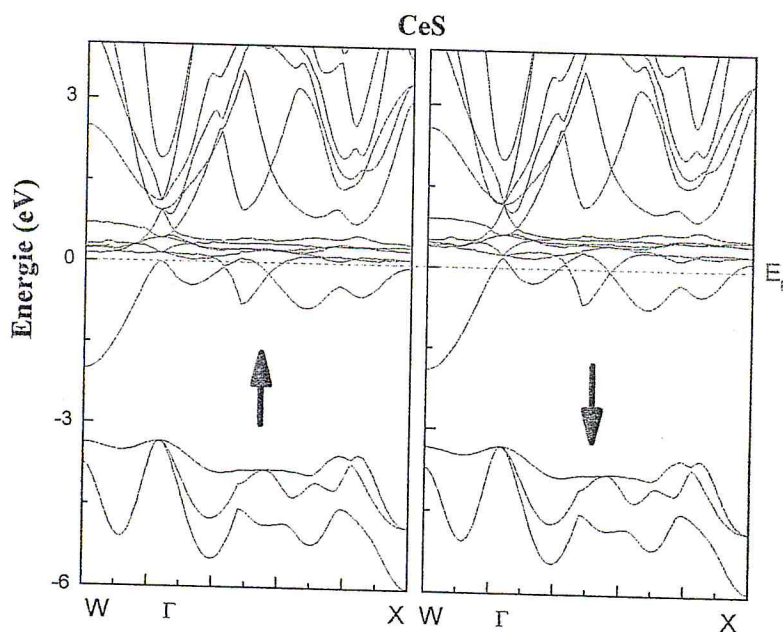
Tableau.II.5 : Les valeurs splitting spin-orbite ΔSO en (eV)

II.4.3. Propriétés magnétiques des composés CeX :

Grace à un calcul LAPW, et tenant compte de la polarisation de spin, nous avons trouvé que le moment magnétique total de spin est respectivement de l'ordre de $0,44 \mu_B$, $0,40 \mu_B$ et $0 \mu_B$ pour les trois binaires CeS, CeSe et CeTe, ce qui confirme le caractère magnétique de CeS et CeSe.

Les figures (II.19, II.20) représentent respectivement les structures de bandes électroniques des spins majoritaires (spin up \uparrow) et des spins minoritaires (spin down \downarrow) des composés binaires CeS et CeSe, tout au long des points de haute symétrie.

Il est donc clair la présence d'un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction dans les deux configurations électroniques up et down, ce qui explique et confirme l'aspect métallique et non semi métallique de ces deux composés (absence d'un gap pour les états up).



FigureII.19 : Structure de bandes up et down de CeS.

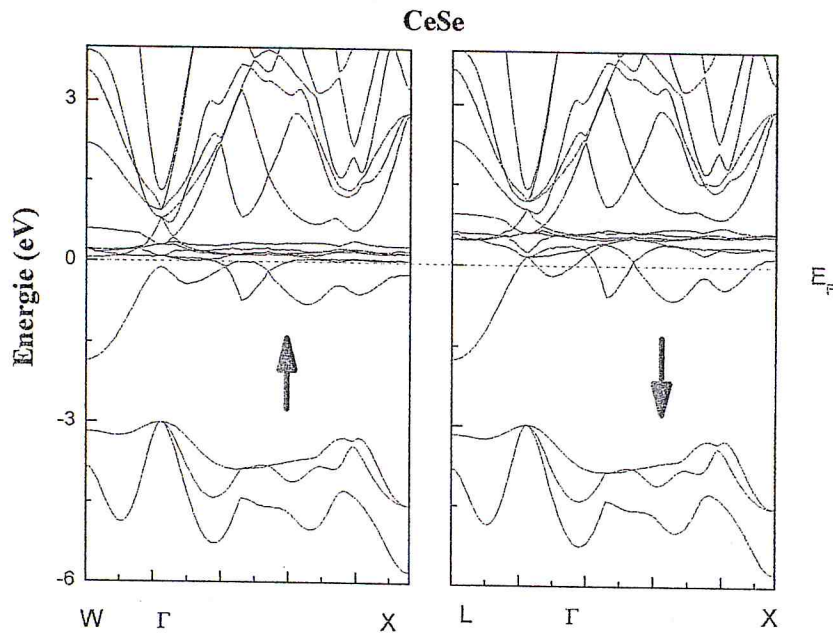


Figure II.20: Structure de bandes up et down de CeSe.

II.4.4. Effet de la pression:

Dans les calculs de la variation de l'énergie des quatre matériaux composés en fonction de volume, nous avons trouvé qu'ils cristallisent dans la structure NaCl, et qu'à haute pression ces binaires vont adopter la structure CsCl et non la structure ZnS. Il est donc intéressant de mener une recherche sur quelle valeur de pression ce changement de phase se produit.

La transition de phase se ferait à une pression où les énergies libres de Gibbs G [51,52] des deux structures seront identiques, avec :

$$G = E_0 + PV - TS \quad (\text{II.4})$$

Et comme tous nos calculs sont réalisés à une température nulle $T = 0\text{K}$, l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie [53]:

$$H = E + PV = G \quad (\text{II.5})$$

Ce qui permet de calculer la pression de transition entre les deux phases B1 vers B2.

La variation de l'énergie libre de Gibbs pour les deux phases (B1, B2) en fonction de la pression pour les binaires CeX ($X = \text{S, Se, Te}$) est respectivement représentée sur les figures (II.21, II.22, II.23)

Les valeurs de la pression de transition P_t sont illustrées dans le tableau (II.6), il est clair que nos résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales et valeurs théoriques antérieures.

	GGA (GPa)	LDA (GPa)	Exp (GPa)	Théo (GPa)
CeS	25.2	30.2	12.5 ^a	25.4 ^f
CeSe	16.9	16.3	17 ^b	12.4 ^d
CeTe	7.8	6.22	5.5 ^c	7.4 ^d

Tableau.II.6 : valeurs de la pression de transition de la phase NaCl vers la phase CsCl.

a Référence [54]

b Référence [55]

c Référence [56]

d Référence [57]

f Référence [34]

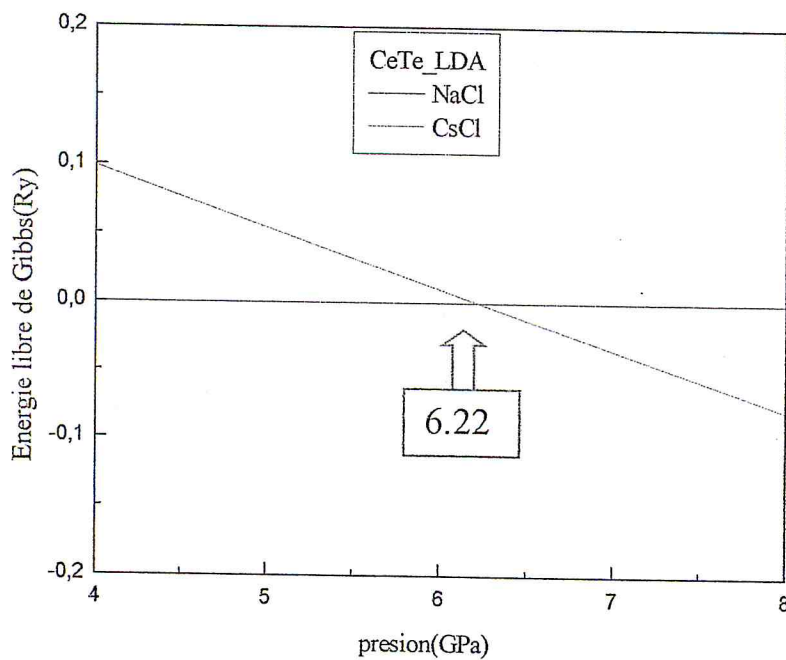
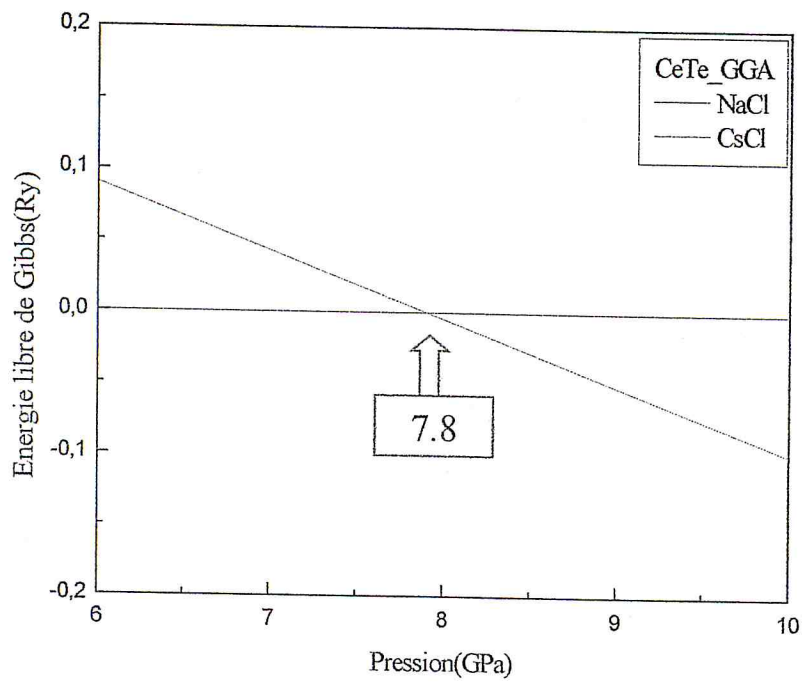


Figure.II.21: La variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression de CeTe obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

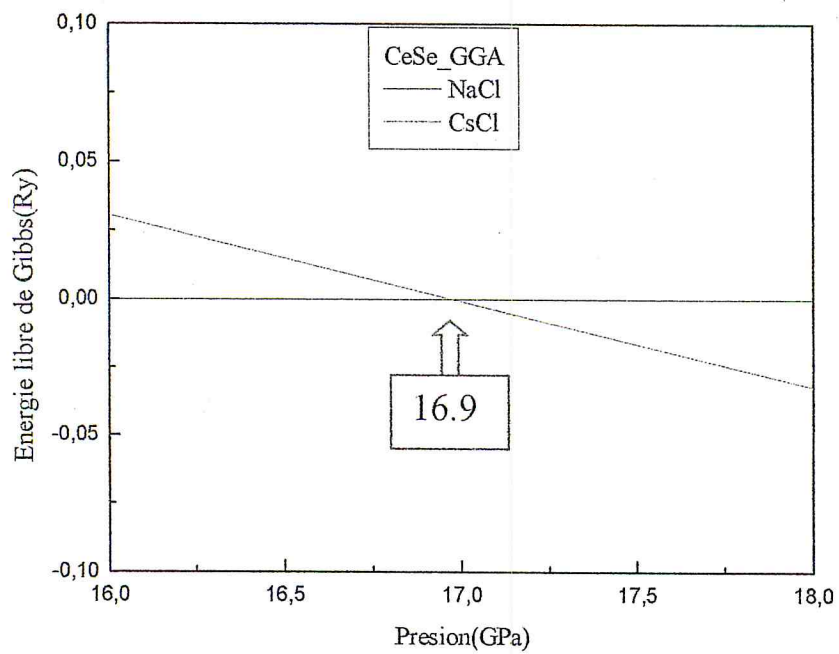
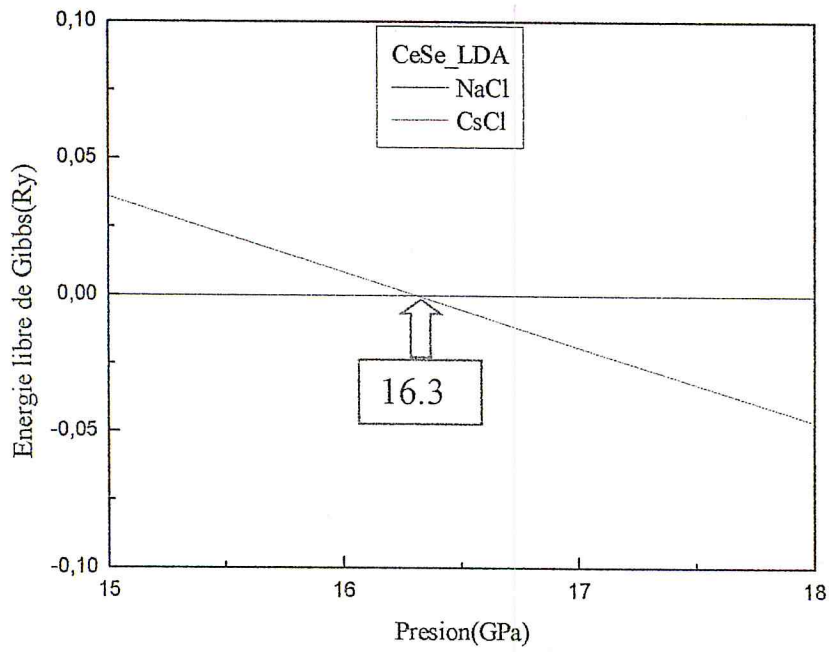


Figure.II.22: La variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression de CeSe obtenue par les deux approximations GGA et LDA

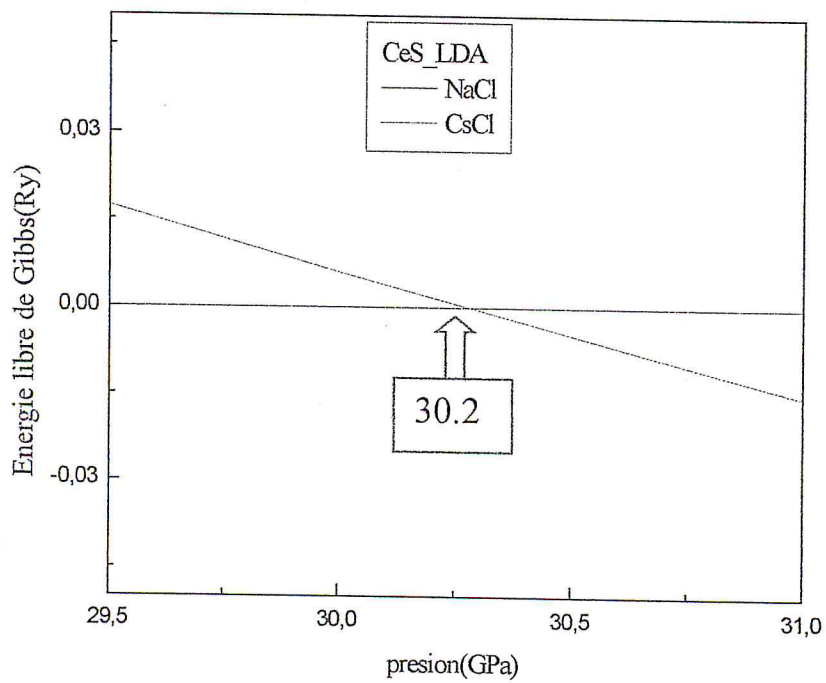
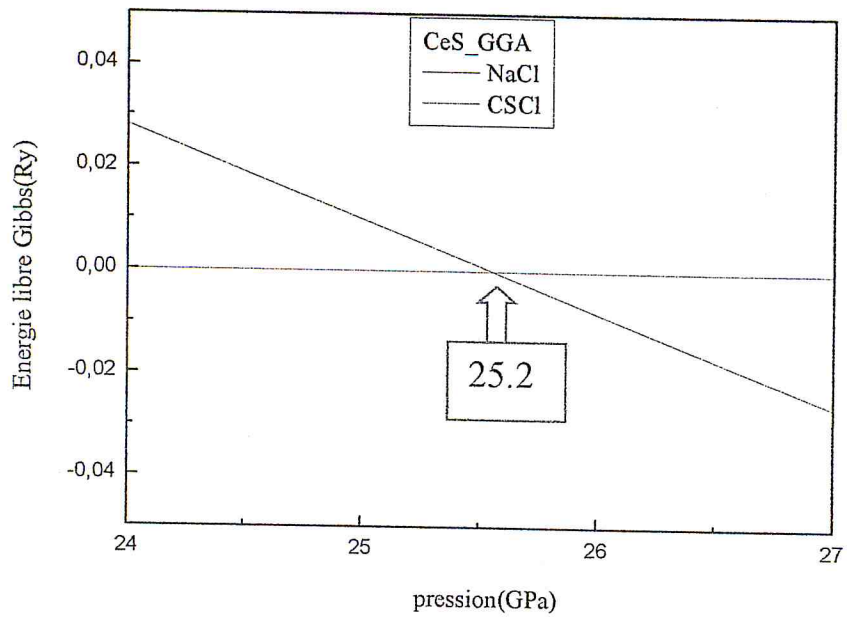


Figure.II.23: La variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la pression de CeS obtenue par les deux approximations GGA et LDA.

Conclusion générale

Conclusion générale

Tout au long de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques des composés CeX ($X=S, Se, Te$), en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité basée sur les deux approximations: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Nous avons calculé dans un premier temps, la variation de l'énergie totale des trios composés en fonction de volume dans les trois structures prédites NaCl, CsCl et ZnS, cela nous a permis de trouver que la phase NaCl est la structure la plus stable par rapport aux deux autres structures étudiées, et qu'à haute pression ces matériaux vont adopter la structure CsCl et non la structure ZnS.

Les valeurs des paramètres structuraux (le paramètre du réseau, le module de rigidité et sa dérivée), sont en une parfaite concordance avec les données expérimentales et théoriques pour les composés binaires.

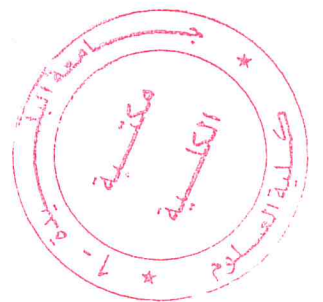
Dans un second travail, nous avons étudié les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'états électronique de ces trois matériaux binaires le long des lignes de haute symétrie de la zone de Briouillin dans la phase stable NaCl. Nous avons remarqué la présence d'un chevauchement entre la dernière bande de valence et la première bande de conduction, ce qui donne un aspect métallique pour ces quatre matériaux. L'étude magnétique des deux composés magnétiques CeS et CeSe a confirmé cet aspect métallique de ces matériaux (notons que le moment magnétique total de spin de CeTe est nul).

Ensuite, nous avons mené une étude sur l'effet de l'interaction de spin orbite sur la structure de bande électronique de ces composés. En fait ce couplage spin orbite est présenté par le splitting ΔSO qui est du à l'éclatement de la bande Γ_{15V} en deux bandes, Γ_{8V} doublement dégénérée et la bande Γ_{7V} , avec ΔSO est la différence d'énergie entre les deux bandes. Nous avons constaté une augmentation des valeurs du splitting ΔSO avec le nombre atomique Z de l'anion (S, Se, Te).

Enfin et en dernier lieu, nous avons recherché la valeur de la pression de transition de la phase NaCl vers la phase CsCl, en calculant la variation de l'énergie libre de Gibbs dans les deux structures. Nous avons obtenus des valeurs de la pression en bon accord avec les mesures expérimentales et les valeurs théoriques antérieures.

En conclusion, les calculs présentés dans ce travail ont l'originalité d'être effectués avec la méthode FP-LAPW. La fiabilité de nos résultats montre que cette méthode est un outil efficace pour la compréhension, le calcul et la prédiction des différentes propriétés des matériaux.

Références Bibliographiques



Références Bibliographiques

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicand G. Luitz, 'Wien2k, an augmented Plane- wave+ local orbitals program for calculating crytal properties', Kalheinz Schwarz, Techn. UniversitatWienna, Austria (2001).
- [2] P. Kiréev, 'la physique des semi-conducteur' Ed. Mir. Moscou (1979).
- [3] N.W. Ashcroft, N. d. Mermin, solid state Physic.Ed.Holt, Renehart and Winston Philadelphia, (1976).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [6] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C 10 (1977) 3107.
- [7] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J.Phys. B 9 (1976) 2971.
- [8] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B 18 (1978) 2701.
- [9] T. Takeda, J. Phys. F 9 (1979) 815.
- [10] A. H. Macdonald, W.E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C 13 (1980) 2675.
- [11] W. khon, L. J. Cham, Phys- Rev. 140. (1965) 1133.
- [12] W.Kohn, L.J.Sham, Phys.Rev 145, (1966) 561.
- [13] L.H. Thomas. "The Calculations of Atomic Fields". Proc. Camb. Phil. Soc., 23, (1927) 542
- [14] E. Fermi. Rend. Accad. Lincei, 6, (1927) 602
- [15] W. Kohn, Modern Physics. Rev, Vol. 71, (1999) 1253
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865
- [17] J. C.Slater, Phys. Rev. 81,385(1951).
- [18] J.C.Slater, Advences in Quantum Chemistry, pp.1, 35 (1964).

- [19] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1975).
- [20] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, (1981) 864.
- [21] J. C. Slater, Phys. Rev, 51, (1937) 846.
- [22] S. Cottenier, 'Density Functional Theory and the Family of (L) APW methods: a step-by-step introduction', Institutvoor Kernen Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium, (2002) ISBN 90-807215-1-4.
- [23] F.Elhaj-Hassan, Thèse de doctorat, Université de Metz, (2000).
- [24] T. Takeda, J. Phys. F 9 (1979) 815.
- [25] D. Singh, phys. Rev. B 44 (1991) 7451.
- [26] K.A. These Magister, Université de M'sila (2009).
- [27] S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. B 42 (1990) 8858.
- [28] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.
- [29] P. Blaha, D.J Singh, P.I. Sorantin, K. Schwarz, Phys. Rev. B 46 (1992) 1321.
- [30] Z. AYAT, thèse de magister, université d'Ouargla (2006).
- [31] J. Flahaut, 'les éléments de terres rares', Masson, Paris (1969).
- [32] J.M. Leger, Physique B 190 (1993) 84.
- [33] A. Svane, W. Temmerman, Z. Szotek, Theory Of Pressure -Induced Phase Transitions In Cerium Chalcogenides, physicerium Chalcogenides, physical Ral Rev, Vol 59 (1999).
- [34] V. Srivastav, A.K. Bandyonpadhyay, P.K. Jha, S.P. Sanyal, Journal of Physique and Chemistry of solids 64 (2003) 907-912.
- [35] M.Nakayama, N.Kimura, H. Aoki, A.Ochai, C. Terakura, T.Terashima, S. Uji, physical. RevB70, 054421 (2004).
- [36] Usine-nouvelle, article N75064
- [37] B. Yuan, TJ Webster, AK. Roy, Dovpress Rev. (2016) 2147.

- [38] L. Craig Perkins., C. Beall, O. Reese Matthew, T.M Barnes, ACS Appl Mater Interfaces (2017).
- [39] S. Hirano, K. T. Suzuki, 'Exposure metabolism and toxicity of rare earths and related compounds', Environmental Health Perspectives, Vol 104, pp 85-95 (1996).
- [40] Neil W. Ashcroft N. David Mermin, Solid State Physics, pp 77-78 (1976).
- [41] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [42] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, and M. Kharoubi, "First-principles study of structural, elastic and high-pressure properties of cerium chalcogenides," Physica B, vol. 363, pp. 255-261 (2005).
- [43] J. M. Leger, 'Chalcogenides and pnictides of cerium and uranium under high pressure', Physica B : Condensed Matter, vol. 190, no. 1, pp. 84-91 (1993).
- [44] A. Svane, W. Temmerman, Z. Szotek, 'Theory of pressureinduced phase transitions in cerium chalcogenides', Physical Rev. B, vol. 59, no. 12, pp. 7888-7892 (1999).
- [45] R. Eryiit, Condensed Matter Physics, Rev. (2014) 780245.
- [46] O. Madelun, L. Bornstein, Numerical Data and functional Relationships, Science and Technology, Vol 17 (1982).
- [47] P. Carrier, S. H. Wei, Phys. Rev. B 70, 035212 (2004).
- [48] A. Janotti, S. H. Wei, Appl. Phys. Lett. 81, 3957 (2002). ; S.H. Wei, A. Zunger, Phys. Rev. B 39 (1989) 6279.
- [49] F. Tinjoux, 'Mécanismes de formation des boites quantiques semiconductrices, application aux nanostructures II-VI et étude de leurs propriétés optiques', Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I (2003).
- [50] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M. Cohen and S. G. Louie, Phys. Rev. B50, 10780 (1994).
- [51] W. Wettling, J. Windscheif, solid state Commun.50 (1984) 33.
- [52] T. Seddik, R. Khenata, A. Bouhemadou, Ali H .Reshakd, F. Semari, B. Amrani C. M. S (2010) 05 .024.

- [53] M. Born, K. Huangin 'dynamical theory of Crystal lattices' Clarendon oxford (1954).
- [54] M. Croft, A. Jayaraman, Solid State Commun. 35,203 (1980).
- [55] J.M. Léger, A.M. Redon, J. Less-Common Met. 156, 137 (1989).
- [56] J.M Léger, R. Epain, J. Lories, D. Ravot, J .Rossat-Mignod Phys. Rev. B 28 (1983) 7125.
- [57] J.M. Léger, physica B 190 (1993) 84-91.
- [58] R.W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham. Phys. Rev. Lett. 56, (1986) 2415.
- [59] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen (2004).

