

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Laboratoire de physique quantique de la matière et modélisation mathématique

THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité : Physique-Sciences des matériaux

Intitulée

Le Rôle de l'élément de transition sur les propriétés physico-chimiques des composés intermétalliques RNi_5 (R : élément terre rare)

Présentée par : Thenia Ahmed

Le 23 juin 2022

Devant le jury :

Président	M ^F KHENATA Rabah	Pr.	(Université de Mascara)
Examineur	M ^F SAHNOUN Mohammed	Pr.	(Université de Mascara)
Examineur	M ^F YAKOUBI Abdelkader	Pr.	(Université de Sidi Bel-Abbès)
Examineur	M ^F KHACHAI Houari	Pr.	(Université de Sidi Bel-Abbès)
Examineur	M ^F ARBOUCHE Omar	Pr.	(Université de Saida)
Invité	M ^F MONIR Mohammed El Amine	MCA	(Université de Mascara)
Encadreur	M ^F BALTACH Hadj	Pr.	(Université de Mascara)

Année Universitaire : 2021-2022

Remerciements

Ce modeste travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physique Quantique, de la Matière et de la Modélisation Mathématique (*LPQ3M*) à l'université de Mascara.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur KHENATA Rabah directeur du laboratoire (*LPQ3M*) qui m'a accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie aussi très chaleureusement, le professeur BALTACH Hadj, mon directeur de thèse, pour m'avoir proposé une telle thématique d'étude fructueuse et enrichissant, pour nos nombreuses discussions scientifiques grâce à ses compétences et son expérience, par conséquent je lui offre mes compliments et ma reconnaissance

Je tiens à remercier le professeur KHENATA Rabah à l'université de Mascara pour l'honneur qui m'a fait de présider mon jury de thèse.

Je remercie infiniment Monsieur SAHNOUN Mohammed, Professeur à l'université de Mascara d'avoir accepté d'examiner mon travail de thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs, YAKOUBI Abdelkader et KHACHAI Houari, Professeurs à l'université de Sidi Bel Abbès d'avoir accepté tous d'examiner mon travail et pour leurs honorables participations à mon jury de thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur ARBOUCHE Omar, Professeur à l'université de Saida qui m'a fait l'honneur d'accepter d'évaluer mon travail.

Je tiens également à remercier Monsieur MOUNIR Mohammed El Amine MCA à l'université de Mascara d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse comme invité et surtout pour son aide dans l'amélioration et l'enrichissement de ce projet, et je n'oublierai jamais de remercier le Docteur BETTINE Abdelkrim pour son aide à la maîtrise de la manipulation du code WIEN2k.

Enfin, mes plus chers remerciements sont dédiés à tous les savants et les chercheurs du monde.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

**A la mémoire de mes parents*

** A ma femme*

** A mes filles Asmaa - Sarah -Amina*

** A mon fils Kada Nour El islam*

** A mes frères et mes sœurs*

**A tous ceux qui me sont chères*

TABLE DES MATIERES

Remerciements..... ii
 Dédicace..... iii
 Table des matières.....iv
 Liste des figures.....viii
 Liste des tableaux xi
 Introduction Générale 1

CHAPITRE I

Formulation théorique

Partie 1

I.1 -La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....5
 I.1.2 -Introduction5
 I.1.3- Principe du calcul (DFT)..... 6
 I.1.3.1-L'équation de Schrödinger.....6
 I.1.3.2- L'approximation de Born Oppenheimer.....7
 I.1.3.3-L'approximation de Hartree.....8
 I.1.3.4- L'approche de Hartree-Fock10
 I.1.3.5- L'approche de Hartree-Fock- slater10
 I.1.4- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....10
 I.1.4.1- Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité 11
 I.1.4.1.1-L'état fondamental.....11
 I.1.4.1.2-L'approche de Thomas-Fermi.....12
 I.1.4.1.3- Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....13
 I.1.4.1.4-Les équations de Kohn et Sham14
 I.1.5- La fonctionnelle d'échange et de corrélation16
 I.1.5.1-Approximation de la Densité Locale (LDA)16
 I.1.5.2-Approximation du Gradient Généralisé (GGA)17
 I.1.5.3- Le terme d'Hubbard (LDA+U), (GGA+U)17
 I.1.6- Les références méthodes de résolution des équations de Kohn et Sham.....18
 Conclusion21

Partie 2

I.2-Introduction.....	22
I.2.1-Théorème de Bloch et bases d'ondes planes.....	23
I.2.2 -La méthode des ondes planes augmentées(APW)	23
I.2.3 - La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAP.W).....	25
I.2.3.1-Principe de la méthode LAPW	25
I.2.4- Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locale (FP-LAPW+lo).....	26
I.2.5 -Méthode APW+lo	26
I.2.6.-L'effet de l'énergie de linéarisation (E_l).....	27
I.2.7- Construction des fonctions radiales.....	28
I.2.8 -Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	28
I.2.9- Les fenêtres d'énergies multiples.....	28
I.2.10- Développement en orbitales locales.....	29
I.2.11- Densité de charge de valence.....	29
I.2.12 -Le codeWIEN2k.....	30
Référence	33

CHAPITRE II

Les composés intermétalliques RNi_5 (R= terre-rare)

II.1-Introduction.....	36
II.2 -Rappels généraux sur les composés de type intermétalliques RT5.....	37
II.2.1- Caractéristiques des structures cristallines RT5.....	37
II.2.2- Caractéristiques des binaires R-Ni et R-Co.....	40
II.2.2.1- Caractéristiques magnétiques principaux.....	41
II.2.2.2-Modification du paramètre de maille	43
II.2.2.3-Hybridation à l'interface	43
II.3 -Les références classe des matériaux magnétiques	43
II.3.1- Matériaux diamagnétique	43
II.3.2- Matériaux paramagnétiques.....	44
II.3.3- Matériaux ferromagnétique.....	44
II.3.4- Matériaux antiferromagnétique.....	44

II.4-Equations et relations utilisées pour l'évaluation du Moment magnétique	45
II.5-Méthode de préparation des composés intermétalliques RNi5.....	46
II.6 - Applications des matériaux à base de terres rares et métaux de transition	47
II.6.1-Le principe de la réfrigération magnétique	48
Conclusion.....	48
Références.....	49

CHAPITRE III

Etude des propriétés physico-chimiques de Gd, Sm et Ni

III- Introduction :.....	51
III.1- Présentation de structures cristallines de nos matériaux.....	51
III.2 -Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du Gd et Sm	53
III.2.1- Détails de calcul.....	53
III.2.2- Etude des propriétés structurales.....	53
III.2.2.1- Paramètre de réseau à l'équilibre	53
III.2.3-Etude des propriétés électroniques de Gd et Sm.....	56
III.2.3.1- Structure de bandes.....	56
III.2.3.2- Densité d'états (TDOS et PDOS).....	59
III.2.4- Propriétés magnétiques.....	62
III.3-Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de Ni	62
III.3.1-Détails de calcul.....	62
III.3.2- Paramètre de réseau à l'équilibre	63
III.3.3 - Propriétés électroniques	64
III.3.3.1- Structure de bandes.....	64
III.3.3.2- Densité d'états (DOS).....	66
III.3.4- Propriétés magnétiques.....	67
Références	68

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimiques des composés intermétalliques de $GdNi_3T_2$ (T=Cr, Fe et Co)

IV- Introduction :	70
IV.1- Présentation de structures cristallines de nos matériaux	71
IV.2.-Détails de calcul	72
IV.3- Etude des propriétés structurale.....	72
IV.3.1- Paramètre de réseau à l'équilibre.....	73
IV.3.2- L'énergie de formation(E_f)	76
IV.4- Etude des propriétés électroniques.....	77
IV.4.1- Structures de bandes	77
IV.4.2-Densités d'états. (DOS).....	81
IV.5.- Etude des propriétés magnétiques.....	85
Conclusion.....	87
Références	88

CHAPITRE V

Etude des propriétés physico-chimiques des composés intermétalliques de $SmNi_3T_2$ (T=Cr, Fe et Co)

V-Introduction	90
V.1-Détails de calcul	90
V.2-présentation de structures cristallines de nos matériaux.....	91
V.3- Etudes des Propriétés structurales.....	92
V.3.1- Paramètres de maille.....	92
V.3.2- L'énergie de formation(E_f)	97
V.4 -Etude des propriétés électroniques.....	98
V.4.1 –Structure de bandes.....	98
V.4.2 –Densités d'états.....	101
V.5 - Etude des Propriétés magnétiques.....	105
Références	107
Conclusion générale et perspectives.....	108
Résumé	110

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Système polyparticule et polysystème mono particule.....	8
Figure I.2 : Représentation simplifiée du terme de répulsion électronique U.....	17
Figure I.3 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.....	20
Figure I.4 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle(II).	24
Figure I.5 : Exemple de fenêtres avec un état semi-coeur.....	29
Figure I.6 : La structure du programme WIEN2k.....	32
Figure II.1 : Représentation les terre-rare dans le tableau périodique.....	37
Figure II.2 : Représentation de la structure type CaCu ₅ dans les composés RNi ₅	38
Figure II.3 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du rayon atomique.....	39
Figure II.4 Exemple de diagrammes de phase pour les systèmes binaires Sm-Co et Er-Co..	41
Figure II.5 : Schéma du mécanisme d'interaction entre les moments magnétiques dans les composés intermétalliques R-T. (F-couplage ferromagnétique, AF- couplage antiferromagnétique, Hyb.- hybridation 3d-5d, L4f-5d- l'échange local 4f-5d, s.o.- l'interaction spin-orbite).....	42
Figure II.6 : Les trois types d'ordre magnétiques, a-ferromagnétisme, b-antiferromagnétisme c- ferrimagnétisme.....	44
Figure III.1 : Structure cristalline de Gd, Sm et Ni.....	52
Figure III.2-a : Variation de l'énergie totale E_0 de Gd en fonction volume pour les deux phases NM et FM.....	54
Figure III.2-b : Variation de l'énergie totale E_0 de Gd en fonction du rapport c/a% en phase FM.....	54
Figure III.3-a : Variation de l'énergie totale E_0 du Sm en fonction du volume pour les deux phases NM et FM.....	55
Figure III.3-b : Variation de l'énergie totale E_0 du Sm en fonction du rapport c/% en phase FM.....	55
Figure III.4 : Première zone de Brillouin pour une structure hexagonale simple.....	57
Figure III.5 : Structure de bandes de Gd (spin-dn et spin-up) par l'approximation PBE-GGA+U.....	58
Figure III.6 : Structure de bandes (Sm) : (a) - spin-dn, (b)- spin-up par l'approximation PBE-GGA+U.....	59

Figure III.7 : Densités d'états totale et partielles (Gd) (spin-up et spin-down) obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.....	60
Figure III.8 : Densités d'états du Sm (spin-up et spin-dn) a-Totale, b- Partielles obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.....	61
Figure III.9 : Variation de l'énergie totale E_0 optimisée en fonction du volume en (\AA^3) dans la phase FM et NM obtenues par l'approximation PBE-GGA	63
Figure III.10 : La première zone de Brillouin avec la représentation des points et lignes de haute symétrie. Pour une structure cubique simple.....	64
Figure III.11 : Structure de bandes (Ni) : a- spin-up, b- spin-dn obtenue Par l'approximation PBE-GGA+U..	65
Figure III.12 : Densités d'états totale et partielles (spin-up et spin-dn) obtenue par l'approximation PBE-GGA+U.....	66
Figure IV.1 : Structure cristalline de GdNi_5 , GdNi_3Cr_2 , GdNi_3Fe_2 et GdNi_3Co_2	71
Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale E_0 optimisée en fonction du volume de :	
a)- GdNi_5 , b)- GdNi_3Cr_2 en phase NM et FM par l'approximation PBE –GGA.....	73
Figure IV.3 : Variation de l'énergie totale E_0 optimisée en fonction du volume de :	
c- GdNi_3Fe_2 , d- GdNi_3Co_2 en NM et FM par l'approximation PBE –GGA.....	74
Figure IV.4 : Variation de $E - E_0$ (Ry) en fonction du rapport $c/a\%$ de : a- GdNi_5 , b- GdNi_3Cr_2 en phase FM par l'approximation PBE-GGA.....	74
Figure IV.5 : Variation de $E - E_0$ (Ry) en fonction du rapport $c/a\%$ de : c- GdNi_3Fe_2 , d- GdNi_3Co_2 en phase FM par l'approximation PBE-GGA.....	75
Figure IV.6: Structure de bandes (spin up et spin dn) de GdNi_5 par l'approximation PBE-GGA +U.....	78
Figure IV.7 : Structure de bandes (spin-up et spin down) de GdNi_3Co_2 par l'approximation PBE-GGA +U.....	79
Figure IV.8 : Structure de bandes (spin-up et spin-down) de GdNi_3Fe_2 par l'approximation PBE-GGA +U.....	79
Figure IV.9 : Structure de bandes (spin-up et spin-down) de GdNi_3Cr_2 par l'approximation PBE-GGA +U	80
Figure IV.10 : Densités d'états Total et partielles (spin-up et spin-dn) pour GdNi_5 par l'approximation PBE-GGA +U.....	81
Figure IV.11 : Densités d'états totale et partielles (spin-up et spin-down) pour GdNi_3Cr_2 par l'approximation PBE-GGA +U.....	82

Figure IV.12 : Densités d'états totale et partielles (spin-up et spin-down) pour $GdNi_3Fe_2$ par l'approximation PBE-GGA +U.....	83
Figure IV.13 : Densité d'états total et partielles (spin-up et spin-dn) pour $GdNi_3Co_2$ par l'approximation PBE-GGA +U.....	84
Figure V.1 : Structure cristalline de $SmNi_5$, $SmNi_3Cr_2$, $SmNi_3Fe_2$ et $SmNi_3Co_2$	91
Figure V.2 : Variation de l'énergie totale E_0 (Ry) optimisée en fonction de volume (a.u) ³ de (a)- $SmNi_5$, (b)- $SmNi_3Cr_2$ dans les deux phases FM et NM par l'approximation PBE-GGA	93
Figure V.3 : Variation de l'énergie totale E_0 (Ry) optimisée en fonction de volume (a.u) ³ de (c)- $SmNi_3Fe_2$ et (d)- $SmNi_3Co_2$ dans les deux phases FM et NM par l'approximation PBE-GGA	94
Figure V.4 : Variation de $E - E_0$ (Ry) en fonction du rapport $c/a\%$ de : a- $SmNi_5$, b- $SmNi_3Cr_2$ en phase FM par l'approximation PBE-GGA.....	95
Figure V.5 : Variation de $E - E_0$ (Ry) en fonction du rapport $c/a\%$ de : c- $SmNi_3Fe_2$, d- $SmNi_3Co_2$ en phase FM par l'approximation PBE-GGA.....	95
Figure V.6: Structures de bandes en spin- up et spin- dn pour $SmNi_5$ obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.....	99
Figure V.7: Structures de bandes en spin- up et spin- dn pour $SmNi_3Cr_2$ obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.....	99
Figure V.8 : Structures de bandes en spin- up et spin- dn pour $SmNi_3Fe_2$ obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.....	100
Figure V.9 : Structures de bandes en spin- up et spin- dn pour $SmNi_3Co_2$ obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.	100
Figure V.10 : Densité d'états total et partielles en spin- up et spin- dn de $SmNi_5$ obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.....	101
Figure V.11 : Densités d'états totale et partielles en spin- up et spin- dn pour $SmNi_3Cr_2$ obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.....	102
Figure V.12 : Densité d'état total et partielles en spin- up et spin- dn pour $SmNi_3Fe_2$ obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.....	103
Figure V.13 : Densités d'état totale et partielles en spin- up et spin- dn pour $SmNi_3Co_2$ obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.....	104

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1: Coordonnées et symétries cristallographiques des sites atomiques dans la structure RCu ₅	38
Tableau III.1: Présentation des paramètres de réseau à l'équilibre (a_0 , c_0), le module de compressibilité (B), sa première dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale E_0 pour Gd et Sm en fonction du volume obtenus par l'approximation PBE-GGA.....	56
Tableau III.2: Calcul du moment magnétique atomique, interstitiel et total (en μB) Pour Gd et Sm par l'approximation PBE-GGA+U.....	62
Tableau III.3 : Présentation des paramètres de réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B), sa première dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale E_0 pour Ni dans la phase FM et NM obtenues par l'approximation PBE-GGA.....	63
Tableau III.4 : Calcul du moment magnétique atomique, interstitiel et total (μB) pour Ni par l'approximation PBE-GGA+U.....	67
Tableau IV.1: Les paramètres de réseau à l'équilibre (a_0, c_0), le module de compressibilité (B), sa première dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale E_0 des alliages GdNi ₅ , GdNi ₃ T ₂ (T = Cr, Fe et Co) obtenus par l'approximation PBE-GGA.....	76
Tableau IV.2 : L'énergie de formation calculée E_f (Ry) des alliages GdNi ₅ , GdNi ₃ Cr ₂ , GdNi ₃ Fe ₂ et GdNi ₃ Co ₂ dans la phase ferromagnétique (FM).et l'énergie individuelle des atomes Gd, Ni, Cr, Fe et Co par PBE-GGA.....	77
Tableau IV.3 : Les résultats du moment magnétique total, atomique et interstitielle de chaque site dans les alliages GdNi ₃ T ₂ (T = Ni, Cr et Fe), par l'approximation PBE-GGA+U.....	86
Tableau V.1: Paramètres de réseau à l'équilibre (a_0), (c_0), le module de Compressibilité (B) sa première dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale E_0 des alliages SmNi ₅ , SmNi ₃ T ₂ (T = Cr, Fe et Co) obtenus par l'approximation. PBE-GGA...	96
Tableau V.2 : Énergie de formation (E_f), énergie E_0 des alliages SmNi ₅ , SmNi ₃ Cr ₂ , SmNi ₃ Fe ₂ et SmNi ₃ Co ₂ dans la phase ferromagnétique (FM) et la somme des énergies des atomes (Sm, Ni, Cr, Fe et Co) qui constituent chaque alliage.....	97
Tableau V.3 : Calcul du moment magnétique total, atomique et interstitiel de SmNi ₅ et SmNi ₃ T ₂ (T =Cr, Fe et Co) obtenus par l'approximation PBE-GGA+U.....	105

Introduction générale

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un progrès impressionnant de par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, dans des nouvelles technologies.

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physico-chimiques spécifiques c'est l'objectif majeur de l'industrie actuelle à tous les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement biomatériaux, énergie etc.).

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans les éléments du tableau périodique, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à la matière produite, ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie.

La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux se concentre sur le développement et la conception de matériaux dont les structures et les propriétés sont déjà connues.

Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se ressentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum aussi nombreuses qu'elles soient les méthodes de modélisation et de simulation commencent toutes du même principe, à savoir que la connaissance des propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La compréhension des propriétés structurales et électroniques des métaux, alliages et semi-conducteurs reposent sur des interprétations cohérentes d'expériences variées, la cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes. Les méthodes Ab-initio [1] ont été très utilisées durant plusieurs années. La plupart de ces méthodes de calcul ab-initio sont un outil très capable pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions.

Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode la plus connue est celle des ondes planes augmentées, totalement linéaires (FP-LAPW) pour le calcul de l'énergie totale d'un système. Elle est restée la méthode la plus utilisée et la plus efficace pendant plus d'une décennie. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine d'atomes et pourrait atteindre de centaines d'atomes dans les prochaines années. L'étude de composés intermétalliques à base des métaux de transition ($3d$) T, et d'éléments de terres rares ($4f$) R, les propriétés remarquables de ces matériaux magnétiques proviennent de la présence simultanée, dans le même composé de métaux de transition, caractérisés par un magnétisme itinérant donné par les électrons de la bande externe $3d$, et des métaux de terres-rares qui, eux, présentent un magnétisme localisé dû aux électrons de la couche interne $4f$ [2].

L'intensité des recherches à caractère fondamental en cours sur les systèmes R-T pour objectif une meilleure compréhension du magnétisme des éléments $3d$ et $4f$. Les applications des intermétalliques R-T sont multiples dans le monde moderne et vont de la mise en œuvre de la magnétostriction pour les actionneurs et détecteurs à l'utilisation de la coercitivité pour les matériaux magnétiques durs, mais des nouvelles applications sont aussi envisagées, par exemple dans l'électronique de spin. Actuellement, les aimants permanents les plus performants au monde appartiennent aussi à cette classe de matériaux [3].

Grâce à la présence des éléments R beaucoup des propriétés physiques des composés RNi_5 se modifient de manière significative lorsque le Ni est substitué par des atomes d'autres métaux (d) ou (p) [4], en raison du fort effet qu'une impureté exerce sur les paramètres de la structure électronique, et l'interaction d'échange qui représente notre objectif principal de cette thèse, qui sera construit sur Cinq chapitres suivis des conclusions générales. *Le premier chapitre* est conçu pour donner une formulation théorique sur laquelle nous avons basé le calculs, *le deuxième* est consacré pour donner un contexte théorique sur les composés RNi_5 et leurs applications dans la vie courante, ou nous présentons quelques caractéristiques structurales et magnétiques des composés de type RNi_5 , *le troisième chapitre* repose sur les caractéristiques cristallines et physico-chimiques des Gd, Sm et Ni, et *les deux derniers chapitres* traitent nos résultats obtenus avec une discussion sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés $GdNi_{5-x}T_x$ et $SmNi_{5-x}T_x$ ($T=Cr, Fe$ et Co) dans les cas $x=0$ et 2 ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale résumant nos résultats et le travail que nous faisons ultérieurement.

Références

- [1] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hatree-Fock ab- initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986)
- [2] Ancuța-Ioana LASLO. Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et métalloïdes .Arrêté ministériel: 7 août (2006)
- [3] D. R. Hartree: The Calculation of Atomic Structure, New York, 86 .142-157 (1957)
- [4] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, Nature, Vol. 415, 150 (2002)

Chapitre I

Formulation théorique

Partie I

I.1 -La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1.2 -Introduction

La science des matériaux comme la physique de la matière condensée et ont pour objectif fondamental de comprendre et d'exploiter les propriétés des matériaux concerne l'étude des propriétés des systèmes électroniques (Systèmes d'électrons et noyaux atomiques) en interaction. Cela s'accompagne de la prise de conscience qu'au moins, presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées à l'aide d'outils de calcul appropriés afin de les rendre plus efficaces. Approprié pour résoudre ce problème particulier de mécanique quantique les électrons et les noyaux qui composent les matériaux représentent un système à plusieurs corps en forte interaction [1]. ce qui fait que la solution de l'équation de Schrödinger est extrêmement difficile, et comme l'explique Dirac (en 1929) Les progrès dépendent du développement de méthodes d'approximation suffisamment précises [2]. Pour décrire un matériau, il faut connaître ses comportements physico-chimiques (structurale, électronique, magnétique et optique). Et cela nécessite la connaissance des interactions entre les électrons et les noyaux qui les composent. Mais dans ce cas, la mécanique classique est insuffisante donc il est nécessaire de recourir à la mécanique quantique, dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [3]. Dans ce chapitre, nous discuterons des différents niveaux d'approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4]. Est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du XXI^e siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Théoriquement, et d'après le premier postulat de mécanique quantique, la connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide peut être obtenu à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation fondamentale de la mécanique quantique. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable dans la majorité des cas. Ce premier chapitre sert à la description des fondements

de la théorie de la fonctionnelle de la densité considérée dans notre travail pour résoudre l'équation de Schrödinger.

I.1.3 -Principe du calcul à base (DFT)

I.1.3.1-L'équation de Schrödinger

L'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenue dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires:

$$H\psi = E\psi \quad \text{I.1}$$

Où dans le cas simple, l'Hamiltonien se compose de cinq termes : l'énergie cinétique des noyaux (T_N) et celle des électrons (T_e), ainsi que les différentes interactions entre eux ($V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}$), ψ une fonction d'onde décrivant l'état du système, et E son énergie totale.

Généralement, l'Hamiltonien H est donné par l'équation générale suivante :

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad \text{I.2}$$

Avec T_e l'énergie cinétique des électrons, T_N l'énergie cinétique des noyaux, V_{ee} l'énergie Potentielle d'interaction entre les électrons, V_{eN} l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux et V_{NN} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

D'où on peut écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha < \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad \text{I.3}$$

Où ∇_i^2 : est l'opérateur de Laplace pour i^{ème} électron.

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial y_i^2} + \frac{\partial}{\partial z_i^2} \quad \text{I.4}$$

∇_α^2 : est l'opérateur de Laplace pour le I^{ème} noyau.

$$\nabla_I^2 = \frac{\partial}{\partial x_I^2} + \frac{\partial}{\partial y_I^2} + \frac{\partial}{\partial z_I^2} \quad \text{I.5}$$

$|r_i - r_j|$: est la distance électron-électron.

$|R_\alpha - R_\beta|$: est la distance noyau-noyau.

$|r_i - R_\alpha|$: est la distance noyau-électron.

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h : est étant la constante de Planck et \hbar est sa valeur réduite

α, β : désignent les noyaux

i, j : désignent les électrons

m

: est la masse de l'électron i

M_α : la masse du noyau α et Z_α sa charge.

ϵ_0 : est la permittivité du vide

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux T_{Noy} et des électrons T_{el} ; les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées, terme de répulsion noyau-noyau $V_{\text{noy-noy}}$, terme d'attraction électron-noyau $V_{\text{el-noy}}$ et le terme de répulsion électron-électron $V_{\text{el-el}}$. La solution d'un tel problème ainsi que son éventuelle représentation analytique s'annonce une tâche difficile compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques. Cependant, il est possible de reformuler le problème en employant les théorèmes et les approximations adaptés. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est possible seulement pour les systèmes mono électron. Mais Pour la résolution de l'équation de système poly électroniques il faut faire des approximations, en particulier à celle de Born- Oppenheimer.

I.1.3.2 - L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [5] a été introduite pour la première fois en 1927, c'est une approximation qui néglige le mouvement des noyaux par rapport à ceux des électrons (approximation adiabatique). Cette idée suppose qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et une différence d'échelle de temps entre les mouvements électroniques et nucléaires. Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_e donné par

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad 1.6$$

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i, \alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad 1.7$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I.6) dont les premières sont celles de Hartree [6] et Hartree-Fock [7] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces

méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter .Les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Grâce à cette première approximation, le traitement du problème multi-corps (N + P) de départ possédant plusieurs degrés de liberté est réduit à celui de N électrons avec 4N degrés de liberté. Malheureusement, ce dernier reste encore difficile à étudier. La fonction d'onde électronique totale dépend des coordonnées de tous les électrons constituant le système et ne peut pas être décomposée en contributions de particules isolées, car les électrons interagissent fortement les uns avec les autres et leurs déplacements sont ainsi corrélés. La difficulté réside toujours dans V_{e-e} , le terme décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle, qu'est contrairement à T_e et V_{e-n} , il couple les coordonnées de tous les électrons en interaction, ce qui fait de la résolution analytique de l'équation de Schrödinger est toujours impossible, même par voie numérique, sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène. Afin de contourner cette difficulté, nous sommes alors amenés à effectuer une série d'approximations, on passe au deuxième niveau d'approximation. En général, ces approximations ont lieu soit sur les fonctions d'ondes (**méthode de Hartree-Fock**),

I.1.3.3-L'approximation de Hartree:

Mise au point par Hartree en 1928, elle consiste à considérer la fonction d'onde totale d'un système poly-électronique comme étant le produit d'un ensemble de fonctions d'ondes mono électroniques, chacune solution de l'équation de Schrödinger d'un électron dans un potentiel moyen effectif V_{eff} (potentiel de Hartree) qui tient compte de l'interaction de ce dernier avec les autres électrons. Figure I.1

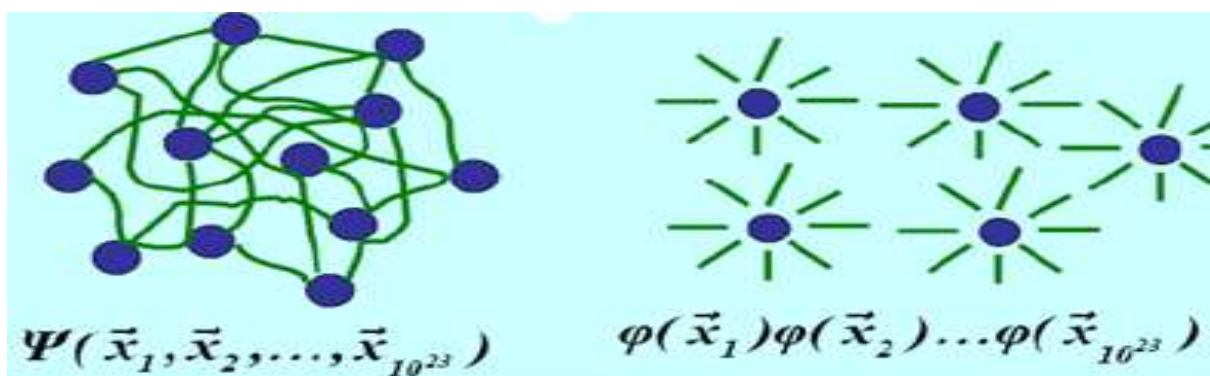


Figure I.1 : Système polyparticule et polysystème mono particule

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}) \quad \text{I.8}$$

H_i : L'Hamiltonien à un électron

$$V_i(\vec{r}) = \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr'^3 \quad \text{I.9}$$

V_{ext} : Est le potentiel pour l' i ème électron représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du système. $V_i(r)$: Est le potentiel de Hartree, il remplace l'interaction électrostatique électron-électron avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho(r)$ dans l'équation est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad \text{I.10}$$

Où la somme est faite sur les N états mono-électroniques occupés. La fonction d'onde comme le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n)$$

Dans ce cas, chacune de ces fonctions d'onde mono-électroniques est alors une solution de l'équation de Schrödinger à une particule qui s'écrit sous la forme :

$$H_i(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{I.11}$$

La résolution de l'équation doit se faire de manière auto-cohérente.

La fonction d'onde représentée par l'équation n'est pas encore complète, car elle ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que, comme les électrons sont des «fermions», la fonction d'onde doit changer de signe si nous échangeons les variables de deux électrons, Ce principe est équivalent à la déclaration que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état électronique [5]. La fonction d'onde antisymétrique doit vérifier :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = -\psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n)$$

I.1.3.4 - L'approche de Hartree-Fock

Cette méthode est utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger pour atomes, molécules, nanostructures et solides, mais elle est de nos jours utilisée des comme point de départ de résolution. Effectivement, cette méthode prend en compte l'impact de la densité électronique dans le terme de Hartree ainsi que le principe de Pauli à travers la forme d'un déterminant de Slater pour les fermions, mais elle oublie toutes les autres contributions de type corrélations associées aux systèmes à plusieurs corps interagissant. Pour inclure un minimum de corrélations, il faut passer à la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Cette approche, appliquée pour la première fois aux atomes en 1930 [7], on ne fait aucune approximation sur l'hamiltonien. En revanche, on suppose que la fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

I.1.3.5- L'approche de Hartree-Fock- Slater

Slater [8] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'approximation d' HF. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad \text{I.12}$$

α est un paramètre sans dimension et $\rho(r)$ la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma mono-électronique est l'approximation locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous exposons ci-dessous.

I.1.4- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique. Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [9] et Fermi [10] en

1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964[11] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

I.1.4.1-Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

La DFT s'est donné pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [11].

I.1.4.1.1-L'état fondamental

Le concept fondamental de la fonctionnelle de densité est que l'énergie d'un système électronique en interaction dans un potentiel est exprimé seulement en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et de Fermi [12 - 14]. En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie cinétique d'un gaz homogène d'électrons est en fonction de sa densité électronique. Cependant ce modèle comportait quelques points faibles, il manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres pionniers comme Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie exacte et plus élaborée. Ils ont formellement établi la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique, et ont établi la DFT comme étant la méthode qui détermine la densité de l'état fondamental. En physique et chimie numérique, la méthode de Hartree-Fock est typiquement.

$$\psi_{\text{élé}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \psi^1(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{bmatrix} \quad \text{I.13}$$

$$E_{HF} = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{I.14}$$

L'énergie s'écrit comme suit tant que la fonction d'onde étant normalisée avec

$$H_i = \int dr \psi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \Delta + V_{(\text{élé}-\text{nu})} + V_{\text{ext}}(r) \right] \psi_i(\vec{r})$$

$$j_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}') \quad \text{I.15}$$

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \iint dr dr' \psi_j(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \delta(\sigma_i - \sigma_j) \quad \text{I.16}$$

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

$$\delta(E_{EF}(\vec{r}) - \sum_{i,j} \lambda_{i,j} (\langle \psi_i(\vec{r}) | \psi_j(\vec{r}) \rangle - \delta_{i,j})) = 0 \quad \text{I.17}$$

Par une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de la grange λ_i ce qui conduit aux équations mono-électroniques de Fock :

$$(T_{\text{élé}} + V_{\text{élé-nuc}} + V_{\text{Hartree}} + V_{\text{Ext}} + V_{\text{fock}}) \psi(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad \text{I.18}$$

$$V_{\text{Hartree}} = \sum_j \int dr' \psi_j(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad \text{I.19}$$

$$V_{\text{Fock}} = \left[\sum_j \int dr' \psi_j(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right] \frac{\psi_j(\vec{r}')}{\psi_i(\vec{r})} \delta(\sigma_i - \sigma_j) \quad \text{I.20}$$

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

I.1.4.1.2- L'approche de Thomas-Fermi

La théorie de la fonctionnelle de la densité considère l'énergie d'un système des électrons en interaction dans un potentiel dépendante de la distribution de densité $p(\vec{r})$ ces électrons. Cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi. La théorie de Thomas-Fermi considère un système d'électron en interaction dans un champ de coulomb $V_e(\vec{r})$ créé par l'ensemble des noyaux fixes. L'énergie totale du système se constitue par :

- a. L'énergie cinétique des électrons.
- b. L'interaction coulombienne des électrons.
- c. L'interaction des électrons avec les noyaux.
- d. L'énergie d'échanger et de corrélation.

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

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

$$E_c = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\hbar^2}{10m_e} \rho^{\frac{3}{5}} \quad 1.21$$

\hbar : constante de Planck réduite.

m_e : La masse d'électronique.

ρ : La densité électronique.

I.1.4.1.3- Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $p(\mathbf{r})$ et peut être écrite sous la forme:

$$E_{(p)} = F_{(p)} + \int p(\vec{r})V_{\text{ext}}(\vec{r})d^3r \quad 1.22$$

$$\text{Ou : } F[(p)] = T[(p)] + V_{e-e}[(p)]$$

$F(p)$ Est une fonction universelle de la densité électronique p , T est l'énergie cinétique et V_{ee} l'énergie d'interaction électron-électron.

Dans la seconde théorèmes L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E(p)$ et le minimum d'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $(p)_r = (p)_0r$ (principe vibrationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental. Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin $E(\rho) = E[\rho\uparrow, \rho\downarrow]$ [11]. En revanche la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $E(\rho)$ où il est nécessaire de trouver des approximations exactes permettant de traiter $E(\rho)$.

I.1.4.1.4- Les équations de Kohn et Sham

Les deux savons Kohn et Shame sont proposés [15] une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité ont considéré l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V(r)$ et un système d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Pour cette raison la fonctionnelle de l'énergie exprime par l'expression suivante

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}(r)\rho(r) = E_{\text{kh}} \quad \text{I.23}$$

Où $T_0[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction, $E_H[\rho(r)]$ désigne le terme de Hartree des électrons ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad \text{I.24}$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation. La différence entre l'énergie cinétique Réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E[\rho(r)]$. Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad \text{I.25}$$

Où le potentiel effectif V_{eff} est défini par:

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}(r)\rho(\vec{r}) + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \text{I.26}$$

$$\text{Avec } V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{\rho(\vec{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \quad \text{I.27}$$

Est le potentiel de Hartree des électrons

Le potentiel d'échange-corrélation est défini par la relation suivante :

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{I.28}$$

Et $\varphi_i(r)$ sont les états d'une seule particule et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$p(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{Ne} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{I.29}$$

La solution du système auxiliaire de Kohn et Sham pour l'état fondamental peut être vue tel un problème de minimisation tout en respectant la densité $p(\mathbf{r})$. A l'exception de $T_0 p(\mathbf{r})$ qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation vibrationnelle

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_i(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \varphi_i(\mathbf{r})} P(\vec{r}) + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta p(\vec{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta p(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta p(\vec{r})} \right] \frac{\delta p(\vec{r})}{\delta \varphi_i(\vec{r})} = 0 \quad \text{I.30}$$

La forme de Kohn Sham pour les équations de Schrödinger devient :

$$(\widehat{H} K_s - \epsilon_i) \varphi_i(\vec{r}) = 0 \quad \text{I.31}$$

où ϵ_i représentent les valeurs propres, et $\widehat{H} K_s$ est l'Hamiltonien effectif

$$\widehat{H} K_s = \frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \quad \text{I.32}$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta p(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta p(\vec{r})} \quad \text{I.33}$$

Les équations (I.30 et I.32) sont connues sous le nom des équations de Kohn et Sham, avec la densité $p(\mathbf{r})$ et l'énergie totale E_{KS} résultantes. Ces équations sont indépendantes de toute approximation sur la fonctionnelle $E_{xc}[p]$, leur résolution permet d'obtenir les valeurs exactes de la densité et l'énergie de l'état fondamental du système interagissant, à condition que $E_{xc}[p]$ exacte soit connue. Cette dernière peut être décrite en fonction de la fonctionnelle de Hohenberg Kohn

$$E_{xc}(p) = F_{HK}(p) - T_0(p) + E_H(p) \quad \text{I.34}$$

$$V_{xc} = \frac{\partial}{\partial p(\mathbf{r})} E_{xc} \quad \text{I.35}$$

Cette énergie est associée au potentiel d'échange-corrélation

I.1.5- La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}). Les approximations les plus utilisées sont:

L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA)

. Le potentiel d'échange-corrélation est défini par l'équation suivante :

$$E_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} \quad \text{I.36}$$

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

I.1.5.1 Approximation LDA

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

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

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) = \int d^3r \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) \quad \text{I.38}$$

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

I.1.5.2 Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Une amélioration a ensuite été apportée à la LDA et cette nouvelle approximation prend en compte non seulement la densité électronique locale mais également un gradient local dans cette densité (qui rend ainsi compte de l'hétérogénéité de la densité). Il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA Generalized Gradient Approximation) [16]. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

L'équation devienne comme suit

$$E_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) \quad 1.39$$

Ou encore

$$E_{XC}^{GGA}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) = \int d^3r \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})) \quad 1.40$$

On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [17] et la fonctionnelle d'échange de Becke [18] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang [19]. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas, notamment pour les systèmes magnétiques et les systèmes avec des fortes variations de densité électronique. Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées pour mieux décrire les interactions à plus longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [20]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fine.

I.1.5.3- Le terme d'Hubbard (LDA+U), (GGA+U)

Le terme U correspond à une énergie de transfert de charge entre la configuration covalente A-X-B et les configurations ioniques $A^+ - X - B^-$ / $A^- - X - B^+$ permettant de décrire l'état singulet :

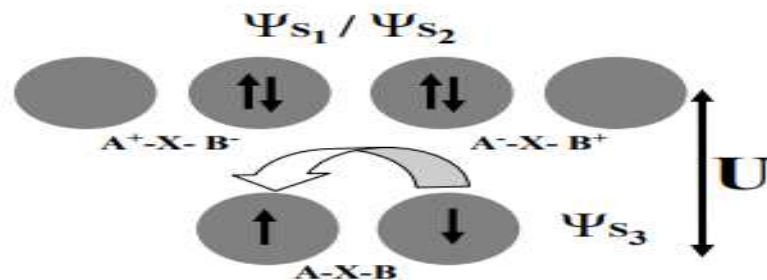


Figure I.2 : Représentation simplifiée du terme de répulsion électronique U

$$E_{\uparrow} + E_{\downarrow} + U = E_{\downarrow\uparrow}$$

Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée par la correction dite “LSDA+U”. U est un paramètre de répulsion électrostatique proposé comme une correction pour rendre compte du caractère isolant des oxydes. Les systèmes fortement corrélés sont généralement décrits par des modèles du type Hubbard ou Anderson. L’idée à la base de ces modèles est que les électrons d ou f, fortement corrélés (Descriptibles dans une base de liaisons fortes), sont sujets à des interactions intra-sites quasi-atomiques. Un terme supplémentaire au potentiel LSDA pour chacune des orbitales 5d est ajouté en utilisant un paramètre ajustable qui se résume à une interaction de Coulomb U, ainsi l’énergie d’interaction électron-électron est décrite par ce paramètre U défini par

$$E_{XC}^{LDA+U} = E_{XC}^{LDA} + \frac{U}{2} \sum n_i n_j - \frac{U}{2} N(N-1) \quad \text{I.41}$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{LDA+U} + \left(\frac{1}{2} - n_i\right) U \quad \text{I.42}$$

Le paramètre d’Hubbard U défini par [21]:

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - E(d^n) \quad \text{I.43}$$

Ce traitement consiste à traiter tous les électrons (d) d’une manière similaire en ce sens qu’ils sont tous localisés et influencés par l’interaction de Coulomb avec un écrantage des autres états non-d

I.1.6- Les différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

$$\left\{ \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}}_{(a)} \nabla^2 + \underbrace{V_{Ne}(\vec{r})}_{(b)} + \underbrace{V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})}_{(c)} \right\} \underbrace{\varphi_i(\vec{r})}_{(d)} = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad \text{I.44}$$

(a)- Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.

(b)- Potentiel d’interaction électron-noyau V_{Ne} . il existe deux grandes classes de potentiels:

1 - Les pseudo-potentiels [22]

2 - Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential [23,24]

(c)- Potentiel d'échange-corrélation : Généralités - LDA - GGA (approche semi locale) [25]

(d)- Base sur laquelle est développée la fonction d'onde: -Base numérique de type ondes planes. -Base optimisée : Ondes planes augmentées (LAPW) [26]. Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO) [27]. Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif. [28,29]. La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné.

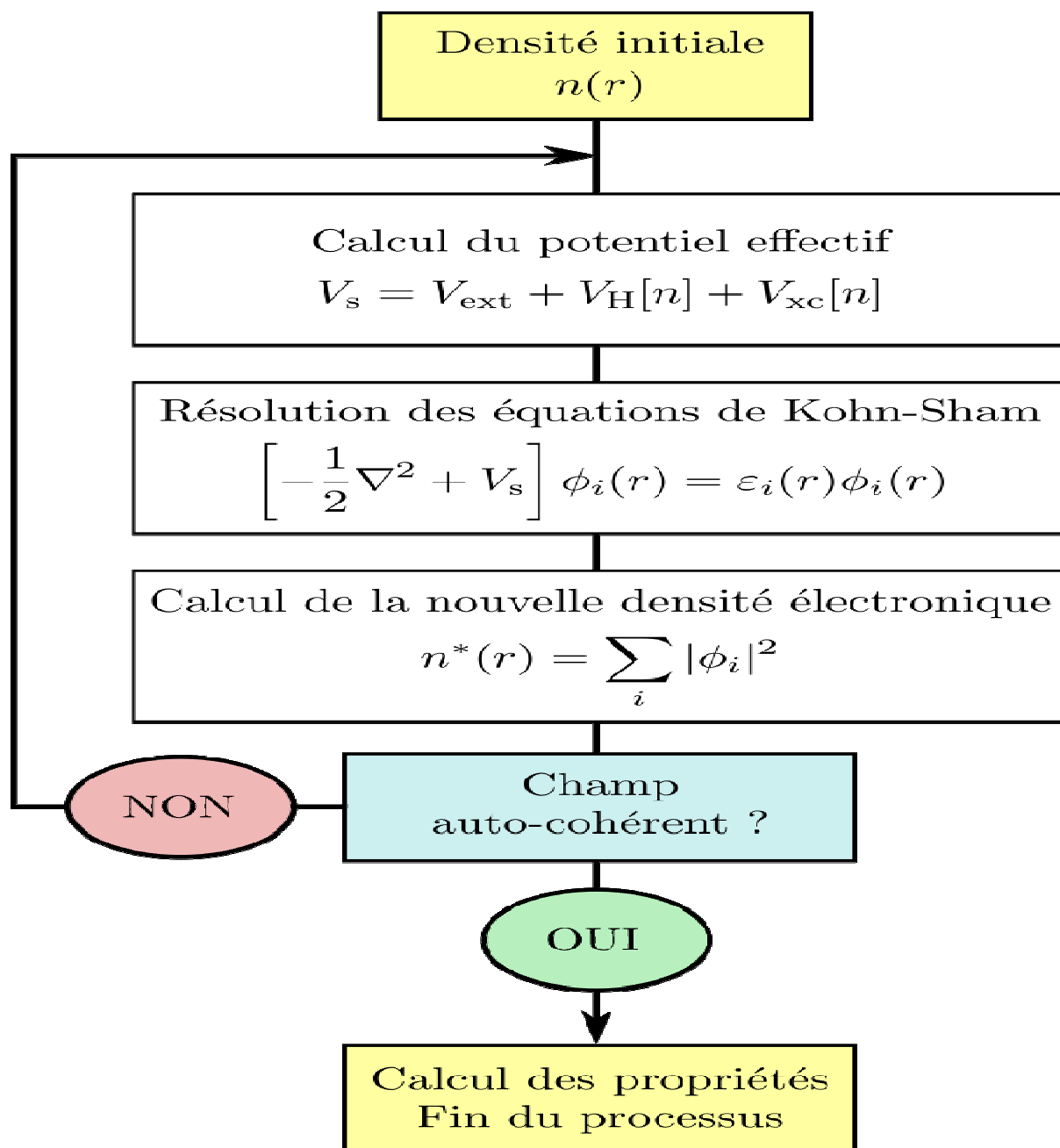


Figure I.3 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique.

Conclusion

Afin de résoudre un problème correctement et dans les meilleures conditions, il faut choisir la méthode qui donne des résultats les plus proches de la vérité. Parmi les méthodes ab-initio la plus connue est celle des ondes planes augmentées, totalement linéaires (FP-LAPW) pour calculer l'énergie totale d'un système connu. Elle est restée la méthode la plus utilisée et la plus efficace durant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ces méthodes originales de calcul sont développées, en pratique dans le contexte de la (DFT) avec ses fameuses approximations la LDA et laGGA, qui montrent leur puissance d'accord avec l'expérience, surtout dans le domaine de la matière condensée. Il est important de noter que le meilleur choix des fonctions de base à une bonne efficacité sur les méthodes basées sur la DFT, le code est réalisé pour les solide cristallins de plus de vingt ans, appelé WIEN, maintenant une nouvelle version, WIEN2k est disponible. La (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des matériaux, et même capable de répondre sur toutes les questions de n'importe quels systèmes électronique avec le degré de précision voulu. En effet, dans ce travail nous avons choisi cette méthode de calcul pour traiter les propriétés physico-chimiques de notre matériaux.

Partie 2

I.2-Introduction

Les méthodes ab-initio sont utilisées en sciences des plantes [30], qu'en chimie-physique [31] dans l'étude des plasmas [32] et dans la physique du solide [33, 34], elles sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales et dynamiques des systèmes les plus complexes.

Il ya plusieurs méthodes qui permettent de formaliser la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), différent par les représentations utilisées pour le potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base, Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux :

- *les électrons de cœur situés à l'intérieur de la tige et plus fortement liés au noyau

- * Électrons de Valence : sont les états de la couche externe d'un atome qui représente le nerf actif des propriétés chimiques. Dans les deux cas les états sont traités séparément. Puisque l'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par leur contribution dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence ou par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) ces méthodes originales de calcul sont développées, en pratique dans le contexte de la (DFT) avec ses fameuses approximations la LDA et la GGA, qui montrent leur puissance d'accord avec l'expérience, surtout dans le domaine de la matière condensée. Il est important de noter que le meilleur choix des fonctions de base à une bonne efficacité sur les méthodes basées sur la DFT, le code qui est réalisé pour les solides cristallins de plus de vingt ans, appelé WIEN, maintenant une nouvelle version, WIEN2k est disponible.

I.2.1 -Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Si l'on appelle le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition réseau cristallin impose :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

Où \mathbf{R} est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions. La méthode des ondes planes augmentées linearisées " Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (**FP-LAPW**) [35] est l'une des méthodes les plus précises qui nous avons basée nos calculs.

I.2.2.- La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [35] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW:Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions:

*Les sphères appelées «Muffin-Tin» (I) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère M_T de rayon R_{MT} , qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α .

*Les régions interstitielles (II) qui représente l'espace vide entre les sphères Figure I.4

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères M_T et ondes planes dans la région interstitielle.

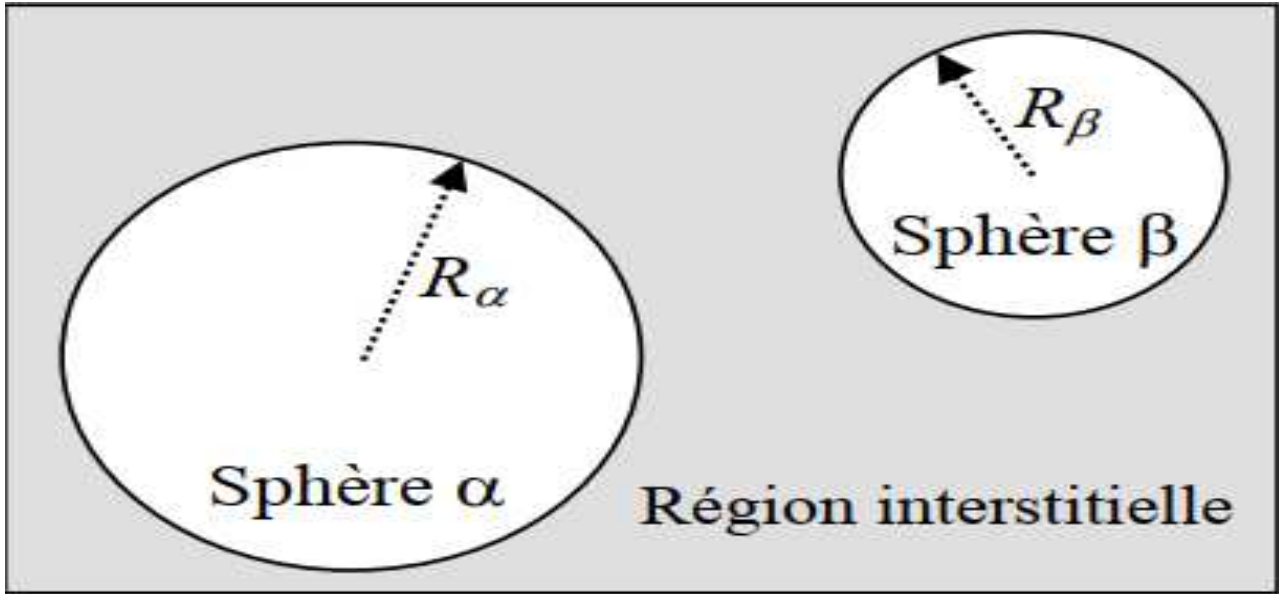


Figure I.4 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\text{Si } r < R_{\alpha}(MT) : \psi_{\vec{k}} = \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha\vec{k}+\vec{K}} U_l^{\alpha}(r', E) Y_{lm}(r') \quad \text{I.45}$$

$$\text{Ou } \psi_{\vec{k}} = \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \quad \text{si } r \in \text{II} \quad \text{I.46}$$

Où R_{MT} représente le rayon de la sphère MT, Ω est le volume de la cellule, 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:

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [36] selon l'équation de Schrödinger suivante (II.3) :

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

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (3) et en l'intégrant par partie. Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les

ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

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. 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 $U_l(R\alpha)$. 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 et par Andersen [37]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l^*(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I.2.3 -La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

I.2.3.1- Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW: Linearized Augmented Plane Wave**), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie, est le principe basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Khon-Sham dans les deux région arbitrairement définies de la maille élémentaire, la région (I) qui représente le volume du sphères atomiques de rayon arbitraire R_{mt} et la région (II) qui désigne l'espace interstitiel entre les sphères. Le potentiel $V(r)$ et la densité de charge $\rho(r)$ est décrit par des séries de fonctions radiales et angulaires pour la région (I) et d'ondes planes pour la région (II). Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (Full Potentiel) qui ne se restreint pas à la composante sphérique comme dans la méthode ASA-LMTO [38]. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description correcte des fonctions d'onde près du

noyau, ce qui permet le calcul des EFG et permettrait la détermination des déplacements isotropes en RMN par interaction de contact de Fermi. C'est la méthode la plus précise mais elle est lourde en temps de calcul, principalement parce que les ondes planes ne sont pas bien adaptées à la description d'une fonction d'onde. Pour effectuer ce travail on peut utiliser le programme wien2k basé sur la méthode FP-LAPW [39].

I.2.4- Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées avec Orbitales Locales (FP-LAPW+lo)

En 1937, Slater [37] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [39].

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [40], Smrcka [41], Petru [42] et Schanghnessy [43]. Récemment Singh [44] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

I.2.5- Méthode APW+lo

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO. La base APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier étant les fonctions APW, avec un ensemble d'énergies fixées.

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{K}} = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha\vec{k}+\vec{K}} U_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(r') & \text{si } r \in II \\ \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \text{si } r \in I \end{cases} \quad \text{I.49}$$

Où R_{mt} représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques, Y_{lm} . Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (Lo). Elles sont définies comme suit:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{nk} |\psi_{n,k}(r)|^2$$

Les deux coefficients A_{lm}^{lo} et B_{lm}^{lo} sont déterminés par normalisation, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro en bord de sphère muffin tin (mais sa dérivée est non nulle). Désormais, l'APW ainsi que l'orbitale locale sont continues en bord de sphère, tandis que leurs dérivées ne le sont pas. Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO, tout en permettant de réduire le produit min max $R_{min} * K_{max}$.

I.2.6- Effet de l'énergie de linéarisation(E_l)

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $(E-E_l)^2$ et $(E-E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On optimise ce paramètre E_l , on calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. La condition d'orthogonalité des fonctions radiales aux états du cœur est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie de linéarisation, donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW dépend du choix de E_l . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW apparaitre des faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes, Cependant si le paramètre d'énergie de linéarisation est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème sera résolu.

I.2.7- Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle et elles sont développées numériquement sous la forme de fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT on tenir compte que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer:

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'_l(r)$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites et aux conditions de normalisation.

I.2.8 -Amélioration de la méthode FP-LAPW

L'énergie de linéarisation E_l , est d'une grande importance dans la méthode (FPLAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : L'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

I.2.9-Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l , [44]. Cette procédure de traitement est illustrée dans (la Figure I.5). Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l , est choisi pour chaque fenêtre traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel. La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions, $U_l(r)$ et $U'_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

I.2.10- Développement en orbitales locales

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre D'énergie. Tekeda [45], Pertu [46], Smrka [47], Shaughnessy [48] et Singh [49] Proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes. La fonction propre à la forme suivante :

$$\varphi_{l,m} = [A_{l,m}U_l(r, E_{1,l}) + B_{l,m}U_l(r, E_{1,l}) + C_{l,m}(r, E_{2,l})]Y_{l,m}(\vec{r}) \quad \text{I.50}$$

Où les coefficients $C_{l,m}$ ont la même nature que $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$. Par ailleurs, cette approche réduit l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

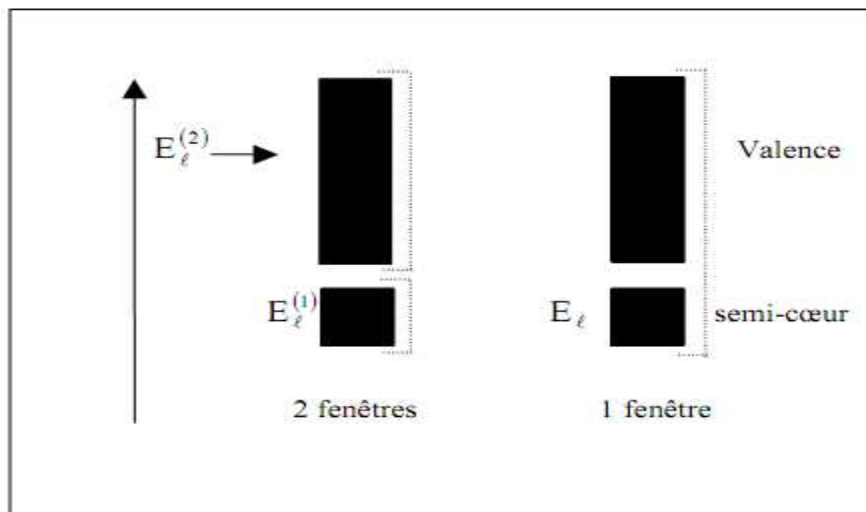


Figure. I.5: Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

I.2.11- Densité de charge de valence

La fonction d'onde d'un électron de valence dans un cristal n'est pas une entité Observable, mais elle permet d'obtenir la valeur de grandeurs physiques observables. La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger est Utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son Module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné :

$$\sum_{n,k} |\psi_{n,k}(\vec{r})|^2$$

Ce fait, l'orbitale liante dans les molécules présente toujours une densité de charge électronique maximale au centre de la liaison entre les deux atomes. Par contre, l'orbitale antiliante se caractérise par un maximum de la densité de charge entre les noyaux. La densité de charge totale est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = 2e \sum_{nk} |\psi_{n,k}(\vec{r})|^2 \quad 1.51$$

Où $\psi_{n,k}$ est la fonction d'onde de l'électron de valence, n l'indice de la bande et k le vecteur d'onde.

I.2.12- Le code WIEN2k

WIEN2k (**W**orld **I**nteraction between **E**lectron and **N**ucleus due **2** **K**ohen) c'est un programme qui Permet d'effectuer des calculs électroniques de la structure des solides à l'aide de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Elle ce concept de probabilité de présence de l'électron a été envisagée pour la première fois dans l'étude de la molécule d'hydrogène : On a constaté que la distribution de charge des électrons dépend en grande partie de l'état considéré. De est basée sur la méthode des orbitales locales (lo) de l'onde plane augmentée à potentiel complet (linéarisé) (LAPW), l'une des méthodes les plus précises pour les calculs de la structure des bandes. WIEN2k est un système entièrement électronique comprenant des effets relativistes et possède de nombreuses caractéristiques. Il a été développé par P. Blaha, [50]

Le code WIEN2k est formé de plusieurs programmes indépendants figure I.6. Qui Sont liés par C. Shell Script :

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

LSTART: Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du 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.

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

DSTART: Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. 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: Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: Calcule les états du cœur et les densités.

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

La plus importante étape dans le calcul est l'initialisation. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul ($R_{mt} \times k_{max}$, G_{max} et N_{kpt}). Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul notamment dans la précision et le temps de calcul. $R_{mt} \times k_{max}$: le cut-off des fonctions d'ondes qui limite le nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW, donc il limite la taille de la matrice de l'Hamiltonien. Le nombre de la base LAPW est proportionnel à $(k_{max})^3$ et le temps nécessaire pour résoudre l'équation séculaire est proportionnel à $(k_{max})^9$.

G_{max} : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.

l_{max} : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisé pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères muffin-tin.

R_{mt} : le rayon de la sphère muffin-tin.

N_{kpt} : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

E_l : l'énergie de linéarisation. Une fois l'auto cohérence atteinte, il est possible de calculer les différentes propriétés du solide telles que la densité d'états totale (DOS), la structure de bandes électroniques, les constantes élastiques et les propriétés optiques.

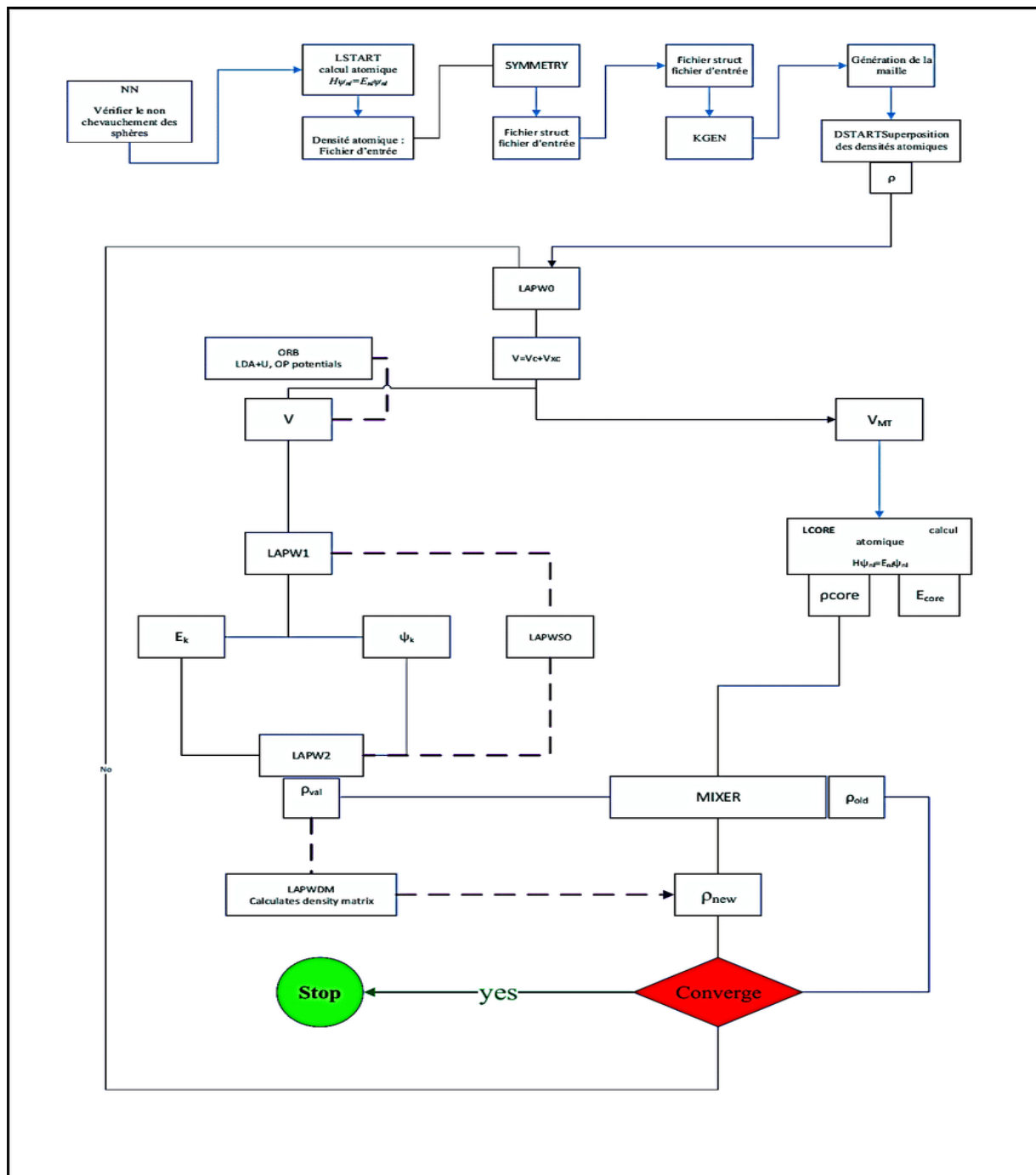


Figure. I.6 : La structure du programme WIEN2k

References

- [1] Perez, Cours de physique : mécanique - 4e édition, Masson, Paris, 2001
- [2] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. , vol. 26, p. 376(1930)
- [3] E. Schrödinger, An Undulatory, Phys. Rev. 28 1049(1926)
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969)
- [5] P. Hohenberg, "Inhomogeneous Electron Gas". Phys. Rev. B136 864–870 (1964)
- [6] D. R. Hartree: The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. i.
- [7] V. Fock : Näherungsmethode zur losung des quantenmechanischen mehrkörperproblems
Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1) .126-148 (1930)
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. 81. 385 (1951)
- [9] L. H. Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23 .542(1964)
- [10] E. Fermi, Z. Phys. 48. 73(1928)
- [11] P. Hohenberg, W.Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. B136 .864–870. (1964)
- [12] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 .5048 (1981)
- [13] E. Fermi : Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome.
Rend. Accad. Naz. Lincei, 6:602(1927)
- [14] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, , Phys. Rev. B 54 .5326 (1996)
- [15] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140 .1133(1965)
- [16] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and
C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671(1992)
- [17] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, , Phys. Rev. B 37 .785(1988)
- [18] A.D. Becke, Density-functional, Phys. Rev. A 38. 3098 (1988)
- [19] J.P. Perdew et al., Phys. Rev. B 46. 6671(1992)
- [20] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [21] Anisimov, V.I., Solovyev, I.V., Korotin, M.A., Czyzyk, M.T., Sawatzky,
G.A: Phys. Rev. B 48, 16929 (1993)
- [22] D. R. Hamman, M. Shülter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979)
- [23] J. Kubler, J. Phys. F 5 661(1979)
- [24] L.Smrcka, Czech .J. Phys. B 34. 694 (1984)
- [25] J.Petru and L.Smrcka, Czech.J. Phys. B 35 .62(1985)
- [26] D.J.Shaughnessy, G.R.Evans and M.I.Drby, J. Phys .F 14 1671(1987)
- [27] H.L. Skriver, the LMTO method, Springer, Berlin (1984)
- [28] L.Singh, phys. Rev. B 34. 7452(1992)
- [29] S.Goedecker and K .Maschke, Phys. Rev. B 42. 8858(1990)
- [30] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43. 1441(1991)
- [31] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B 18 .2701(1978)
- [32] J.P. Perdew and Wang, Phys.Rev. B45 13244(1992)
- [33] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 773865 (1996)
- [34] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 5390(1944)
- [35] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An
Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties
(Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria),. ISBN 3-9501031-1-2(2001)
- [36] J. C. Slater, Phys. Rev. p51. 846(1937)
- [37] K. Andersen, Phys. Rev. B 22 .3060(1985)
- [38] M. B. Kanoun, thèse de doctorat (FT-LAPW) université de Tlemcen (2004)
- [39] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12.3060 (1975)
- [40] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5 .661 (1979)
- [41] D. Singh, Phys. Rev. B 43. 6388(1991)
- [42] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C 10 .3107(1977)

- [43] F. Rosicky, P. Weinberg and F. Mark, J.Phys. B 9. 2971(1976)
- [44] J. H. Wood and A. M. Boring, Phys. Rev. B 18. 2701(1978)
- [45] T. Takeda, Journal of Applied Physics.F 9815 (1979)
- [46] A. H. Macdonald, W.E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C 13 .2675(1980)
- [47] T. Loucks, «The augmented Plane Wave Method» Benjamin, New York (1967)
- [48] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42. 662 (1979)
- [49] M. Weinert, J. Math. Phys.22. 2433 (1981)
- [50] Blaha, P., et al., An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, WIEN2 K, 2008, Austria Vienna.

Chapitre II

**Propriétés structurales et
magnétiques des composés
intermétalliques RT₅**

II.1 Introduction

Les composés intermétalliques à base de terres rares (R) et de métaux de transition 3d (T) font l'objet de nombreuses études, tant pour leurs propriétés magnétiques intéressantes qu'en raison de la multitude de leurs applications techniques possibles (aimants permanents, actionneurs ou détecteurs magnétostrictifs, matériaux magnéto-caloriques, magnéto-résistances). Les éléments de terres rares aussi nommés les lanthanides (R) sont des éléments chimiques dont le numéro atomique (Z) est compris entre 57 (lanthane) et 71 (lutétium) dit zone f figure II.1. D'habitude ces éléments sont accompagnés dans la nature par l'yttrium, qui possède des propriétés chimiques similaires avec celles des lanthanides. La configuration électronique externe (couches 5d-6s), qui détermine le nombre et la nature des électrons de valence, est approximativement la même pour les 15 éléments compris dans le groupe des lanthanides. De plus, leur rayon atomique (de l'ordre de 1,8 Å) varie peu, même s'il diminue avec l'augmentation de Z (phénomène connu comme «la contraction des lanthanides»). En conséquence, les propriétés chimiques des terres rares sont similaires. Par contre, leurs propriétés magnétiques peuvent être très différentes. Comme la structure électronique de R ($[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$) est incomplète au niveau 4f, il y a un remplissage progressif de cette couche interne avec des électrons, ce qui fait que les moments cinétiques de spin et orbital varient beaucoup le long de la série [1]. Les métaux de transition 3d (T) sont placés au milieu du tableau périodique des éléments (dit zone d), ayant un numéro atomique compris entre 22 (titane) et 30 (zinc). Leurs rayons atomiques sont nettement plus petits que ceux des éléments R ($r = 1,25$ Å dans le cas de Ni, par exemple), ce qui donne des volumes atomiques réduits et des plus grandes densités atomiques. Le magnétisme de T est dû aux électrons itinérants 3d qui forment une bande d'énergie très étroite et incomplète.

Dans le cas des ions Ln^{3+} (Ln =lanthanide) la configuration électronique s'écrit : $[Xe]4f^m$. La règle de remplissage des orbitales de Klechkowski n'est pas respectée pour toutes les lanthanides. Suivant cette règle, le remplissage doit se faire dans l'ordre 4f puis 5d. Pour trois éléments, c'est l'inverse qui se produit : *Couche 4f vide (La-4f0) ou presque (Ce-4f1) ; couche demi-pleine (Gd-4f7) est la phase plus stable. Sur le plan physico-chimique, il s'agit de 17 éléments dont 15 appartiennent à la famille des lanthanides (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, et lutécium), auxquels il faut ajouter l'yttrium et le scandium

1																	2				
H 1.008																	He 4.003				
3	4											5	6	7	8	9	10				
Li 6.941	Be 9.012											B 10.811	C 12.011	N 14.007	O 15.999	F 18.998	Ne 20.180				
11	12											13	14	15	16	17	18				
Na 22.990	Mg 24.305											Al 26.981	Si 28.086	P 30.974	S 32.065	Cl 35.453	Ar 39.948				
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
K 39.098	Ca 40.078	Sc 44.956	Ti 47.867	V 50.942	Cr 51.996	Mn 54.938	Fe 55.845	Co 58.933	Ni 58.693	Cu 63.546	Zn 65.409	Ga 69.723	Ge 72.641	As 74.922	Se 78.960	Br 79.904	Kr 83.798				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
Rb 85.468	Sr 87.621	Y 88.906	Zr 91.224	Nb 92.906	Mo 95.940	Tc [98]	Ru 101.072	Rh 101.072	Pd 106.369	Ag 107.868	Cd 112.412	In 114.818	Sn 118.710	Sb 121.760	Te 127.603	I 126.905	Xe 131.294				
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
Cs 132.905	Ba 137.327	Lanthanoïdes					Hf 178.490	Ta 180.948	W 183.841	Re 186.207	Os 190.230	Ir 192.222	Pt 195.084	Au 196.967	Hg 200.597	Tl 204.383	Pb 207.2	Bi 208.980	Po [209]	At [210]	Rn [222]
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111											
Fr [223]	Ra [226]	Actinoïdes					Rf [261]	Db [262]	Sg [266]	Bh [264]	Hs [277]	Mt [268]	Ds [271]	Rg [272]							
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
		La 138.905	Ce 140.116	Pr 140.908	Nd 144.242	Pm [145]	Sm 150.362	Eu 151.964	Gd 157.253	Tb 158.925	Dy 162.502	Ho 164.930	Er 167.259	Tm 168.930	Yb 173.054	Lu 174.967					
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
		Ac [227]	Th 232.038	Pa 231.036	U 238.029	Np [237]	Pu [244]	Am [243]	Cm [247]	Bk [247]	Cf [251]	Es [252]	Fm [257]	Md [258]	No [259]	Lr [260]					

Figure. II.1 : Représentation les terre-rare dans le tableau périodique

Liste des quelques terres rares : Lanthane (La) ; Cérium (Ce) ; Praséodyme(Pr) ; Néodyme (Nd) ; Prométhium (Pr) ; Samarium (Sr), Europium (Eu) ; Gadolinium (Gd) ; l'yttrium (Y) ; scandium (Sc)

II.2- Rappels généraux sur les composés intermétalliques de type RT₅

II.2.1- Caractéristiques des structures cristallines RT₅

Les composés de type RT₅ (T=Ni et Co) sont les plus importantes parmi les composés intermétalliques à base de terres rares et métaux de transition 3d. Grâce à leurs propriétés magnétiques dures exceptionnelles (température de Curie et aimantation à saturation élevées, forte anisotropie magnéto cristalline) ces composés sont utilisés très souvent comme aimants permanents, dans une très grande variété d'applications technologiques.

Les premières études ayant comme sujet les composés RCo5 ont été faites sur leur domaine d'existence et leur structure cristalline. En 1947 Vogel et Fülhing ont étudié le système Ce-Co et CeCo5 a été parmi les 5 composés définis identifiés dans ce système [2]. Nassau, Cherry et Wallace [3] ont effectué en 1960 des analyses aux rayons X sur des composés RCo5 et ils ont trouvé qu'ils cristallisent dans la structure hexagonale de type CaCu5 (découverte en 1940 par Haucke [4] qui appartient au groupe d'espace P6/mmm. Cette structure est montrée dans la figure II.1

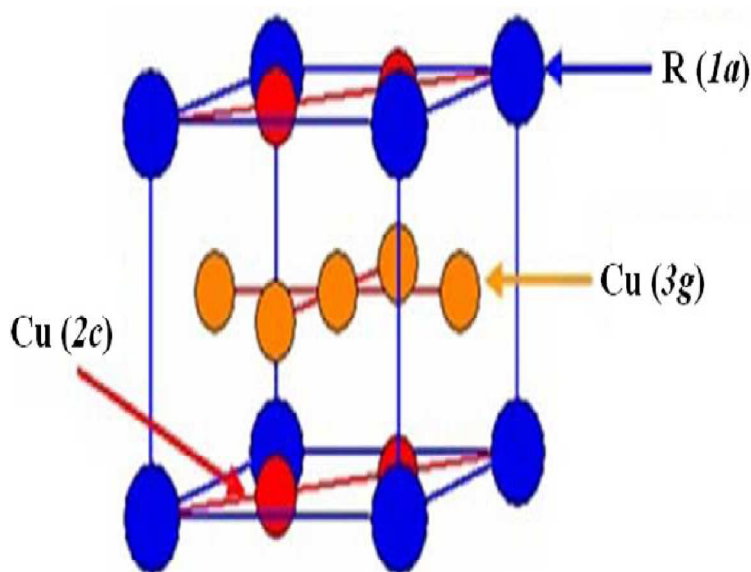


Figure. II.2 : Représentation de la structure type CaCu5 dans les composés RNi5

Les atomes de cobalt sont situés dans les positions 2c et 3g de Cu et les atomes de lanthanides dans les sites 1a de Ca. Les coordonnées et les symétries cristallographiques de ces sites sont présentées dans le tableau II.1 [5].

site	Coordonnées	Symétrie du site
1a (R)	(0, 0, 0)	6/mmm
2c (Ni)	(1/3, 2/3, 0)	6/m2
3g (Ni)	(1/2, 0, 1/2)	mmm

Tableau. II.1 : Coordonnées et symétries cristallographiques des sites atomiques dans la structure RCu5

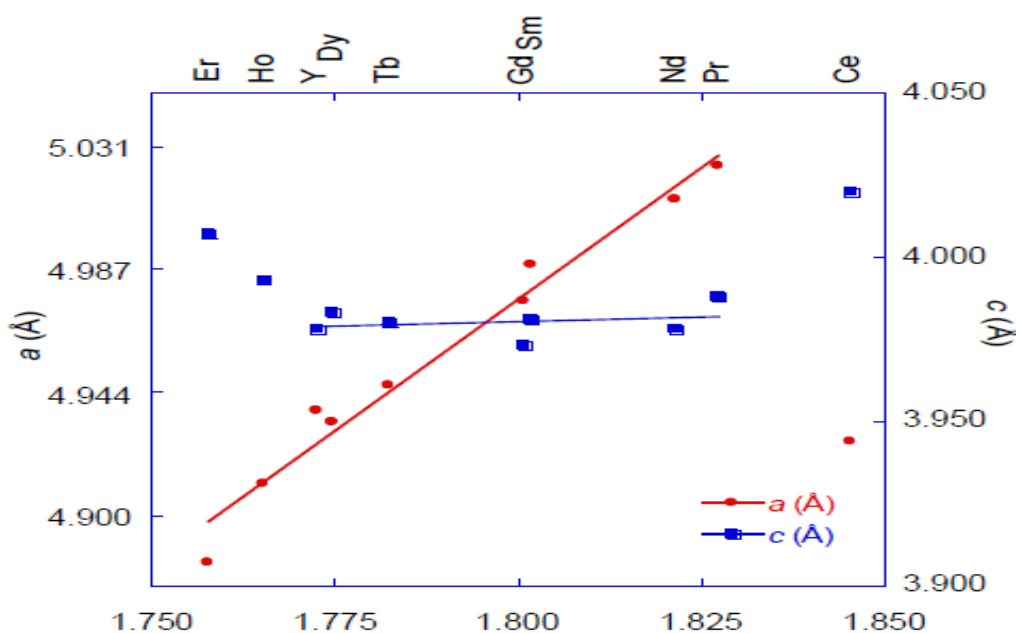


Figure. II.3 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction du rayon atomique

Dans les composés RT₅ (T=Ni ou Co), la maille élémentaire hexagonale est décrite par les paramètres de maille a et c où le paramètre de maille a varie de façon significative dans la série, en comparaison avec la valeur du paramètre c qui peut, en première approximation, être considérée comme constante [6-7] (voir figure II.3), qu'il a été montré que le paramètre a augmente avec le rayon de l'élément (R) [8]. Ce comportement indique que le paramètre a est dicté par des distances inter atomiques entre R et T dans le plan de base. La variation de la distance R-T avec R peut être due à la variation d'électronégativité de R dans la série des lanthanides [9] ou/et à la variation de taille de l'atome R dans la série des lanthanides [10]. La valeur du paramètre de maille c est déterminée par la dimension de T et des distances T-T, puisqu'elle varie peu avec R [11]. Ce constat s'applique aux composés RCo₅ à l'exception des composés non stœchiométriques RT_x ($x \neq 5$) comportant un fort taux de paires de substitution. En raison de la forme allongée de la paire de substitution, le paramètre de maille c des phases RCo_x (ou R est lourd) augmente progressivement avec le nombre des paires de substitution [12-13]. Pour avoir une structure CaCu₅ idéale, le rapport (c/a) doit être égal à $\sqrt{2/3}$ et certaines structures RCo₅ et RNi₅ se rapprochent de cette valeur [14-15].

II.2.2-Caractéristiques des binaires R-Ni et R-Co

Pour expliquer les propriétés intrinsèques des composés intermétalliques R-Co ou R-Ni, il est nécessaire d'invoquer les notions d'interaction d'échange et d'anisotropie magnéto cristalline

Il y a trois types d'interactions dans ces systèmes:

1-Les interactions entre les moments magnétiques de terre rare (R-R)

2-Les interactions entre les moments magnétiques de (Co-Co) ou (Ni-Ni)

3 -les interactions entre les deux sous-réseaux (R-Co) ou (R-Ni)

Les interactions Co-Co sont positives et donnent un couplage ferromagnétique entre les moments magnétiques 3d. Ce type d'interactions gouverne la dépendance en température de l'aimantation du sous-réseau de Co et aussi la valeur de la température de Curie (T_c) d'un composé R-Co. En ce qui concerne les interactions R-R, celles-ci sont les plus faibles dans les systèmes R-Co et, pour la plupart des composés, peuvent être négligées par rapport aux autres interactions R-T et T-T. La contribution des interactions de type R-Co à la T_c est généralement petite, son influence est surtout déterminante pour la structure magnétique interne, la détermination de la stabilité thermique des moments magnétiques 4f et aussi de la variation en température de l'anisotropie du sous-réseau de R. Dans les composés intermétalliques R-Co l'origine de l'anisotropie magnétocristalline se trouve dans les deux sous-réseaux. Ainsi, à basses températures, l'anisotropie magnétocristalline de R est plus forte et celle-ci va être transférée (via l'interaction d'échange R-Co) vers le Co. Dans le domaine des hautes températures il se passe le contraire: l'anisotropie du Co est plus forte et cela peut affecter le sous-réseau R. Ainsi lorsque les propriétés recherchées nécessitent la coexistence d'anisotropie et d'interaction d'échanges élevées, des propriétés optimales peuvent être obtenues seulement dans le cas d'un fort couplage R-Co [16, 17]. L'yttrium n'est pas un lanthanide mais dans le système Y-Ni, il se forme des composés isotypes avec ceux rencontrés dans les systèmes R-Ni. Comme le moment magnétique de Y est nul, les composés Y-Ni, ayant des comportements similaires aux R-Ni, peuvent offrir des informations sur le magnétisme du sous-réseau de Ni [14]. Les atomes de Ni occupent des positions cristallographiques bien définies et, en conséquence, en utilisant la diffraction des neutrons par exemple, on peut obtenir des indications précieuses sur le magnétisme des électrons 3d. L'influence du voisinage sur le moment magnétique de Ni dans les phases

Y-Ni est significative. En effet le moment magnétique moyen par atome de Ni et la Tc diminue avec la diminution de concentration de Ni [18]. Signalons aussi que, le système Gd-Ni peut être intéressant à étudier: comme le Gd a une couche 4f sphérique, il est insensible aux effets de champ cristallin, on peut considérer son moment magnétique constant et ainsi calculer le moment magnétique de Co [19]. La différence essentielle entre les composés intermétalliques R-T avec Gd et Y vient du fait que le Gd a un fort moment magnétique et on peut étudier aussi l'effet des interactions d'échange R-T sur le magnétisme du nickel au cobalt. Les diagrammes de phase pour les systèmes binaires Sm-Co et Er-Co [6] indiquent qu'il se forme de nombreux composés intermétalliques R-Co dont la structure chimique générale la plus importante est RT5. Le grand nombre de ces composés et leurs structures assez diverses sont probablement attribuables à la différence significative d'électronégativité et de taille entre les deux types d'atomes, R et T ce qui permet un large éventail d'arrangements atomiques [20]. Malgré les similitudes chimiques entre les lanthanides, ces composés intermétalliques ne se forment pas tous pour tous les lanthanides. Ce point est illustré sur la figure II.2 qui compare les diagrammes binaires Er-Co et Sm-Co [21] par exemple

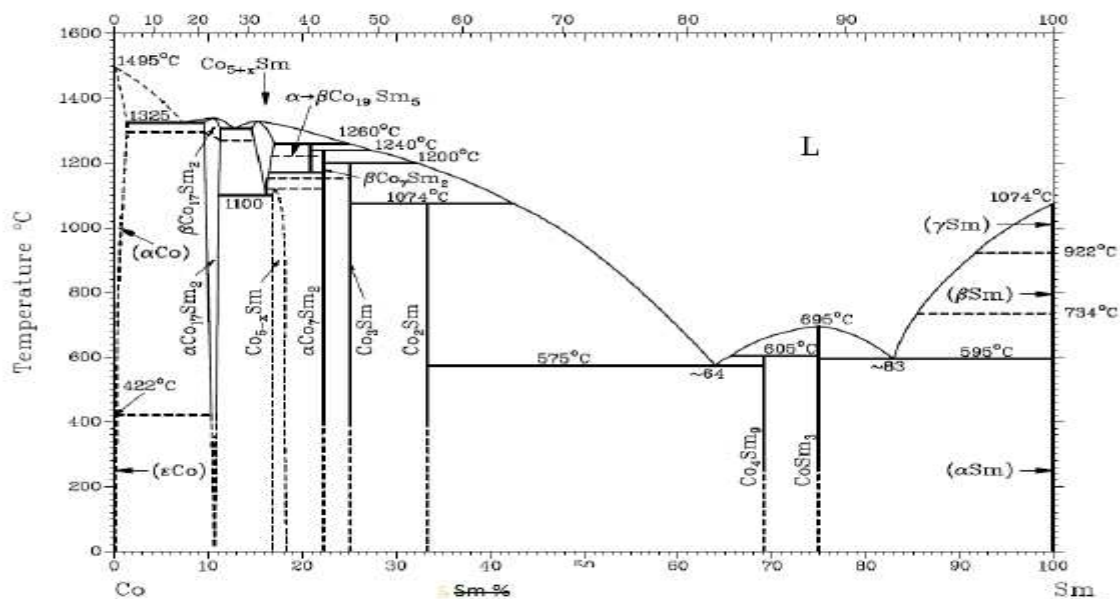


Figure. II.4 : Exemple de diagrammes de phase pour les systèmes binaires Sm-Co et Er-Co

II.2.2.1- Caractéristiques magnétiques principaux

Concernant les propriétés magnétiques des composés RT₅ les premiers résultats ont été publiés par Nesbitt, Wernick et Corenzwit [22], sur des alliages Gd-Co. Des études sur les caractéristiques magnétiques des phases RCo₅ ont continué systématiquement au cours des années suivantes [3, 23-27], atteignant le point culminant de la découverte (par Strnat et all. en 1967) [28] et le développement des aimants permanents SmCo₅. La dominance des interactions Co-Co induit des températures de Curie assez élevées dans les composés RCo₅ (T_c ~1000 K) et le terre rare contribue à la forte anisotropie grâce au fort couplage spin-orbite [14]. Les atomes de Sm et Er ont une anisotropie axiale pendant que Pr, Nd, Tb, Dy, Ho ont une anisotropie planaire dans RCo₅ [29]. Le sous-réseau de Ni présente une importante anisotropie axiale dans ces composés. Ce fait est dû à un fort couplage entre le spin et le moment orbital non négligeable de Co. Mais l'anisotropie diffère pour le Co situé sur le site 2c (Co2c) et 3g (Co3g): le Co2c a une anisotropie axiale, pendant que Co3g a une anisotropie planaire [30]. Cette différence de comportement est due au voisinage différent des deux sites cristallographiques et montre que le magnétisme 3d du Ni est très sensible à son environnement local puisque la couche 3d est une couche externe [31, 32]. Dans l'état ordonné le moment de Ni dans ces composés est proche de celui rencontré dans Ni pur (~1,72 μ_B à 300 K) [33, 34]. En ce qui concerne les moments magnétiques des lanthanides dans RCo₅, ils sont pour la plupart, proches des moments théoriques des ions R⁺³, à l'exception de Pr et Nd qui peuvent présenter des moments magnétiques inférieurs, à cause de l'hybridation 4f-5d ou pour des effets d'interactions d'échanges [35]. L'aimantation à 4 K a des valeurs élevées dans les composés contenant des terres rares légères, composés qui sont ferromagnétiques, et des valeurs plus petites dans les composés ferrimagnétiques formés avec des terres rares lourdes [19, 2].

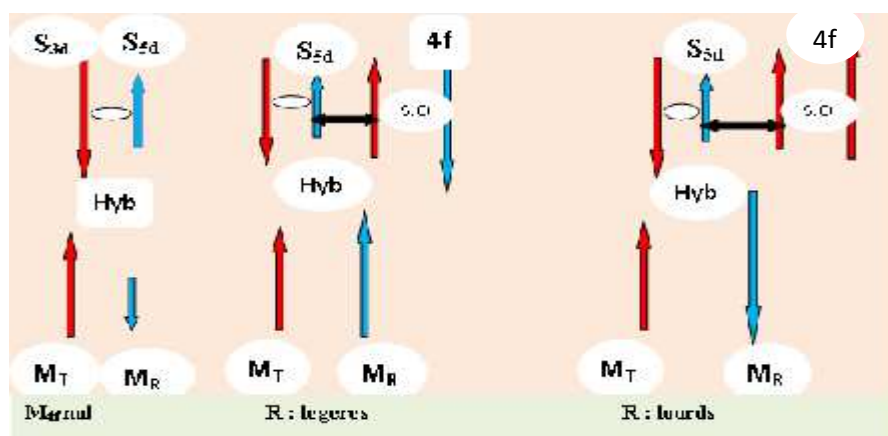


Figure. II.5 : Schéma du mécanisme d'interaction entre les moments magnétiques dans les composés intermétalliques R-T. (F-couplage ferromagnétique, AF- couplage antiferromagnétique, Hyb.- hybridation 3d-5d, Laf-5d- l'échange local 4f-5d, s.o.-l'interaction spin-orbite) [36].

Où M_T et M_R représentent le moment magnétique de l'élément de transition T et R

II.2.2.2-Modification du paramètre de maille

Lorsque l'accord des paramètres de maille entre les couches déposées n'est pas parfait, les déformations des matériaux provoquent une variation des paramètres de maille du matériau épitaxial (jusqu'à quelques 5%) qui modifie ses propriétés magnétiques. En général, une contraction de la maille conduit à un élargissement des bandes d et donc à une diminution du moment magnétique. Au contraire, une dilatation de la maille tend à accroître les moments magnétiques dans la couche déposée.

II.2.2.3-Hybridation à l'interface

Pour des couches ultra-minces en contact avec des couches adjacentes d'un autre métal, la variation du moment magnétique des atomes d'interface est difficile à prédire ; il convient de prendre en compte les effets d'hybridation entre les deux matériaux. Par exemple, les calculs prédisent qu'un plan atomique de fer « libre » est ferromagnétique avec un moment proche de $3\mu_B$ /atome [37] déposé sur un substrat de tungstène (001), la forte hybridation avec le W conduit ce plan à devenir antiferromagnétique, avec un moment de $0,93\mu_B$ /atome. Si l'on dépose un deuxième plan atomique, la couche de fer redevient ferromagnétique.

II.3- Les différentes classes des matériaux magnétiques

II.3.1- Matériaux diamagnétiques

Dans un matériau diamagnétique, tous les électrons sont appariés et le moment magnétique total est nul. Le champ magnétique appliqué cause une déformation des orbitales de manière que la circulation des électrons crée un champ magnétique qui s'oppose au champ extérieur, ce qui diminue le champ magnétique à l'intérieur du matériau. Le matériau est expulsé du champ magnétique extérieur.

II.3.2-Matériaux paramagnétiques

Dans un matériau paramagnétique, il y a des électrons non-appariés (métaux de transition, etc.) et le moment magnétique total n'est pas nul. Sous l'effet du champ magnétique appliqué, ces moments magnétiques élémentaires d'origines de spin et d'orbital, tendent à s'aligner avec le champ extérieur, ce qui augmente l'intensité du champ à l'intérieur du matériau. Le paramagnétisme est déterminé par les propriétés des atomes individuels. L'effet diamagnétique existe, mais il est submergé par l'effet dominant du paramagnétisme. Le matériau est légèrement attiré vers le champ magnétique extérieur.

Exemples : aluminium, platine, manganèse, sodium,...

II.3.3-Matériaux ferromagnétiques

Dans un matériau ferromagnétique, l'interaction coopérative entre les moments magnétiques des atomes individuels sont à l'origine de l'attraction forte. Au niveau thermodynamique, une interaction d'échange, qui tend de garder les spins alignés en parallèle ($\uparrow\uparrow$) et une interaction de dipôles magnétiques qui favorise l'alignement antiparallèle ($\uparrow\downarrow$) des spins fait la compétition. Le matériau est très fortement attiré vers le champ magnétique extérieur. Des électrons dans les sous-couches d et f sont aussi nécessaires pour le ferromagnétisme (Fe, Ni, Co).

II.3.4-Antiferromagnétiques

Dans un matériau antiferromagnétique, les moments magnétiques de spin dans les couches adjacentes ont la même intensité et s'orientent de façon antiparallèle, ce qui donne une χ [38]. nulle ou très faible.

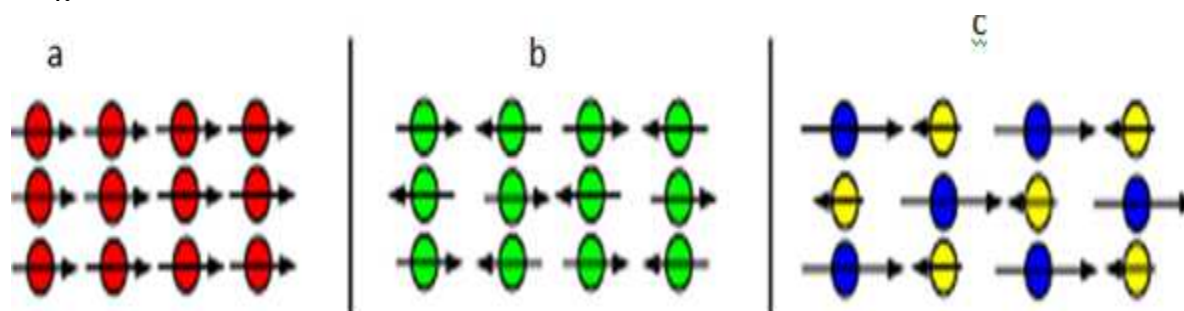


Figure. II.6 : Les trois types d'ordre magnétiques, a- ferromagnétisme, b-anti ferromagnétisme c- ferrimagnétisme

II.4-Equations et relations utilisées pour l'évaluation du Moment magnétique

L'évaluation de l'aimantation spontanée M_s est faite en utilisant la loi d'approche à saturation pour ajuster les courbes d'aimantation [39, 40] :

$$M = M_s \left(1 - \frac{\alpha}{H} \right) + X_0 H \quad \text{II.1}$$

Où α est le paramètre de dureté magnétique et X_0 est la susceptibilité magnétique indépendante du champ. Si, dans les courbes d'aimantation on arrive dans le domaine de saturation (donc $\alpha \rightarrow 0$), l'équation (II.1) devient:

$$M = M_s + X_0 H \quad \text{II.2}$$

Dans ce dernier cas, l'aimantation spontanée est déterminée en faisant une extrapolation linéaire de la partie saturée de la courbe $M(H)$ vers $\mu_0 H \rightarrow 0(T)$ [41].

Une évaluation du moment magnétique atomique de Co (μ -Co) a été faite à 4 K à partir de la valeur de l'aimantation spontanée (M_s). Elle est faite dans l'hypothèse que la valeur du moment magnétique de l'atome de terre rare (μ -R) à basse température est celle de l'ion libre R^{+3} donc connue, ou déterminée à partir de diffraction des neutrons. Dans chaque cas particulièrement pour les composés intermétalliques décrits dans ce chapitre on va spécifier la modalité d'évaluation du moment de l'élément de terre rare. Dans le cas des composés RCo_5 il a été montré que l'influence de R sur le moment magnétique de Co est plus marquée que celle de Co sur le moment magnétique de R et que (à l'exception des composés avec Pr et Nd). A partir des données de diffraction de neutrons, des valeurs plus précises des moments magnétiques atomiques seront déterminées. Le calcul du moment magnétique de l'ion R^{+3} est fait en utilisant la relation

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{II.3}$$

Où g_J est le facteur de Landé, J est le nombre quantique cinétique total d'un atome (ion), L le nombre quantique orbital et S le nombre quantique de spin de l'ion R^{+3} .

Tenant compte du fait que les spins des éléments des terres rares et ceux des métaux 3d sont couplés antiparallèlement il résulte que l'aimantation de Co est couplée parallèlement avec celle des terres rares légères et respectivement antiparallèlement avec celle des terres rare lourdes. Ce couplage donne une aimantation spontanée:

$$M_S = M_R + M_T \quad \text{II.4}$$

Pour les composés avec un élément de terre rare léger, qui présentent un comportement ferromagnétique, est

$$M_S = |M_R - M_T| \quad \text{II.5}$$

Pour les composés avec un élément de terre rare lourd, qui présentent un comportement ferrimagnétique. M_T et M_R représentent respectivement l'aimantation du sous réseau de cobalt et de terre rare.

Pour déterminer la température de Curie T_c , nous avons utilisé l'approximation du champ moléculaire [42, 43]

$$\left(\frac{M_S}{M_0}\right)^2 = \frac{10}{3} \frac{(J+1)^2}{J+1} \left[1 - \frac{T}{T_c}\right] \quad \text{II.6}$$

Où J est le nombre quantique cinétique total, M_S = l'aimantation spontanée à la température T et M_0 = l'aimantation spontanée à 0 K. L'équation (II.6) montre une dépendance linéaire entre M_S^2 et T . Le point d'intersection entre la droite décrite et l'axe des températures donne la température de Curie. La mesure de la température de Curie suppose l'application d'un champ magnétique externe, donc l'aimantation mesurée (M) n'est pas tout à fait l'aimantation spontanée. La valeur du champ magnétique appliqué est assez petite, donc les valeurs de T_c peuvent être bien approximées à partir de $M^2(T)$.

II.5-Méthode de préparation des composés intermétalliques RNi₅ [44].

Les échantillons ont été élaborés à partir de matériaux à l'état massif de haute pureté: 99,9% pour les éléments de terre rare et les métaux de transitions T. Les matières premières ont été mélangées en quantités correspondants avec les stœchiométries désirées, pesées avant

avec une précision de l'ordre du milligramme. Un excès de 3%, a été envisagé pour les échantillons ou $R = \text{Gd}$, pour éviter la perte de masse par évaporation rapide. La synthèse des composés étudiés a été réalisée par fusion à induction dans un four à haute fréquence, en utilisant la technique du creuset froid. Les éléments constitutifs sont introduits en quantités stœchiométriques dans un creuset de cuivre sectorisé et refroidi à l'eau. Une série de deux ou trois rinçages vide-argon de haute pureté, ainsi que le chauffage sous vide à basse puissance précèdent la fusion effective afin d'obtenir une atmosphère aussi propre que possible. L'analyse aux rayons X montre la présence d'une seule phase .

II.6-Applications des matériaux à base de terres rares et métaux de transition

De par le stockage de l'hydrogène dans les intermétalliques de nombreuses applications Industrielles utilisent les hydrures. La première remonte aux années 1980 avec la commercialisation des détecteurs à incendies à base d'hydrures, systèmes globalement répandus aujourd'hui [45]. Figure II.4 .Les intermétalliques R-T à forte anisotropie magnétocristalline, destinés aux aimants permanents ou à l'enregistrement magnétique à haute densité doivent répondre aux critères suivants : L'existence d'un composé stable jusqu'à des températures élevées présentant une anisotropie uniaxiale, responsable d'un champ d'anisotropie $\mu_0 H_A$ de l'ordre de 5 à 10 T selon que l'on souhaite l'enregistrement magnétique ou un aimant permanent. Le champ d'anisotropie est le champ à appliquer pour obtenir une anisotropie magnétocristalline axiale selon l'axe facile.

- L'aimantation rémanente (M_r) donne l'induction résiduelle en circuit fermé. Elle indique la puissance potentielle de l'aimant. Une valeur élevée implique un bon niveau de la saturation M_s , ce qui est apporté par des atomes Fe et Co, aux moments magnétiques intrinsèques élevés. L'aimantation rémanente (M_r) doit être proche de 0.5 Tesla pour l'enregistrement magnétique et supérieure à 1 Tesla pour les aimants permanents.

- Le champ coercitif (H_c), est le champ capable d'annuler l'induction. Sa valeur élevée suppose une forte résistance à la désaimantation, caractérisée par le champ coercitif intrinsèque H_{CM} . Une énergie d'anisotropie magnéto cristalline uniaxiale élevée constitue le moyen le plus efficace pour assurer une grande coercitivité. - La densité d'énergie spécifique ou le produit d'énergie volumique (BH) max correspond au point de fonctionnement optimal

(Ha, Ba) de l'aimant. L'aimant est d'autant plus puissant que $(BH)_{max}$ s'approche de sa valeur limite théorique $(BH)_{max}^2 / 4\mu_0$ [46]. La température de Curie (TC) doit être nettement supérieure à la température ambiante ($TC > 300K$) afin d'élever la température d'utilisation de l'aimant.

II.6.1-Le principe de la réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique est basée sur l'effet magnétocalorique (EMC) qui se traduit par le réchauffement d'un matériau lors de son aimantation et son refroidissement lors de sa désaimantation. L'effet est connu depuis plus d'un siècle et son application en cryogénie remonte aux années trente. Mais, ce n'est que récemment que l'on cherche à l'appliquer à la réfrigération autour de la température ambiante. Dans un système de réfrigération classique, on utilise un gaz auquel on fait subir des cycles compression / détente ce qui conduit à son réchauffement puis son refroidissement. De manière similaire, nous essayons de faire un système de réfrigération magnétique dans lequel un matériau possédant un effet magnétocalorique est soumis à un cycle aimantation / désaimantation.

Conclusion

L'évolution scientifique et technique dans le domaine de la connaissance des propriétés des terres-rares et de leur composés par les métaux de transitions ou les metalloïdes, et dans les méthodes permettant de les séparer ou synthétisés sont devenues aujourd'hui des recherches importantes de notre vie quotidienne. Le développement des systèmes de haute technologie où la spécificité des propriétés est un élément nécessaire permet de prévoir que le rôle joué par les terres rares ne cessera de prendre de l'importance. Les progrès effectués ces dernières années tant dans les techniques industrielles de séparation qu'au niveau de la qualité des produits (pureté, morphologie, réactivité) et de la connaissance des possibles utilisations, permettent de répondre aux besoins nouveaux et pointus du marché et doivent contribuer à donner à ces éléments un rôle essentiel dans de multiples applications industrielles présentes ou à l'avenir. Pour les activités de ses matériaux dans tous les domaines, on a cherché à associer les terres rares avec des éléments métalliques de group d comme le fer, le cobalt ou le nickel présentant de bonnes propriétés magnétiques et des températures de Curie élevé.

Références

- [1] K.H.J. Buschow, Reports on Progress in Physics, Vol. 40-10, 1179 (1977)
- [2] R. Lemaire, Cobalt, Vol. 32, 132 (1966)
- [3] K. Nassau, L. V. Cherry, J. Physics Chem. Solids, Vol. 16, 123 (1960)
- [4] W. Haucke, R.T. Werner, Zeits. F. Anorg. Allq. Chemie, 244, 17 (1940)
- [5] T. Hahn – editeur, International Tables for Crystallography, Vol. A, Springer, 594 (2005)
- [6] ASM International, Binary Alloy Phase Diagrams on CD, Ed. T.B. Massalski (1990)
- [7] W.A.J.J. Velge, K.H.J. Buschow, J. App. Phys., Vol. 39, 1717 (1968)
- [8] J. Deportes, Thèse de doctorat, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, (1977)
- [9] K.H.J. Buschow, A.S. van der Goot, J. Less Comm. Metals, Vol. 14, 323 (1968)
- [10] Schweitzer, F. Tasset, Mater. Res. Bull., Vol. 4, 369 (1969)
- [11] J. Schweizer, F. Tasset, J. Phys. F: Metal Phys., Vol. 10, 2799 (1980)
- [12] B. Decrop et al., J. App. Phys., Vol. 53, 1953 (1982)
- [13] Thèse de doctorat, Université Babes-Bolyai, Cluj-Napoca (2002)
- [14] N. Coroian, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble Cluj-Napoca (2008)
- [15] G. V. Raynor, J. Less Common Met., Vol. 53, 167(1977)
- [16] W. B. Pearson, Zeitschrift fur Kristallographie, Vol. 151, 301(1980)
- [17] N.H. DUC, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol 24, 339 (1997)
- [18] E. Burzo, A. Chelkowski et H.R.Kirchmayr, , subvolume d2, Berlin Vol. 19 (1990)
- [19] K.N.R. Taylor, Physics Letters, 29A-7, 372 (1969)
- [20] K.H.G. Buschow, Ferromagnetic materials, Vol. 1(1980)
- [21] C. H. Wu et al., Zeitschrift fur Metallkunde, Vol. 84, 170 (1993)
- [22] W. M. Hubbard, E. A. Adams, J. App. Phys., Vol. 31, 368 S (1960)
- [23] W. M. Hubbard, E. A. Adams, J. Phys Soc. Japan., Vol. 17 S, 143 (1962)
- [24] E. A. Nesbitt, H. J. Williams, J. H. Wernick, J. App. Phys., Vol. 32, 342 (1961)
- [25] E. A. Nesbitt, J. H. Wernick, J. App. Phys., Vol. 30, 365 (1959)
- [26] E. A. Nesbitt, H. J. Williams, J. H. Wernick, J. App. Phys., Vol. 33,1974 (1962)
- [27] L.V. Cherry, W.E. Wallace, J. App. Phys., Vol. 33, 1515 (1962)
- [28] K. Strnat, G. Hoffer, J. Olson, J. App. Phys., Vol. 38, 1001 (1967)
- [29] J. E. Greedan, U. V. S. Rao, *J. Solid State Chem.*, Vol. 6, 387 (1973)
- [30] R. L. Streever, *Phys.Rev B*, Vol. 19(5), 2704 (1979)
- [31] F. Tasset, Thèse de doctorat, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, (1975)
- [32] J. Schweizer, F. Tasset, J. Phys. F: Metal Phys., Vol. 10, 2799 (1980)
- [33] E. de Trémolet de Lacheisserie, Magnetism I Fundamentals Grenoble (2000)
- [34] J. M. D. Coey, Rare-Earth Iron Permanent Magnets, Claredon Press (1996)
- [35] J. S. Kang, K. Kang, B.I. Min, Physica B, Vol. 230-232, 497 (1997)
- [36] N.H. DUC, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol 24, 339 (1997)
- [37] F.Herman, P. Lambin, and O. Jepsen, Phys. Rev. B, vol. 31, p. 4394, (1984)
- [38] [https://www.espace-sciences.org/sciences-ouest/363/dossier 1 .sont-exceptionnelles](https://www.espace-sciences.org/sciences-ouest/363/dossier%201%20sont-exceptionnelles)
- [39] L. Néel ; J. Phys. Rad., Vol. 9, 184 (1948)
- [40] V. Pop, I. Chicinas, Materialelor-Metode Experimentale, Presa Univ Clujana, (2001)
- [41] E. Du Trémol Magnetisme, Presses Universitaires de Grenoble, (1999)
- [42] W.B.Yelon, Z.Hu, W.J.James and G.K.Marasin
- [43] R. Skomski, Journal of Rare Earths, Vol. 27, No. 4, 675 (2009)
- [44] Ancuța-Ioana LASLO.these doctorat UNIVERSITÉ BABEȘ-BOLYAI (2007)
- [45] A. Herpin, Théorie du Magnétisme, Presse Universitaire de France, Paris (1968)
- [46] Kayzel, F.E.Magnetic and Thermodynamic properties of RNi₅ compounds UvA (1997)

Chapitre III

Étude des propriétés physico- chimiques de Gd, Sm et Ni

III-1 Introduction

L'étude des propriétés physiques et chimiques de Gd, Sm et Ni comme matériaux pure c'est une étape importante pour faire une comparaison avec toutes les modifications apportées aux propriétés structurales, électroniques et magnétiques entre le composé intermétallique $GdNi_5$, $SmNi_5$ et ces éléments constitutifs. L'objectif de ces calculs est représente une meilleure compréhension du magnétisme des matériaux 3d-Ni, 4f-Gd, 4f-Sm, 3d-4f ($GdNi_5$) et 3d-4f ($SmNi_5$). Le Nickel Ni c'est un élément de transition (3d) est placé au milieu du tableau périodique parmi les éléments ayant un numéro atomique compris entre 22 (Titane) et 30 (Zinc). Leurs Rayons atomiques sont nettement plus petits que ceux des éléments de terre rares (R) ($r = 1,25 \text{ \AA}$ dans le cas de Co, par exemple), ce qui donne des volumes atomiques réduits et des grandes densités électroniques. Le magnétisme de Ni est dû aux électrons itinérants 3d qui forment une bande d'énergie très étroite et incomplète. Les éléments Gd et Sm ont une configuration électronique externe (couches 5d-6s), qui détermine le nombre et la nature des électrons de valence, est approximativement la même pour les 15 éléments compris dans le groupe des lanthanides. De plus, leurs Rayons atomiques compris entre 1.35 \AA - 1.80 \AA , même s'il diminue avec l'augmentation de Z (phénomène connu comme «la contraction des lanthanides»). En plus, les propriétés chimiques des terres rares sont similaires. Par contre, leurs propriétés magnétiques peuvent être très différentes. Comme la structure électronique de Gd ($[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$) est demie complète où la bande 4f représente l'état la plus stable de l'atome de Gd et au même temps conserve le comportement magnétique en dessous de 293 K [1]. Lorsqu'on allie les deux types d'atomes dans les composés intermétalliques (Gd-Ni et Sm-Ni) on obtient des propriétés magnétiques très intéressantes dues à la combinaison des deux types très différents de magnétisme, sachant que le Ni c'est un élément ferromagnétique jusqu'à 355 °C et le Sm élément de terre-rare non magnétique.

III.2- Présentation de structures cristallines de nos matériaux

La plus part des éléments de terre-rare cristallisent dans la phase hexagonale de type CaCu₅ N° 194 et les métaux de transitions dans la phase cubique centré, les structures cristallines de notre matériaux (Gadolinium, Samarium et le Nickel) sont présenté dans la figure III.1.

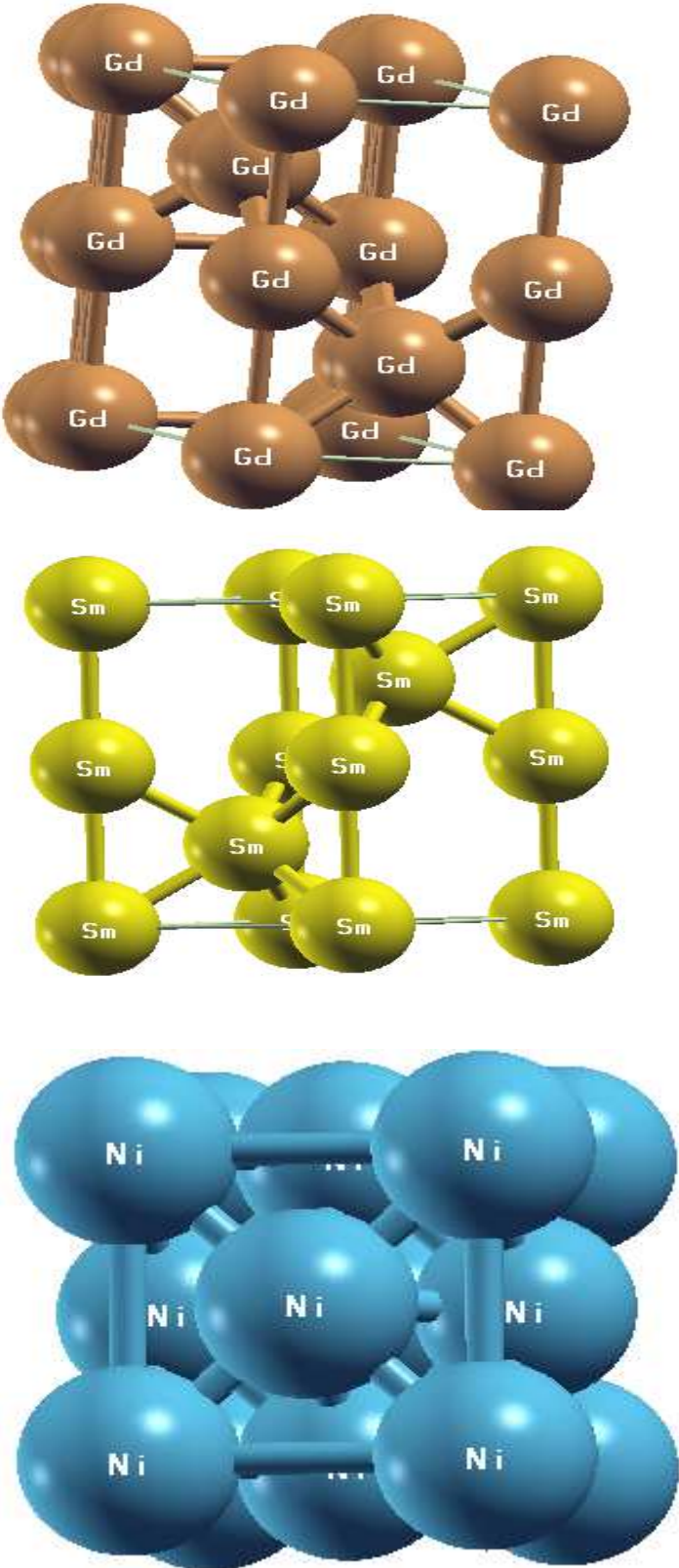


Figure III.1 : Structure cristalline de Gd, Sm et Ni

III.3-Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du

Gadolinium (Gd) et samarium Sm

III.3.1-Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs des propriétés physico-chimiques ont été réalisés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k [2], dans le cadre de la DFT [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation (E_{xc}) est traité par l'approximation PBE-GGA+U [4]. Nous avons déterminé les valeurs de U pour les 4f de Gd et Sm par optimisation en utilisant la valeur expérimentale du moment magnétique et sont trouvées 4.2 et 6.2 eV respectivement (avec $J = 0.7$ eV). Le Rayon muffin-étain (R_{MT}) est choisi à 2.20 (a.u). Dans ces calculs, les états ($6s^2 4f^8$) et ($4f^6 6s^2$) ont été sélectionnés comme électrons de valence pour Gd et Sm. $R_{MT} \times K_{Max} = 8$ où K_{Max} et R_{MT} sont respectivement la valeur maximale du vecteur de réseau réciproque et le plus petit Rayon de la sphère atomique. Le maillage utilisé est $11 \times 11 \times 12$ k-points dans la première zone de Brillouin (BZ). Le critère de la convergence d'énergie est de 0,0001 (Ry) par défaut pour les calculs auto-cohérents. Dans cette structure de groupe d'espace ($P6_3/mmc$ 194) les atomes de Gd et Sm occupent deux positions 2a ($1/3, 2/3, 1/4$) et 2c ($2/3, 1/3, 3/4$). Les paramètres de maille sont expérimentale: $a = b = 3.63$ et $c = 5.78$ Å pour le Gd et $a = b = 3.68$ et $c = 5.85$ Å pour le Sm [5] dans ce travail les paramètres de réseau (a, c) ont varié d'un pas de 3% autour des valeurs expérimentales dans l'optimisation de l'énergie en fonction du volume.

III.3.2 - Etude des propriétés structurales

III.3.2.1- Paramètres de réseau à l'équilibre

L'équation d'état empirique de Murnaghan [6] est utilisée pour déterminer les propriétés structurales des composés, notamment de minimiser l'énergie totale du système et d'extraire les paramètres d'équilibre structuraux optimisés, comme les paramètres de réseau (a_0, c_0), le module de compressibilité (B_0) et la première dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression (B'). L'équation précédente est donnée par l'expression suivante :

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

Où E_0 est l'énergie à l'équilibre $B_0 = \left[V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right]_{V_0}$ est le module de compressibilité

$B' = \frac{\partial B}{\partial P}$ est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression Les paramètres d'équilibre structural de ces matériaux dans les deux phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) sont déterminés par la méthode de minimisation d'énergie utilisant l'approximation PBE-GGA. Les courbes d'optimisation sont illustrées sur les Figures III.2-a., III.2-b, III.3-a et. L'optimisation de l'énergie en fonction de volume ne permet pas de calculer les deux variables de maille a_0 et c_0 donc il faut optimiser l'énergie en fonction du rapport c/a car $V_0 = a^2 \cdot c \cdot \sin 60$. Les spectres de ce calcul sont représentées dans les figures III.2-b et III.3-b

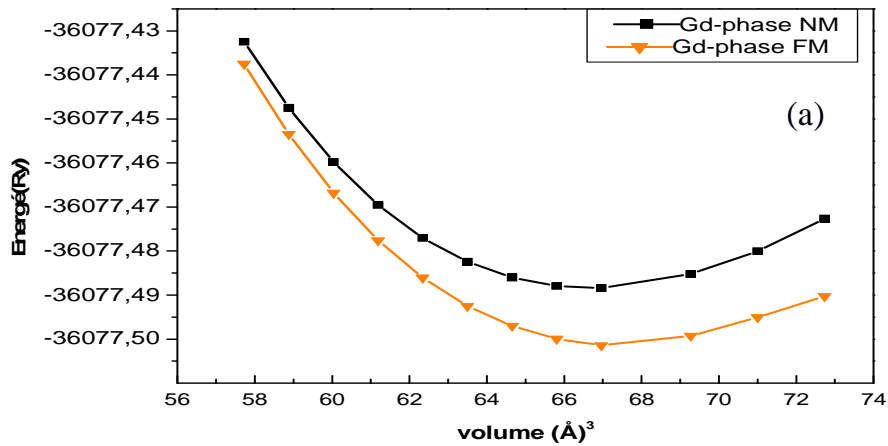


Figure III.2-a : Variation de l'énergie totale E_0 de Gd en fonction volume pour les deux phases NM et FM

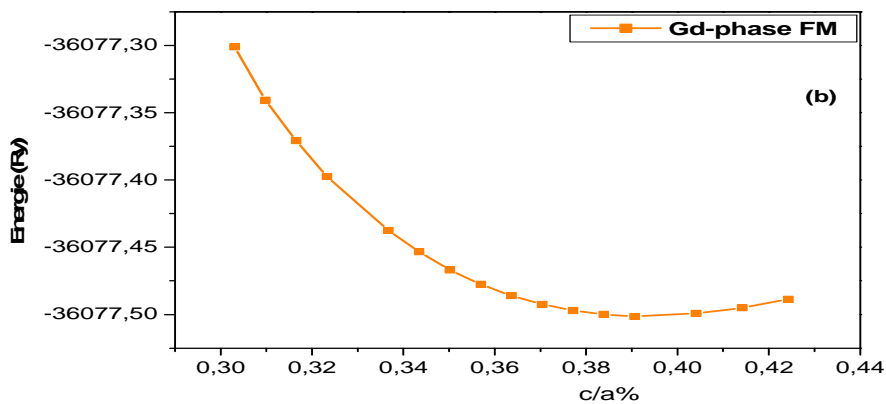


Figure III.2-b : Variation de l'énergie totale E_0 de Gd en fonction du rapport $c/a\%$ en phase FM

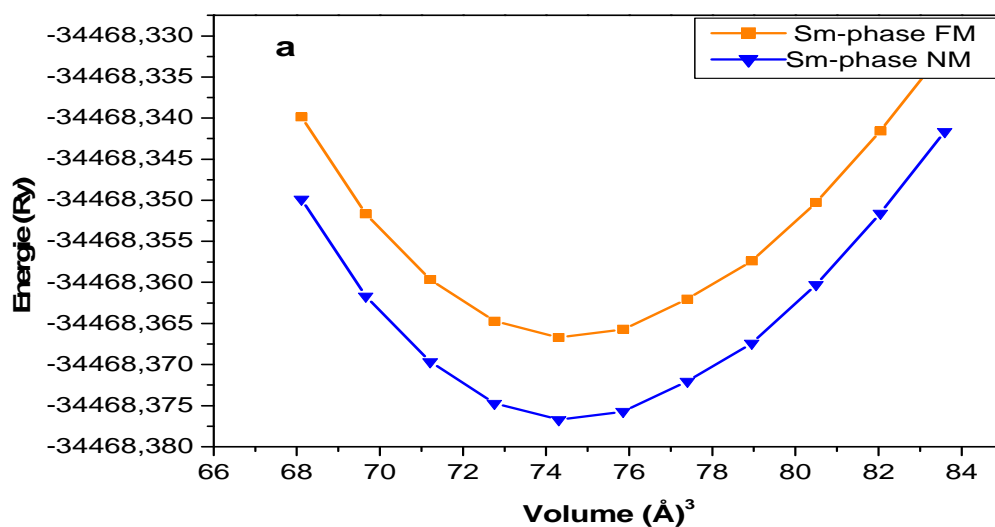


Figure III.3-a : Variation de l'énergie totale E_0 du Sm en fonction du volume pour les deux phases NM et FM

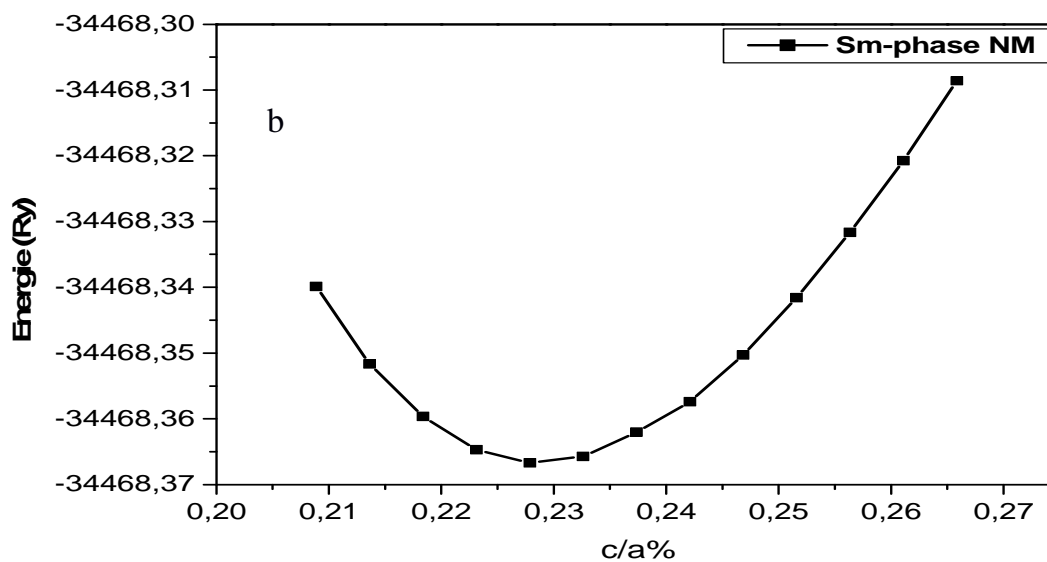


Figure III.3-b : Variation de l'énergie totale E_0 du Sm en fonction du rapport c/a en phase FM

Les valeurs des paramètres structuraux à l'équilibre obtenues, comme le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') sont rassemblées dans le Tableau III.1 pour le Gd et Sm, où les résultats de nos calculs sont comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature [7,8]. Les valeurs des paramètres structuraux obtenues dans le présent travail sont en bon agrément avec les données disponibles dans la littérature.

Composé	calcul		a_0 (Å)	c_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Gd	Notre travail	phase NM	3.612	5.768	161.97	4.136	-36077.48730
		phase FM	3.602	5.760	157.11	4.980	-36077.53712
	Expérimentale		^a 3.633 ^b 3.6.1	^a 5.780 ^b 5.77
Sm	Notre travail	phase NM	3.60	5.69	.171.32	4.820	-34468.3760
		phase FM	3.59	5.70	169.21	4.790	-34468.3668
	Expérimentale		^c 3.68	^c 5.85

^a Ref [9], ^b Ref [10], ^c Ref [11]

Tableau III.1 : Présentation des paramètres de réseau à l'équilibre (a_0 , c_0), le module de compressibilité (B), sa première dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale E_0 pour Gd et Sm en fonction du volume obtenus par l'approximation PBE-GGA+U.

III.3.3 -Etude des propriétés électroniques de Gd et Sm.

III.3.3.1- Structure de bandes

La structure de bande est une représentation dans l'espace réciproque soumis à la relation de dispersion, qui nous aide à mieux comprendre le phénomène de la métallicité. Les structures de bandes polarisées en spin (spin-up et spin-down) sont calculées en utilisant la méthode PBE-GA+U. La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions et les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour Gd et Sm qui ont une structure hexagonale

simple (groupe d'espace $P6_3/mmc$) le calcul des structures de bandes s'effectue suivant les directions de haute symétrie représentées par la figure III.4 :

Γ (0.0.0) : le centre de la zone de Brillouin

A (0.0. π/c) : centre d'une face hexagonale

K ($4\pi/3a.0.0$) : milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires

H ($4\pi/3a.0.\pi/c$) : point d'angle (joignant deux faces rectangulaires avec une face hexagonale).

M ($\pi/a.-\pi/\sqrt{3}a.0$) : centre d'une face rectangulaire

L($\pi/a.-\pi/\sqrt{3}a.\pi/c$) : milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire.

Et les directions de haute symétrie :

Δ : lie entre Γ et A

Σ : lie entre Γ et M

Λ : lie entre Γ et K

S : lie entre L et H

T : lie entre M et K

Q : lie entre H et A

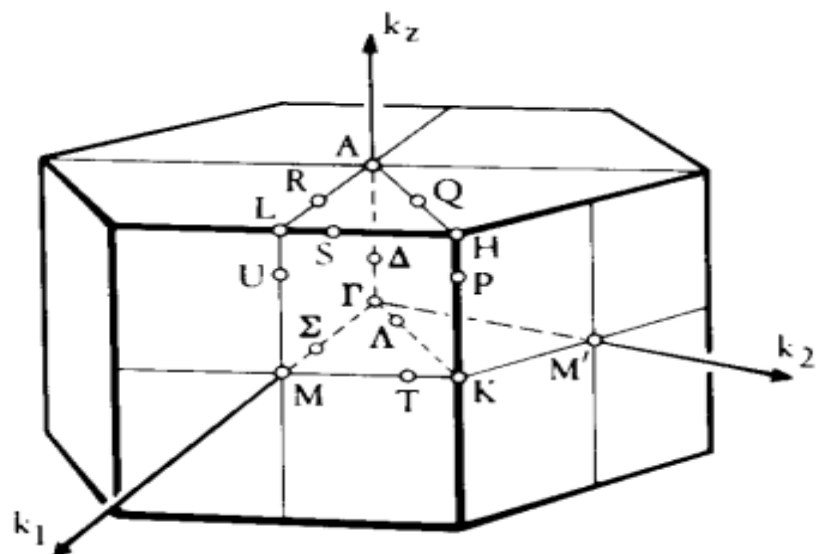


Figure III.4 : Première zone de Brillouin pour une structure hexagonale simple.

Les résultats des spectres obtenus (Figure III.5) montrent que l'absence de la bande interdite autour du niveau de Fermi est due au chevauchement entre les bandes d'énergie ce qui confirme le comportement métallique de Gd et Sm

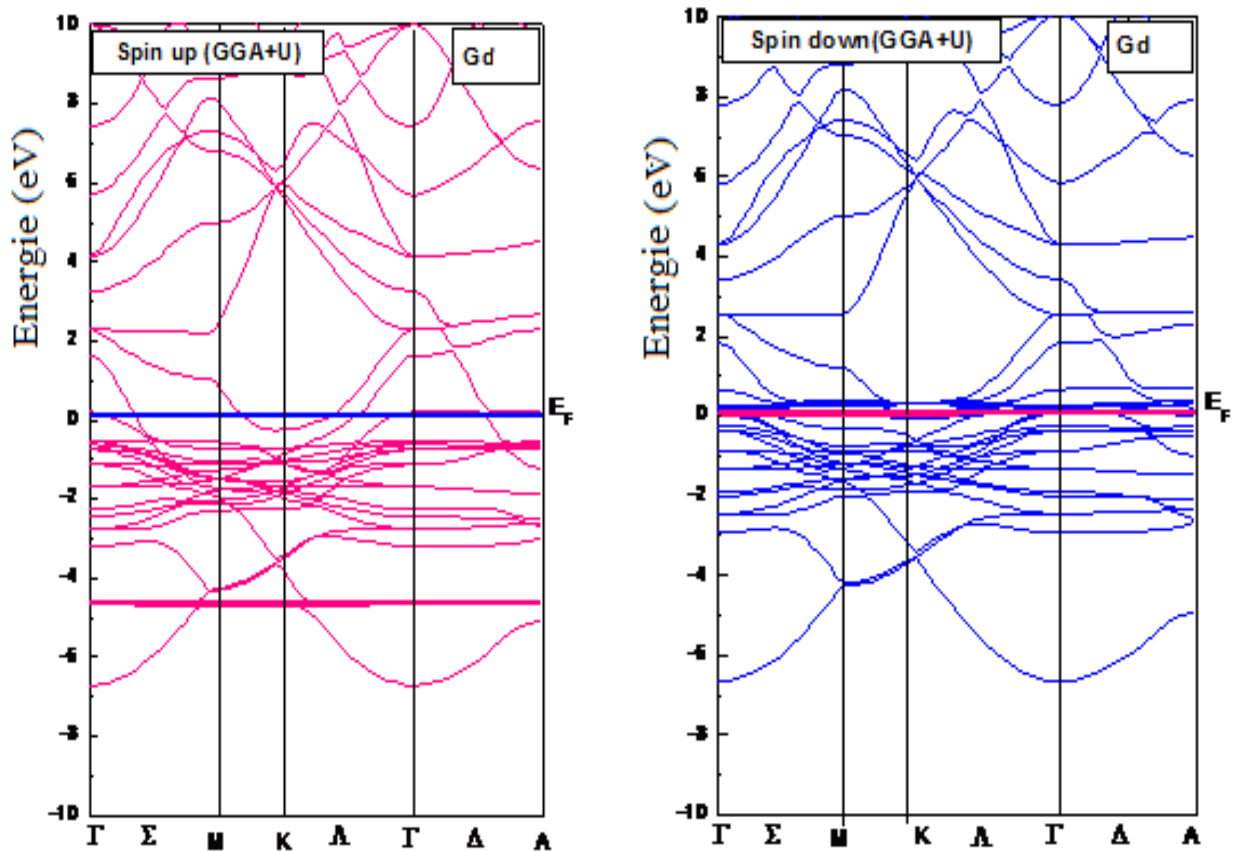


Figure III.5 : Structure de bandes de Gd (spin-dn et spin-up)

par l'approximation PBE-GGA+U

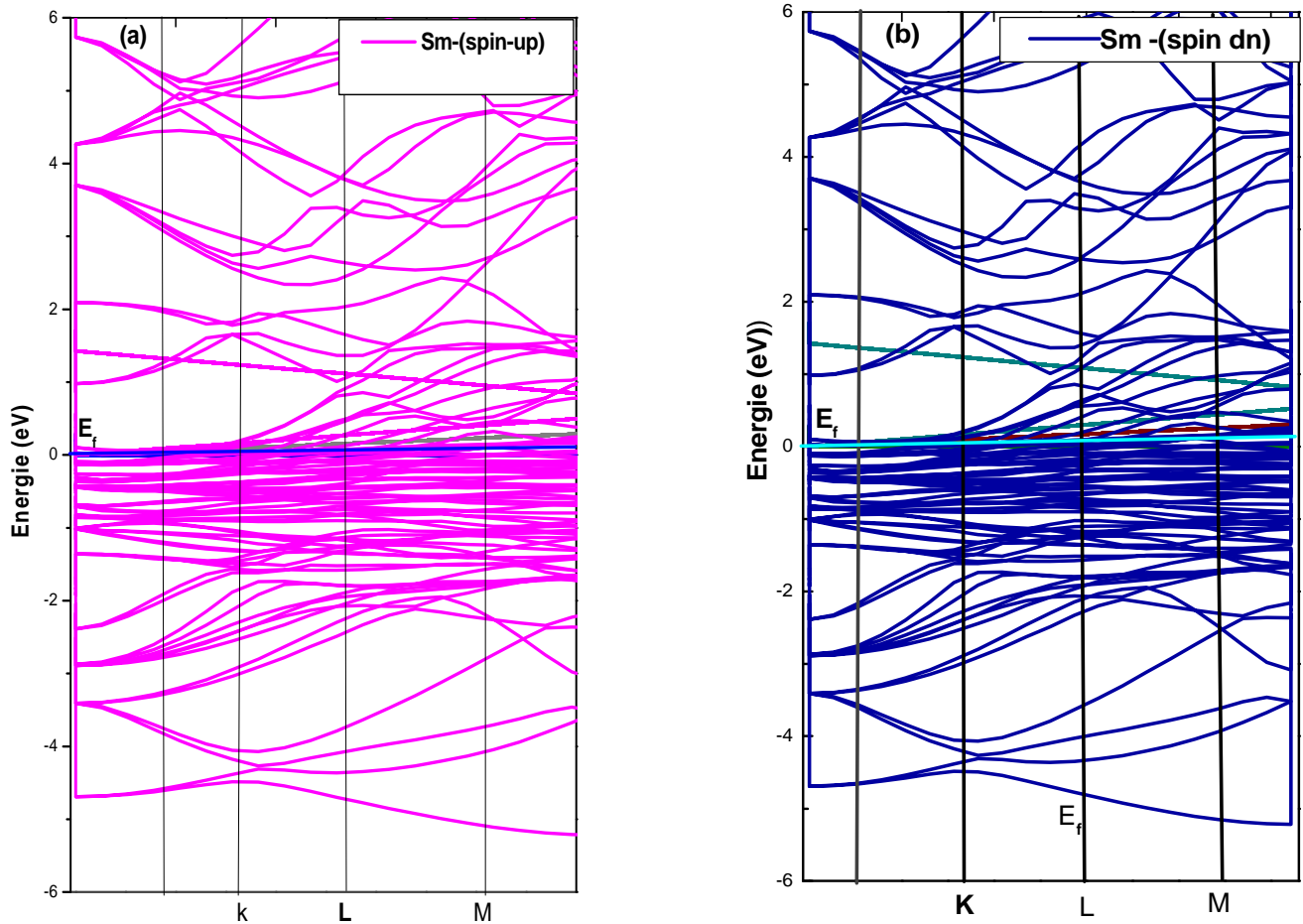


Figure III.6 : Structure de bandes (Sm) : (a) - spin-dn, (b)- spin-up
par l'approximation PBE-GGA+U

III.3.3.2 : Densité d'états (DOS)

La densité d'états est utilisée généralement pour comprendre la structure électronique d'un composé en détail. En tenant compte de la polarisation des deux directions de spin. Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour Gd et Sm dans les phases stables sont calculées par l'approximation PBE-GGA+U où leurs courbes sont illustrées dans les Figures III.7 et III.8. La densité d'états dans la phase spin polarisée montre que la densité d'états ne prene pas des valeurs nulles dans les deux directions (spin up et spin down), surtout au voisinage du niveau de Fermi ce qui confirme le comportement métallique de nos matériaux et on remarque aussi une forte densité d'états dans la région

(-4.5eV et -4eV) et -0.5 eV due à l'orbitale 4f-Gd et 4f-Sm dans la direction (spin up) et ainsi une forte densité pour l'intervalle d'énergie (0.5 eV et 1 eV) et 3 eV due au même orbitale dans la direction (spin down) respectivement par contre on observe bien une faible densité de l'orbitale 5d-Gd et 5d-Sm dans les deux directions.

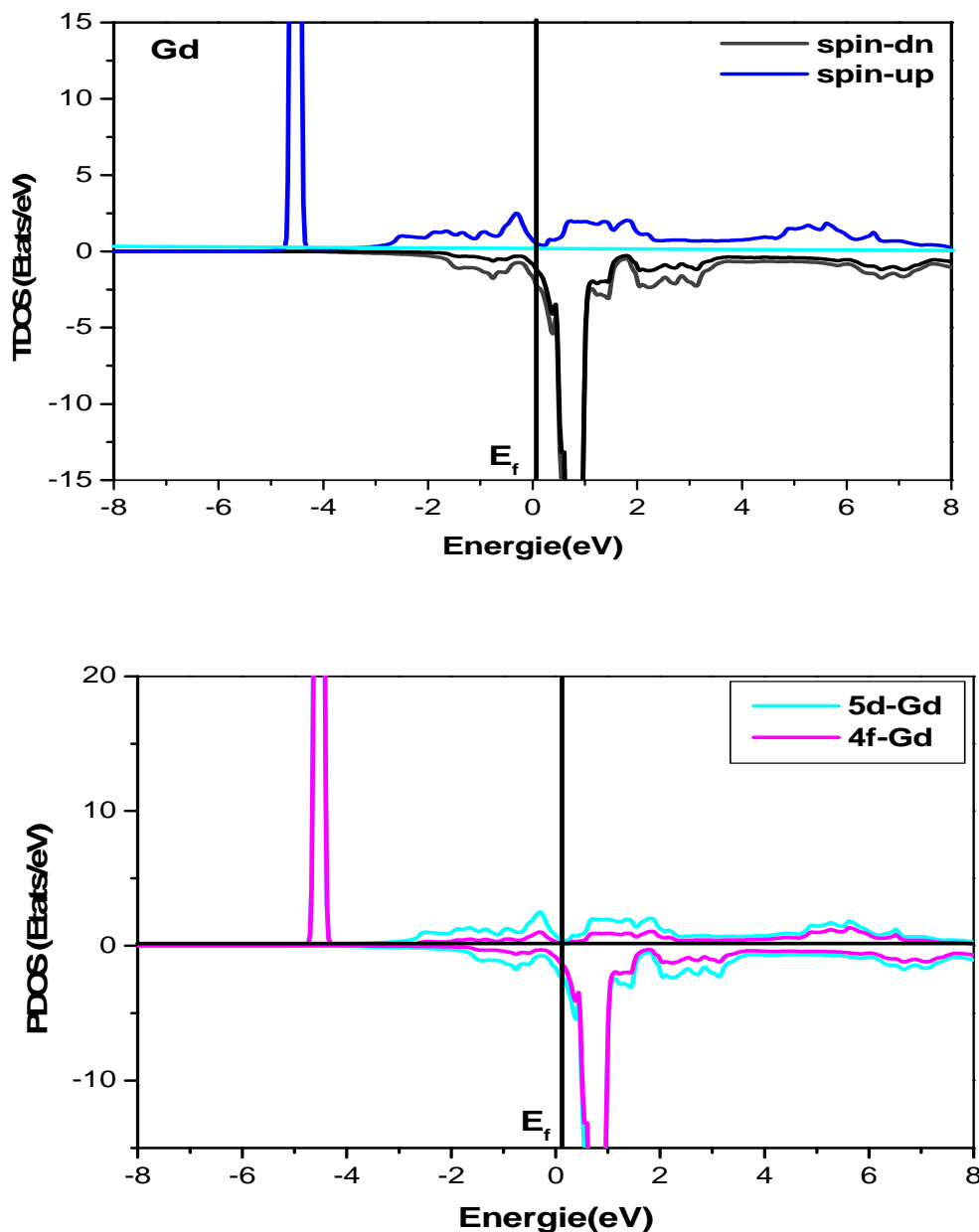


Figure III.7 : Densités d'états totale et partielles (Gd) (spin-up et spin-down) obtenues par l'approximation PBE-GGA+U

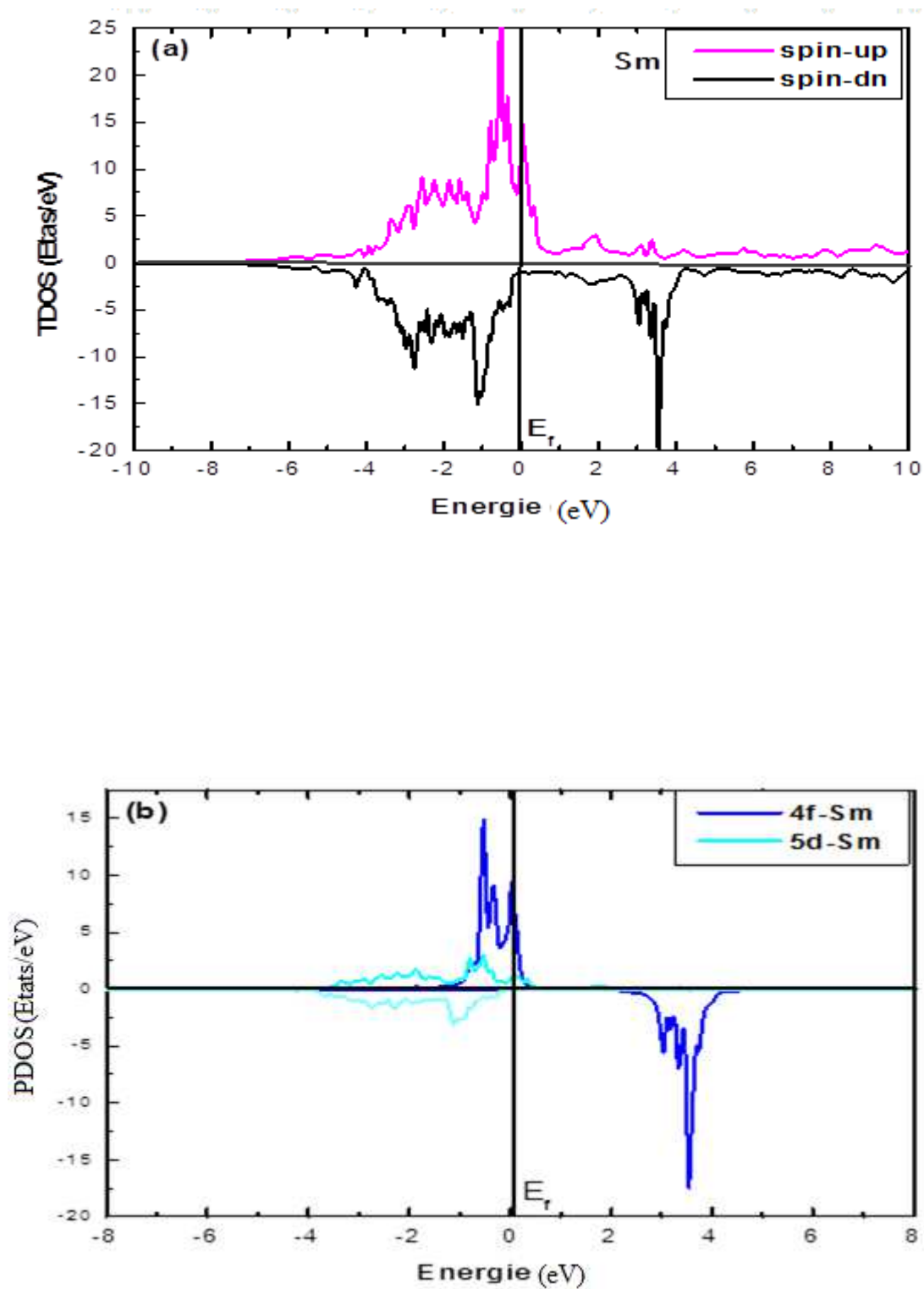


Figure III.8 : Densités d'états du Sm (spin-up et spin-dn) a-Totale, b- Partielles obtenues par l'approximation PBE-GGA+U

III.3.4 : Propriétés magnétiques

Les moments magnétique atomique et magnétique interstitiel de Gd et Sm sont calculés en utilisant l'approximation PBE-GGA+U. Les résultats obtenus sont présentés dans Le tableau III.2. Ces résultats montrent que l'élément de Gadolinium (Gd) présente un comportement magnétique important et le Samarium (Sm) est non magnétique. Les valeurs trouvées sont très proches aux valeurs expérimentales et à partir du tableau on remarque bien que le moment magnétique du gadolinium est de 6.816 μB qui est très proche à la valeur théorique de 7 μB .

Composé	Calcul	Interstitiel	X_{Atome}	M_{Total}
Gd	Ce travail	0.514	6.302	6.816
	Autre travail	^a 6.50	^b 7.652
Sm	Ce travail	-0.001	0.034	0.033
	Autre travail	^c .0.010

^a Ref [9], ^b Ref [12], ^c Ref [13]

Tableau III.2: Calcul du moment magnétique atomique, interstitiel et total (en μB)

Pour Gd et Sm par l'approximation PBE-GGA+U

III.4-Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de Ni

III.4.1-Détails de calcul

Pour calculer le potentiel de corrélation d'échange (E_{xc}) par l'approximation du gradient généralisé avec la correction U de Hubbard (GGA+U) dans le cas de Ni, nous avons inclue les facteurs suivants : $R_{MT} \times K_{Max} = 7$, Un maillage de $8 \times 8 \times 8$ k-points dans la première zone de Brillouin (BZ), 0,0001 Ry est défini pour les calculs auto-cohérents et la structure cristalline de type cubique a face centré, groupe d'espace: fm_3m [225] ou les atomes de Ni occupe la position 1a (0, 0,0) , les électrons du $3d^8$ et $4s^2$ sont les électrons de valence. Les paramètres de maille de Ni sont expérimentaux: $a = 3.52 \text{ \AA}$ [9] dans ce calcul le paramètre de réseau (a) ont varié d'un pas de 3% autour des valeurs expérimentales dans l'optimisation de l'énergie en fonction du volume.

III.4.2- Paramètre de réseau à l'équilibre

Les paramètres d'équilibre structural de Ni dans les deux phases ferromagnétique et non-magnétique sont déterminées par la méthode de minimisation d'énergie. Les résultats obtenus (Figure III.9) qui confirme la stabilité de Ni dans la phase ferromagnétique sont d'accord avec les données expérimentales [14]. Les paramètres de réseaux de notre calcul sont rassemblés dans le tableau III.3 avec des données des autres travaux.

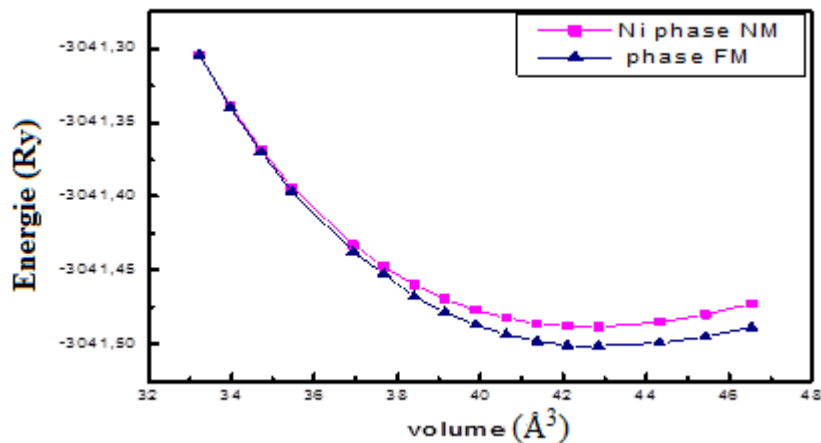


Figure III.9 : Variation de l'énergie totale E_0 optimisée en fonction du volume en (\AA^3) dans la phase FM et NM obtenues par l'approximation PBE-GGA

^aRéf [14], ^bRéf [15]

Composé	Calcul		a_0 (\AA)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
Ni	Notre travail	phase NM	3.612	136.27	4.36	-30415.48730
		phase FM	3.616	136.97	4..38	-30415.50712
	Expérimentale		^a 3.614 ^b 3.634

Tableau III .3 : Présentation des paramètres de réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B), sa première dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale E_0 pour Ni dans la phase FM et NM obtenues par l'approximation PBE-GGA.

III.4.3 - Propriétés électroniques

III.4.3.1-Structure de bandes

Afin de déterminer les propriétés électroniques du Nickel ayant la structure cubique à faces centrées de groupe d'espace Fm-3m. Le calcul des structures de bandes s'effectue dans la première zone de Brillouin aux points Γ et suivant les directions de haute symétrie représentées par la figure III.10.

Les points de haute symétrie sont:

Γ : centre de la zone de Brillouin,

X : centre d'une face carrée,

W : sommet,

K : milieu d'une arête joignant de faces hexagonales,

U : milieu d'une arête joignant une face hexagonale à une face carrée,

L : centre d'une face hexagonale.

et les directions de haute symétrie sont :

Δ : lie entre Γ et X,

Σ : lie entre Γ et K,

Λ : lie entre Γ et L,

Z : lie entre X et W.

Q : lie entre L et W.

S : lie entre X et U.

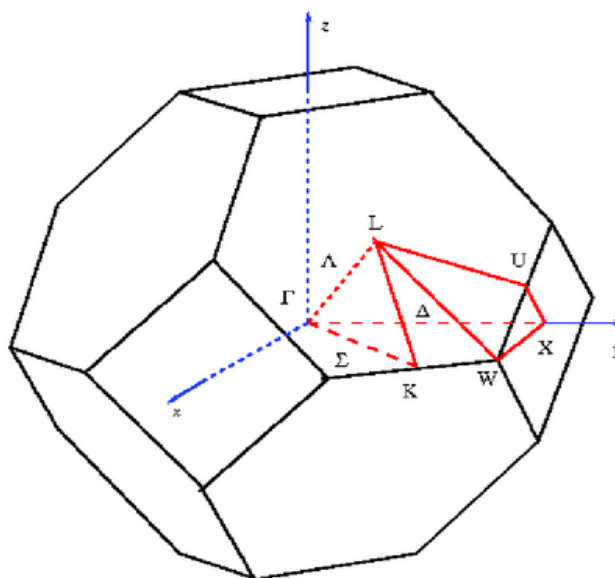


Figure III.10 : La première zone de Brillouin avec la représentation des points et lignes de haute symétrie. Pour une structure cubique simple

Via la figure III.11, on voit clairement que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au point Γ . En général, dans le cas de spin-majoritaires (spin-up), l'absence de la bande interdite autour du niveau de Fermi est due au chevauchement entre les bandes d'énergie où l'élément de Nickel a un caractère métallique. et les spectres énergétique de spin up et spin dn son similaire ce qui montre une valvaire de moment magnétique faible

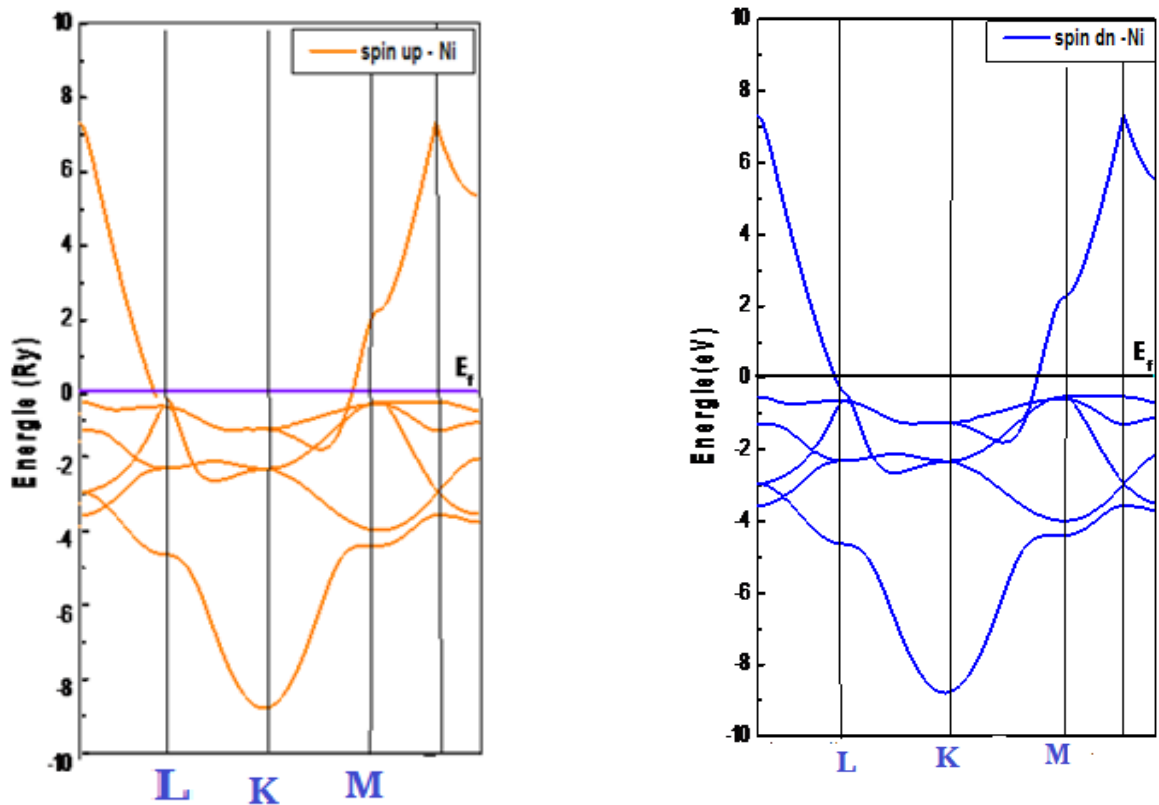


Figure III.11 :-Structure de bandes (Ni) : (a) spin-up, (b) spin-dn obtenue Par l'approximation PBE-GGA+U

III.4.3.2 : Densité d'états (DOS)

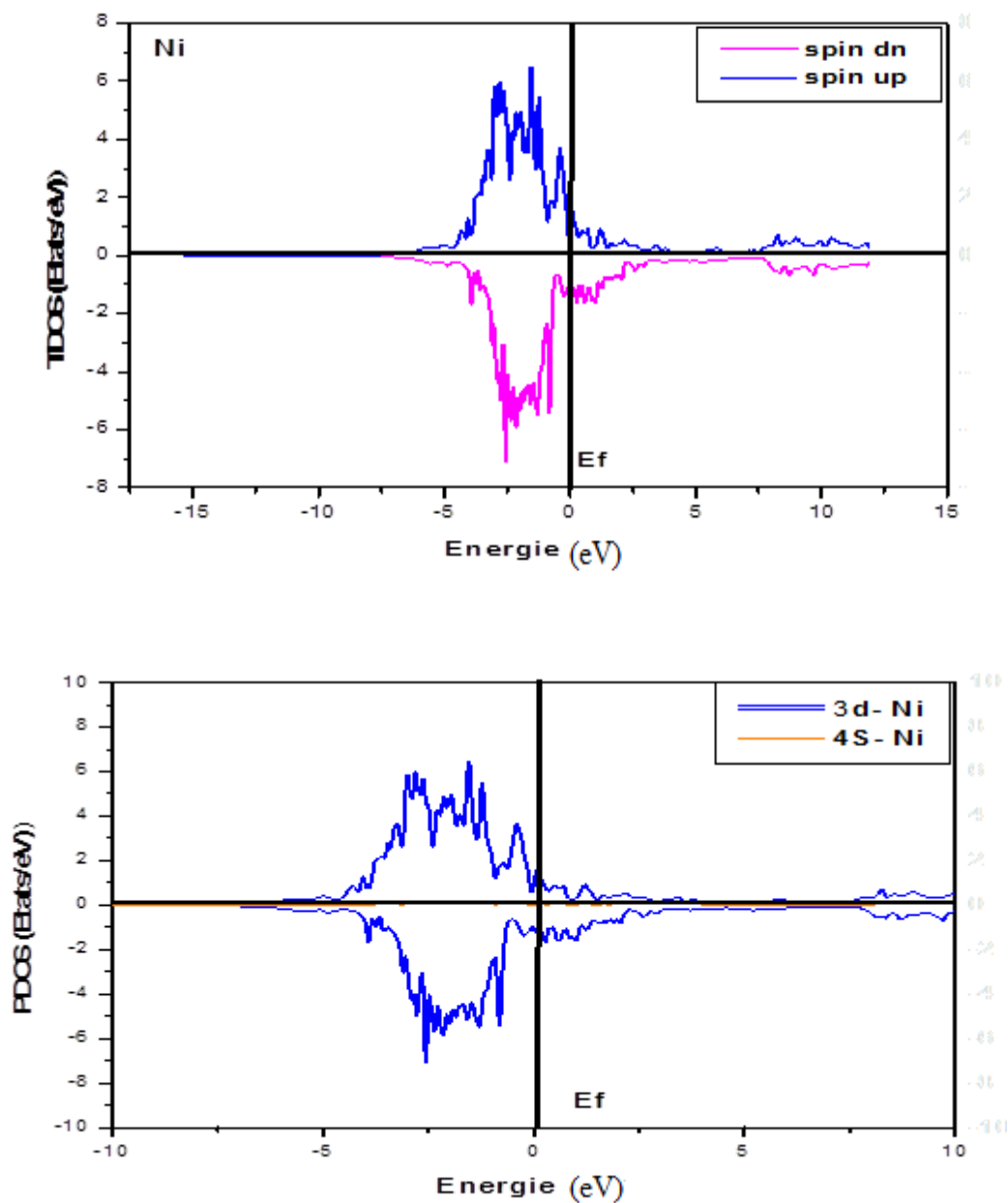


Figure III.12 : Densités d'états totale et partielles (spin-up et spin-dn) obtenue par l'approximation PBE-GGA+U

Les résultats de calcul par (GGA+U) dans la phase ferromagnétique spin up et spin montre que les états de la sous couche (3d) passe le niveau énergétique de Fermi continument ce qui sont en accord avec le comportement métallique du nickel, et les électrons de 4s ne sont apparu qu'en faible densité dans les spectres de densité électroniques partielle (PDOS) ce qui indique que les propriétés physico-chimiques sont principalement dû aux électrons de la couche 3d. L'étude de l'évolution de la bande de valence indique une réduction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi.

III.4.4-Propriétés magnétiques

Les moments magnétique atomique (Ni) et le moment magnétique interstitiel sont calculés en utilisant l'approximation PBE-GGA+U. Les résultats obtenus sont Présentés dans le tableau III.4. Evidement le moment magnétique total obtenu pour le Ni obéit à la loi de Hund.

Moment magnétique (μB)	Ni	Interstitiel	Total
Ce travail	0.657	-0.039	0.618
Expérimental	^b 0.606	^b 0.606

^b Réf [14]

Tableau III.4 : Calcul du moment magnétique atomique, interstitiel et total (μB) pour Ni par l'approximation PBE-GGA+U

Les résultats du moment magnétique de ce travail sont plus proches des résultats expérimentaux (0.657 μB), la diminution de cette valeur indique que les électrons de la bande 4S a un échange antiparallèle avec les électrons de la bande 3d

Références

- [1] A. Boukraa, Journal de Physique IV Proceedings, EDP Sciences, p 133 v 10.1051 (1992)
- [2] Blaha, P., et al., An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, WIEN2 K, 2008, Austria Vienna.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [4] Petukhov, A.G.,Mazin, GGA+ U Phy, Review B, 67(15), p.153106. (2003)
- [5] Maślankiewicz, P. Acta Physica Polonica Series A, P 121, pp.1076B (2012)
- [6] Murnaghan, F.D.30(9), p.244. (1944)
- [7] Shang, S.L. Wang,. et Liu, Z.K.Materials Science,47(4), pp.1040-1048. (2010)
- [8] Wang, J. et Zhou, Y.Physical Review B, 69(21), p.214111.(2004)
- [9] A. Taylor, *J. Inst. Metals*, (Crys Structure; Expérimentale), 77, 585(1950)
- [10] Zeng, Z, Calle-Vallejo,. Physical Chemistry, 15 (20), pp.7526-7533(2013)
- [11] <https://materialsproject.org/materials/mp-155/>
- [12] <https://materialsproject.org/materials/mp-68/>
- [13] F. H. Spedding, A. H. Daane, , *Acta Crystallogr.* 9, 559. A. 3.504, **5.77**(1956)
- [14] <https://materialsproject.org/materials/mp-23/>
- [15] Taylor, *J. Inst. Metals*,. (Crys Structure; Experimental), 77, 585(1950)

Chapitre IV

Étude des propriétés physico- chimiques de GdNi_5 , GdNi_3Cr_2 , GdNi_3Fe_2 et GdNi_3Co_2

IV-1 Introduction

Du point de vue structural, les composés RNi_{5-x}T_x (où T est un élément de transition ou un élément métalloïde) ont la structure CaCu₅ pour RNi₅ mais cette structure est déformée pour ses dérivés RNi_{5-x}T_x [1] dont les paramètres de maille a et c augmentent, mais en proportions différentes. L'augmentation est due au fait que les atomes de substitution T ont une taille plus grande que celle de Ni [2].

L'augmentation du paramètre **a** avec l'augmentation de la taille de l'élément de terre rare rencontré pour les phases RNi₅, peut être retrouvée dans ces composés substitués avec Al et Ga. Le nouveau élément introduit dans la structure préfère de remplacer Ni du site 3g au lieu du site 2c car le volume de 3g est plus grand que celui du 2c. Cette substitution provoque un changement considérable au niveau de la structure [3]. La variation de la distance R-Ni avec R peut être due à la variation d'électronégativité de R dans la série des lanthanides [4]. La valeur du paramètre de maille c est déterminée par le volume de l'atome Ni et les distances Ni-Ni, puisqu'elle varie peu avec R [3]. Une structure CaCu₅ idéale a un rapport $(c/a)=\sqrt{(2/3)}$, et les structures des RNi₅ se rapprochent de cette valeur.

Dans ce chapitre, les calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) en utilisant le potentiel d'échange et de corrélation (E_{xc}) décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA+U) où U est le terme de Hubbard.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de l'élément de transition T (T=Cr, Fe et Co) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un composé intermétallique de type RNi₅ où R est un élément de terre-rare lourd dans ce cas nous avons choisi le Gadolinium (⁶⁴Gd)

En effet les matériaux concernés sont : GdNi₅, GdNi₃Cr₂, GdNi₃Fe₂ et GdNi₃Co₂ où les structures cristallines sont présentées dans la Figure IV.1

IV.2- Présentation de structures cristallines de nos matériaux

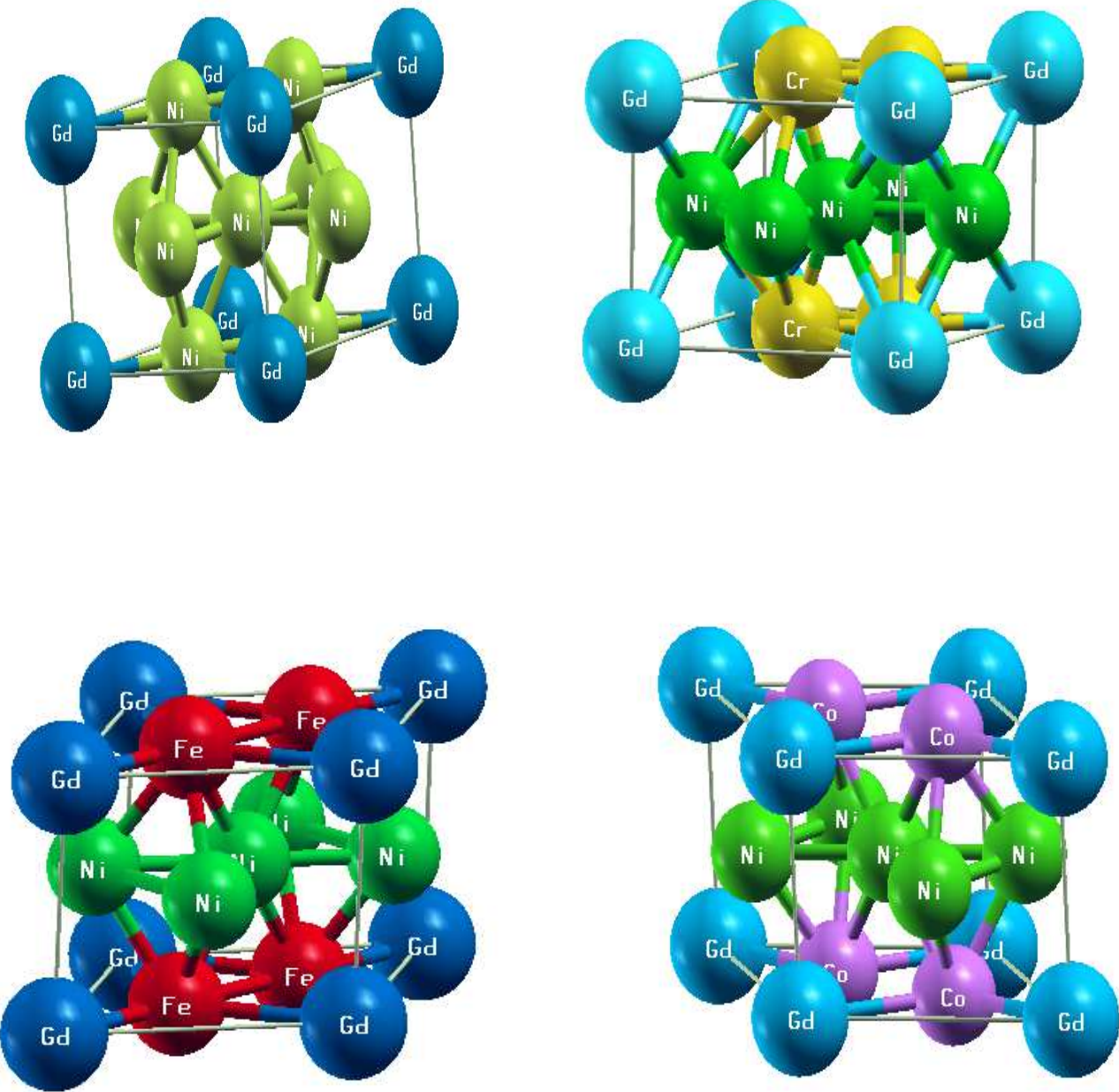


Figure IV.1 : Structure cristalline de GdNi₅, GdNi₃Cr₂, GdNi₃Fe₂ et GdNi₃Co₂

IV.3 – Détails de calcul

Dans cette partie de notre travail, les calculs des propriétés physico-chimiques ont été réalisés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k [5], dans le cadre de la DFT [6]. Le potentiel d'échange et de corrélation (E_{xc}) est paramétré par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) avec le terme d'Hubbard U (GGA+U) [7-9]. La valeur de U est 4.2 eV dans la couche 4f de Gd et $J = 0.7$ eV. Les rayons muffin-tin (R_{MT}) sont égaux à 2.50, 2.21, 2.21, 2.21 et 2.20 (a.u) pour Gd, Ni, Cr, Fe et Co respectivement. Dans ce calcul, les états ($6s^2 4f^8$), ($4s^2 3d^8$), ($4s^2 3d^4$), ($4s^2 3d^6$) et ($4s^2 3d^7$) ont été sélectionnés comme des électrons de valence de Gd, Ni, Cr, Fe et Co respectivement. Nous avons choisi la valeur du paramètre $R_{MT} \times K_{Max}$ égale 8 (où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin). L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 64 k -points basés sur un maillage de $11 \times 11 \times 12$. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} Ry. L'énergie qui sépare les états de valence et ceux du cœur a été prise égale à -6 Ry. Dans la structure cristalline de type CaCu₅ les atomes de Gd occupent le site 1a (0, 0, 0) et ceux de nickel sont répartis sur deux régions différentes 2c et 3g dont les positions (1/3, 2/3, 0) et (1/2, 0, 1/2) respectivement. Dans le cas des alliages GdNi₃T₂ (T = Cr, Fe et Co), les atomes T occupent les positions 2c. Nous avons trouvés dans la littérature les paramètres de la maille de GdNi₅ comme suit $a = b = 4,906 \text{ \AA}$ et $c = 3,968 \text{ \AA}$ (expérimentale) [10], et $a = b = 4,904 \text{ \AA}$, $c = 3,967 \text{ \AA}$ à partir d'un calcul théorique [11].

IV.4- Etude des propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales des matériaux étudiés est l'étape la plus importante dans un calcul ab-initio, et la connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, magnétique, ...)

IV.4.1- Paramètres de réseau à l'équilibre

Tous les composés intermétalliques de type RNi₅ ou RCo₅ (R = Y ou lanthanide) cristallisent généralement dans la structure CaCu₅, le groupe d'espace P6/mmm (No.191). ou l'atome de terre- rare est localisé à la position 1a(0.0.0) et les 5 atomes de Ni occupes deux sites déferentes dans la mail hexagonale, deux atome en 2c(1/3,2/3,0) et trois atomes occupes le site 3g (1/2,0,1/2) ,de plus si on remplace les Ni en 2c par des atomes d'un autre élément de transition , ces substituant conservent la même forme cristalline [1].

.Pour déterminer les paramètres de structure à l'équilibre, des calculs d'énergies totales en fonction du volume ont été menés dans le but d'avoir le paramètre du réseau et le module de compression. Les courbes E=f(V) obtenues sont interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [12].

L'énergie totale de notre composé intermétallique étudié GdNi₅ et de ses dérivés GdNi₃T₂(T=Cr, Fe et Co) est optimisé en phase ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) avec l'approximation PBE-GGA, Les énergies totales du système de ces matériaux sont minimisées en fonction du volume en (Å³) et sont présentées dans la figure IV.2 et la figure IV.3 ,les spectres obtenues montre que tous les composés examinés sont plus stables dans la phase FM Cette conclusion correspond à d'autres travaux expérimentaux. [13 ,14].

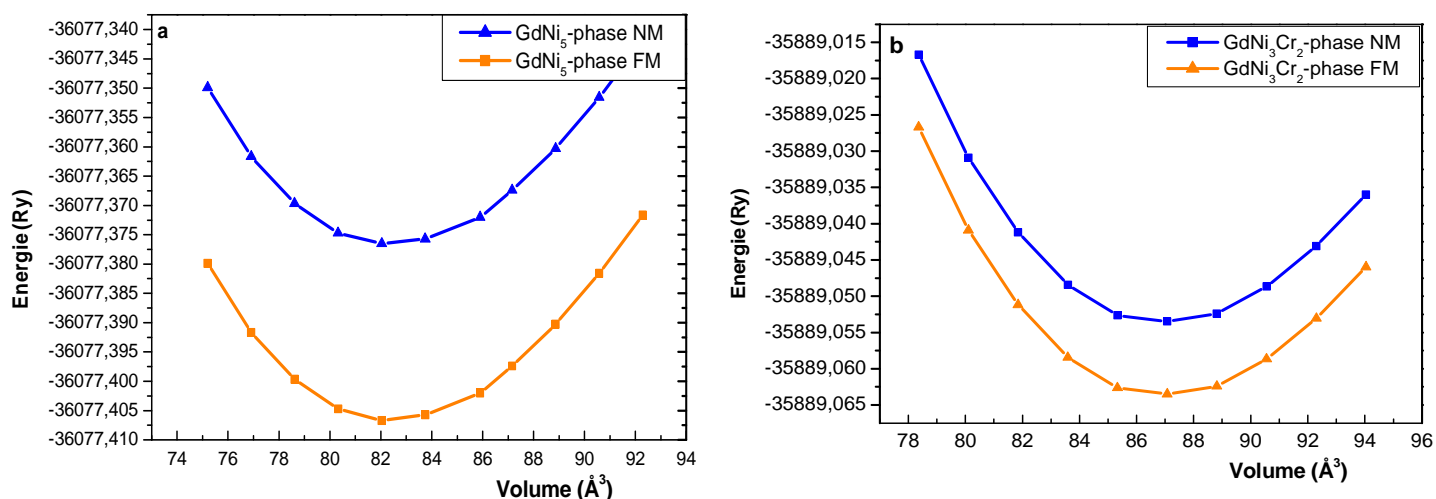


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale E_0 optimisée en fonction du volume de :

a)- GdNi₅, b)-GdNi₃Cr₂ en phase NM et FM par l'approximation PBE -GGA

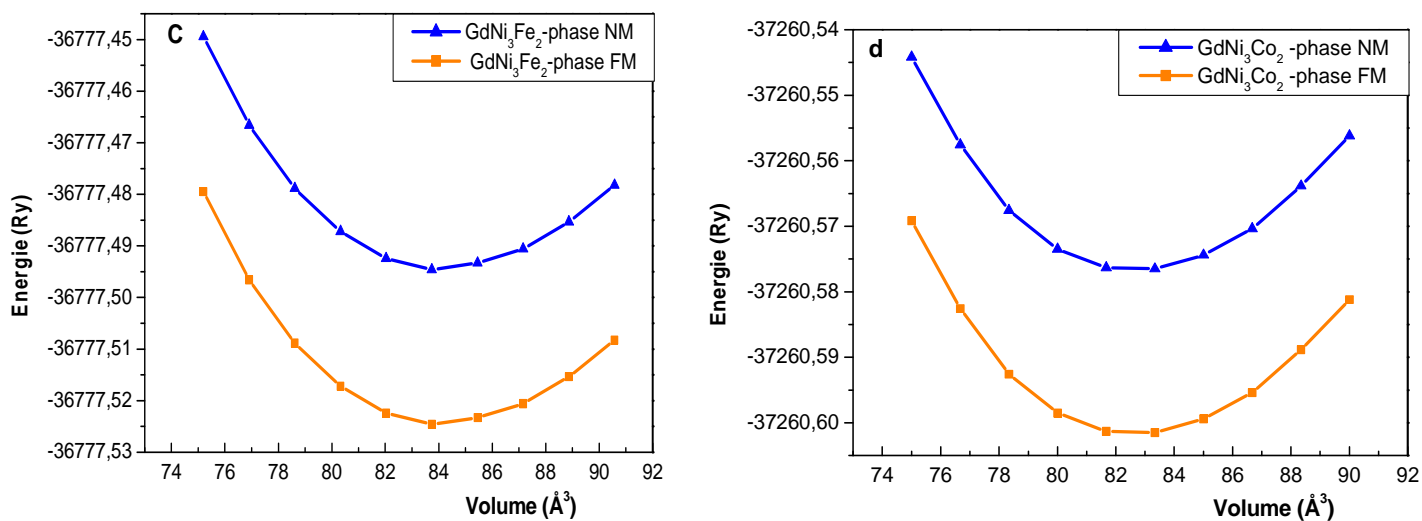


Figure IV.3 : Variation de l'énergie totale E_0 optimisée en fonction du volume de :
c- GdNi₃Fe₂, d-GdNi₃Co₂ en NM et FM par l'approximation PBE –GGA

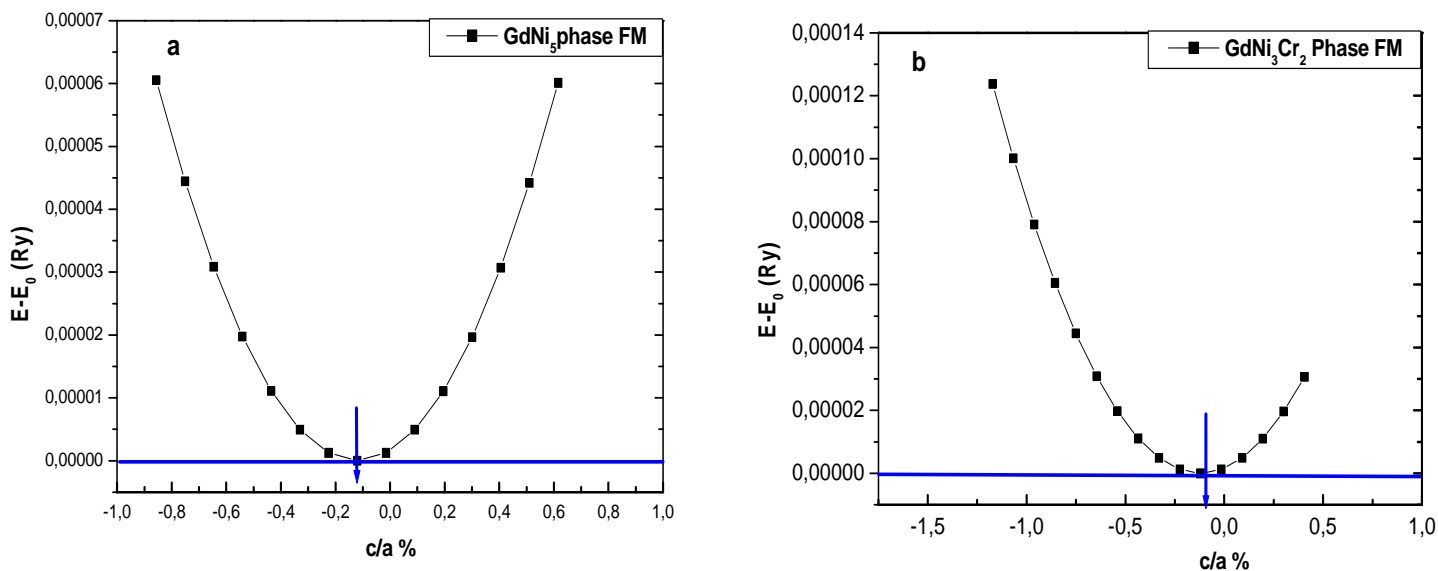


Figure IV.4 : Variation de $E - E_0$ (Ry) en fonction du rapport $c/a\%$ de : a- GdNi₅,
b-GdNi₃Cr₂ en phase FM par l'approximation PBE-GGA

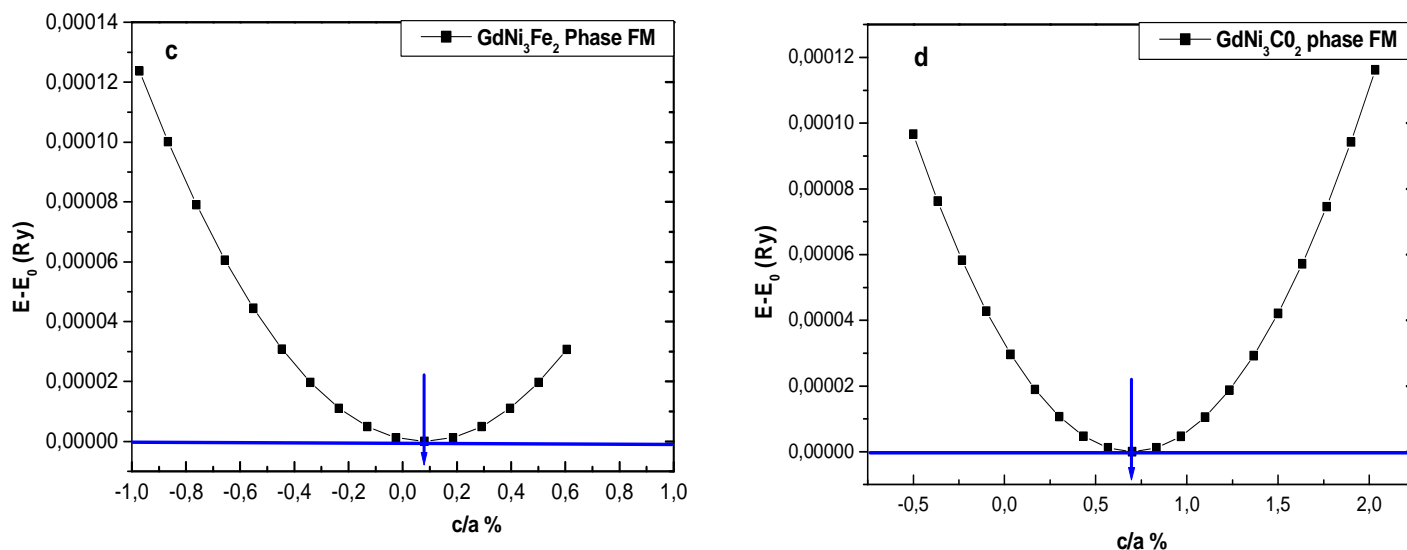


Figure IV.5 : Variation de $E - E_0$ (Ry) en fonction du rapport $c/a\%$ de : c- GdNi_3Fe_2 ,
d- GdNi_3Co_2 en phase FM par l'approximation PBE-GGA

Le tableau IV.1 suivant rassemble les résultats qui présente les valeurs des paramètres structuraux à l'équilibre, comme le paramètre de réseau (a_0 et c_0), le module de compressibilité (B_0), sa première dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie E_0 pour l'ensemble des alliages comparés avec les résultats des autres travaux théoriques et les données expérimentales disponibles dans la littérature. Pour le composé binaire (GdNi_5) les valeurs des paramètres structuraux obtenus dans le présent travail sont en bon agrément avec les données des autres calculs, l'erreur relative entre les valeurs des paramètres de réseau a_0 et c_0 obtenues et celles de l'expérience sont 0.14% pour a et 0.50% pour c , mais dans les cas des alliages ternaires GdNi_3Cr_2 , GdNi_3Fe_2 et GdNi_3Co_2 nous n'avons pas trouvés des données théoriques ou expérimentales pour comparer avec nos résultats.

Composé	calcul	c ₀ /a ₀	a ₀ (Å)	c ₀ (Å)	B ₀ (GPa)	B'	E ₀ (Ry)
GdNi ₅	Ce travail	0.8060	4.897	3.947	148.5	4.946	-36077.407
	Expérience	^a 4.904	^a 3.967
	Autre travail	^b 4.906	^b 3.968
GdNi ₃ Cr ₂	Ce travail	0.8027	5.012	4.021	127.83	4.806	-35889.0625
	Autre travail
GdNi ₃ Fe ₂	Ce travail	0.8087	4.958	4.010	137.82	4.606	-36777.5250
	Autre travail
GdNi ₃ Co ₂	Ce travail	0.8160	4.910	4.01	147.66	4.578	-37260.6035
	Autre travail

^a Ref [10], ^b Ref[11]

Tableau IV.1 : Les paramètres de réseau à l'équilibre (a_0 , c_0), le module de compressibilité (B), sa première dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale E_0 des alliages GdNi₅, GdNi₃T₂ (T = Cr, Fe et Co) obtenus par l'approximation PBE-GGA.

Parmi ces résultats nous avons trouvé que les paramètres de maille a et c diminuent avec l'augmentation du nombre atomique Z de l'élément de transition substitué, dans les composés GdNi₅ et GdNi₃T₂ (T.=Cr, Fe et Co) cette diminution est expliquée par la différence des rayons atomiques entre Ni et les éléments de substitution ($r_{Ni}=134\text{Å}$, $r_{Cr}=1.66\text{Å}$, $r_{Fe}=1.40\text{Å}$ et $r_{Co}=1.350\text{Å}$) et les valeurs de c/a de ce calcul sont compatibles avec la valeur $\sqrt{(2/3)}$.

IV.4.2-L'énergie de formation (E_f)

L'énergie de formation (E_f) est un paramètre thermodynamique, définit par la différence entre l'énergie totale du cristal et ses atomes constitutifs [15, 16], qui permet de déterminer la stabilité d'une substance pure à $T = 0\text{K}$ [17, 18]. Le signe négatif de E_f prouve la stabilité du cristal [19], son expression pour nos composés GdNi₃T₂ est comme suit :

$$E_f = E_0 - (E_{Gd} + 3E_{Ni} + 2E_T)$$

Où E_0 est l'énergie de l'état fondamental de GdNi₃T₂, et $(E_{Gd} + 3E_{Ni} + 2E_T)$ sont la somme des énergies totales des atomes individuels dans leur structure d'état Fondamental. Les valeurs calculées de E_f à l'état ferromagnétique est illustrée dans le tableau IV.2.

Composé	E_0	x	$(E_{Gd} + (5-x)E_{Ni} + xE_T)$	T	E_f
GdNi ₅	-36077.4715	0	-36077.0118	-0.4597
GdNi ₃ Fe ₂	-36777.5250	2	-36777.4431	Fe	-0.0820
GdNi ₃ Cr ₂	-35889.0625	2	-358891.0152	Cr	-0.0473
GdNi ₃ Co ₂	-37260.6035	2	-37260.6021	Co	-0.0014

Tableau IV.2 : L'énergie de formation calculée E_f (Ry) des alliages GdNi₅, GdNi₃Cr₂, GdNi₃Fe₂ et GdNi₃Co₂ dans la phase ferromagnétique (FM).et l'énergie individuelle des atomes Gd, Ni, Cr, Fe et Co par PBE-GGA

IV.5-Etude des propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états totale et partielle.

IV.5.1- Structure de bandes

Il est important d'étudier les propriétés électroniques de ces matériaux telles que les structures de bande [20, 21] et la densité d'état (DOS) pour leur classification dans la catégorie électronique spécifique et le potentiel pour les applications technologiques. Le résultat de calcul de la structure électronique du GdNi₅ et de leurs dérivés GdNi₃T₂ (T = Cr, Fe et Co) des alliages intermétalliques sont présentés par la structure de bande et la densité d'états à leurs paramètres de réseau d'équilibre présentés dans le tableau IV.1. Les structures

de bande dans la phase spin polarisée de GdNi_5 , GdNi_3Co_2 , GdNi_3Fe_2 et GdNi_3Cr_2 , sont représentées sur les Figures IV.4, IV.5, IV.6 et IV.7 respectivement.

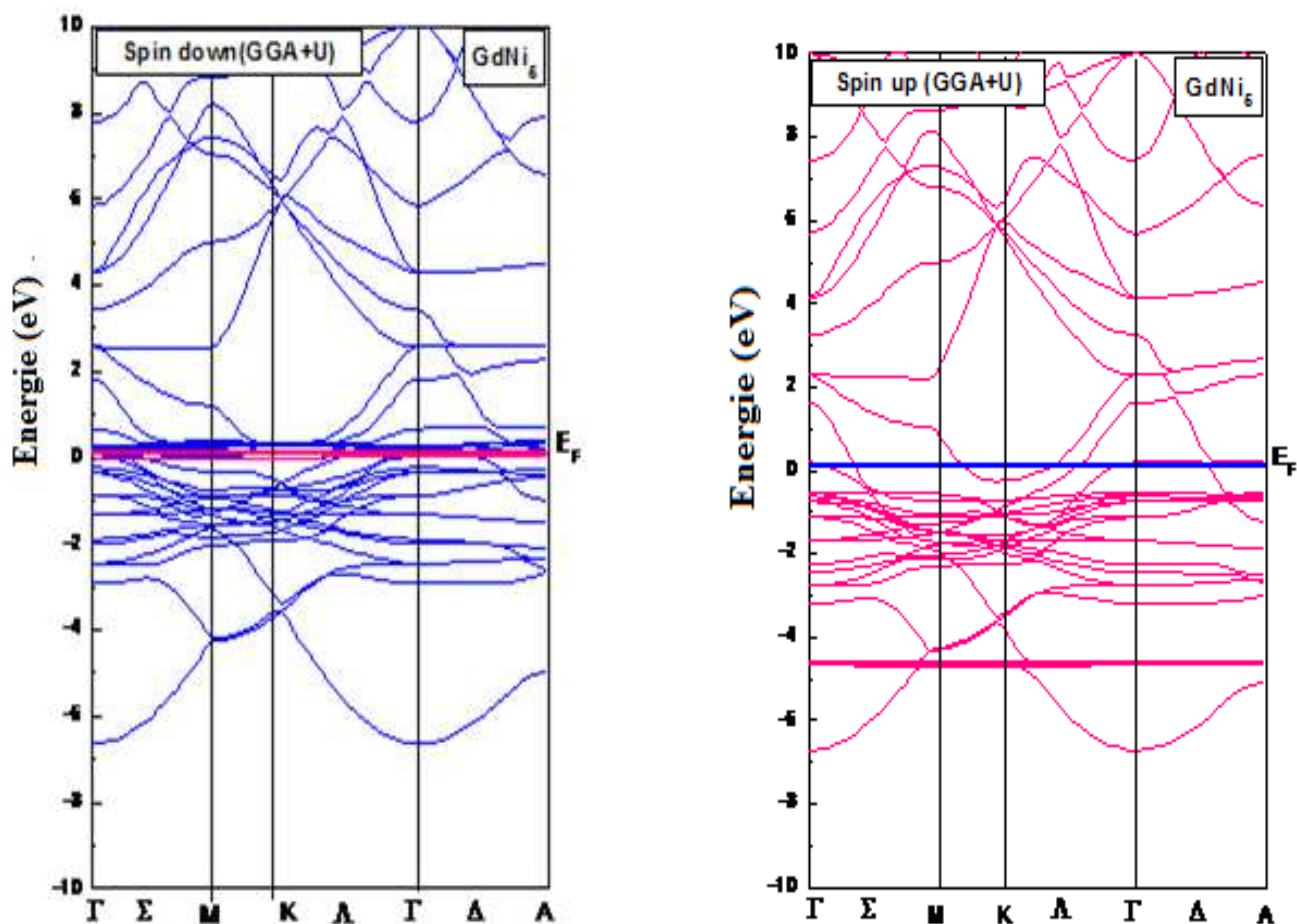


Figure. IV.6: Structure de bandes (spin up et spin dn) de GdNi_5
par l'approximation PBE-GGA +U

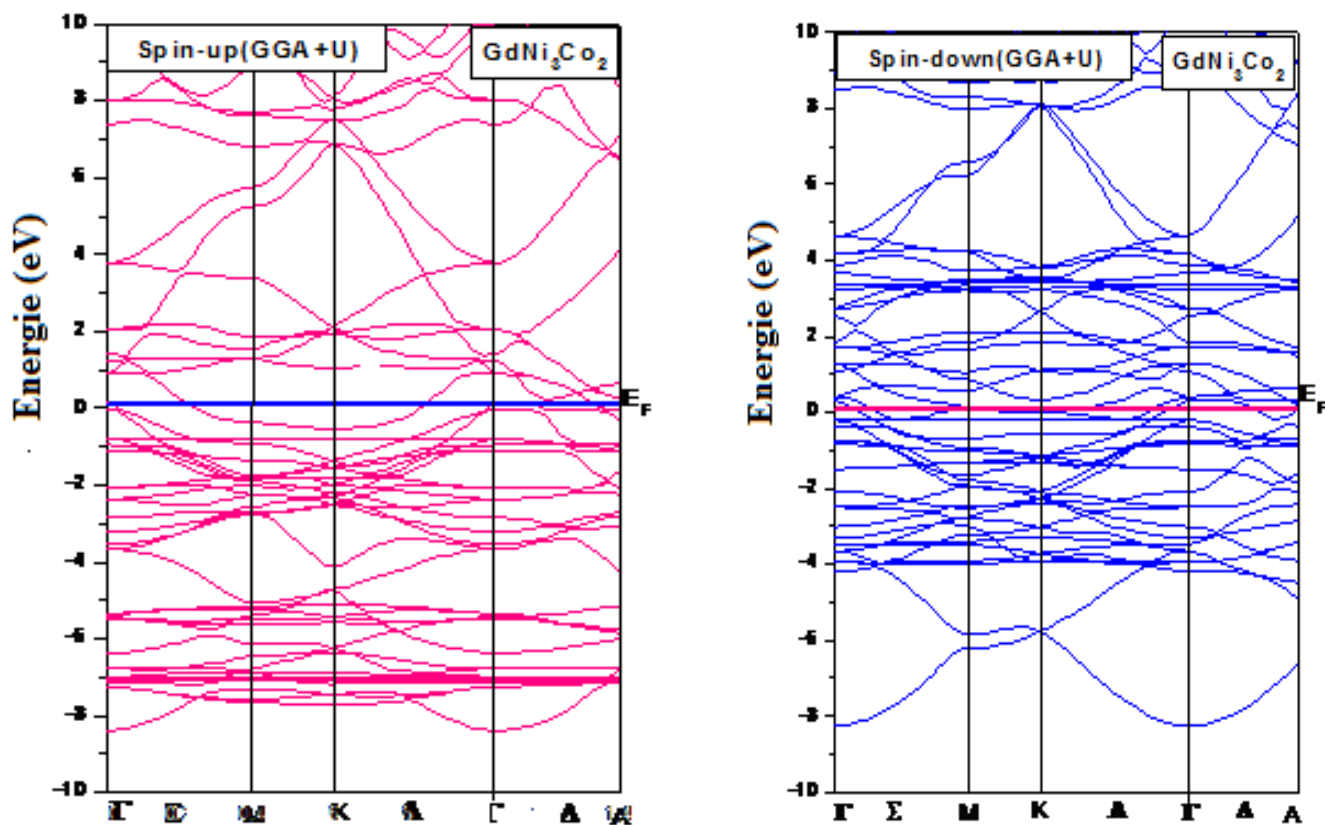


Figure. IV.7 : Structure de bandes (spin-up et spin down) de GdNi₃Co₂
par l'approximation PBE-GGA +U

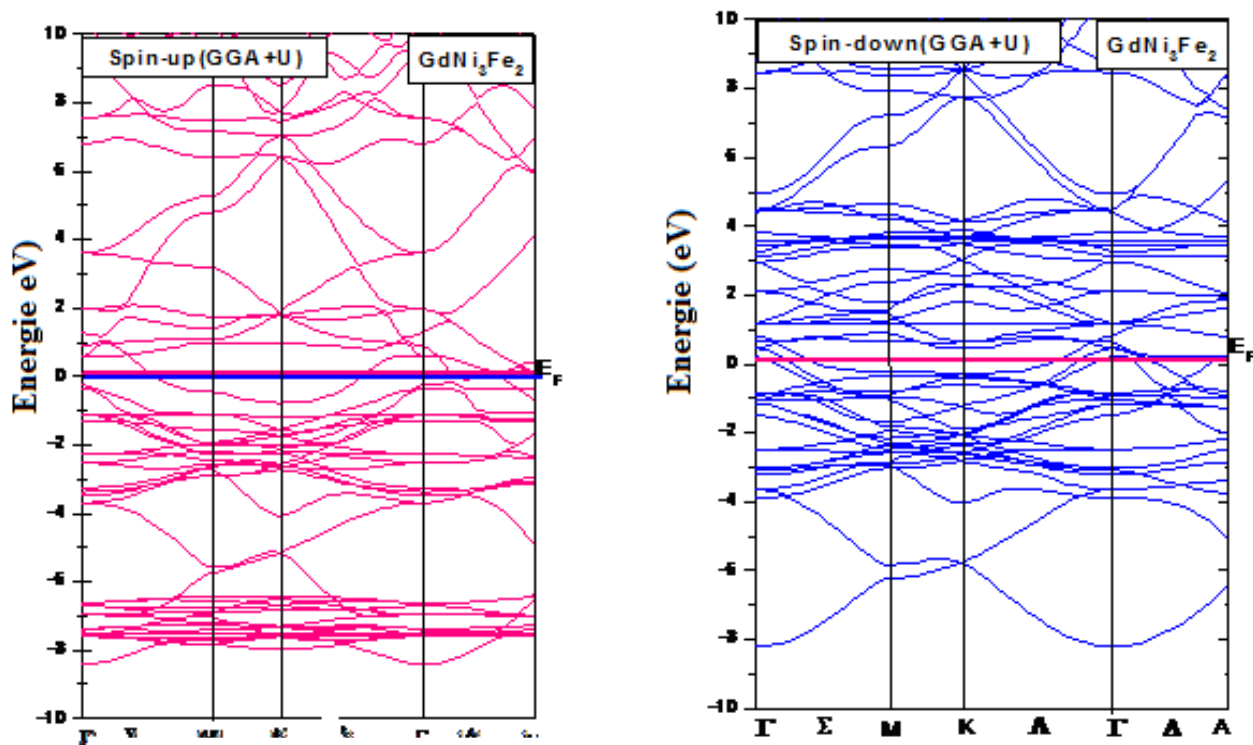


Figure. IV.8 : Structure de bandes (spin-up et spin-down) de GdNi₃Fe₂
par l'approximation PBE-GGA +U

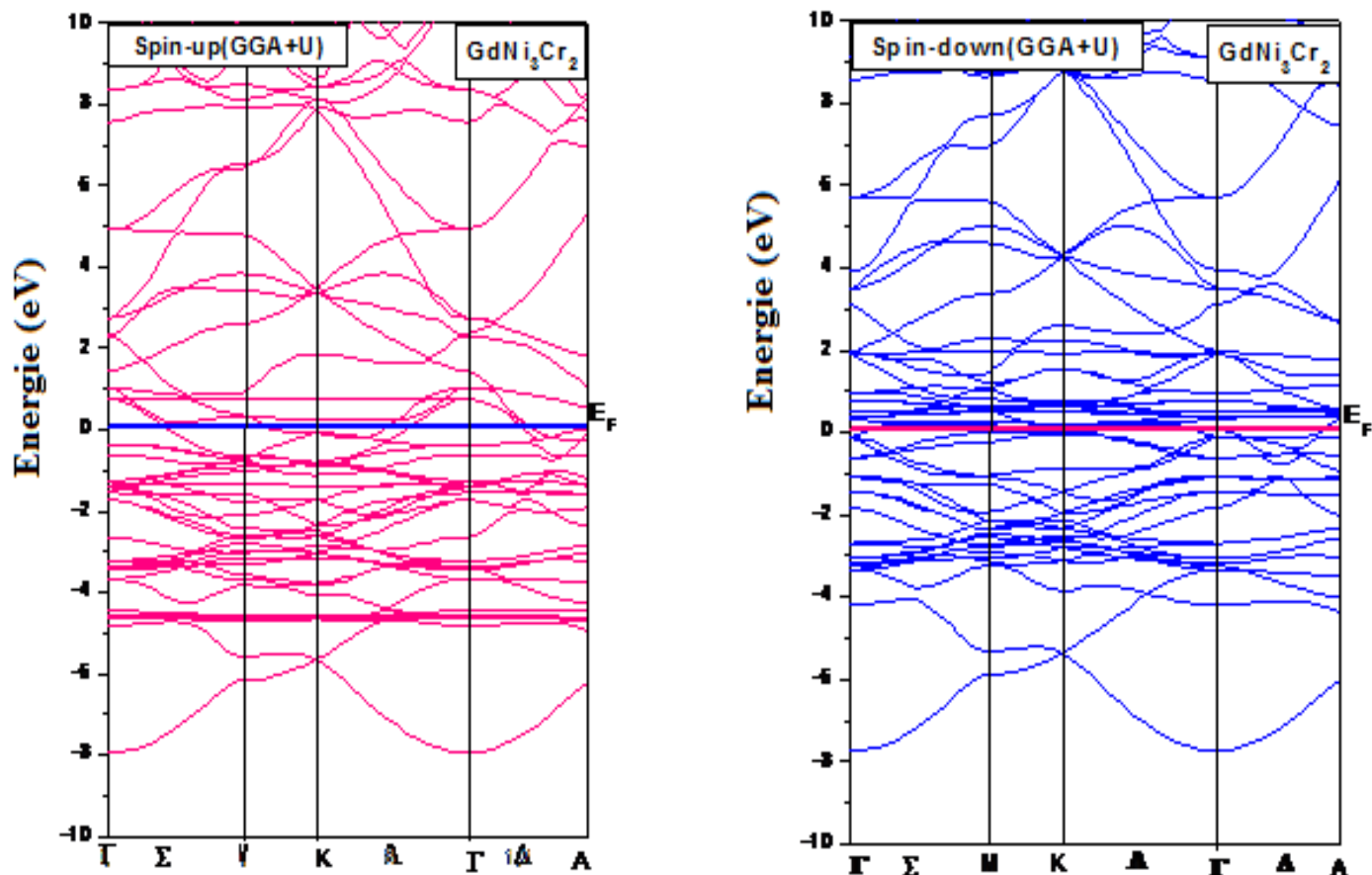


Figure. IV.9 : Structure de bandes (spin-up et spin-down) de $GdNi_3Cr_2$ par l'approximation PBE-GGA +U

Les structures de bande des composés intermétalliques $GdNi_5$ et $GdNi_3T_2$ ($T = Cr, Fe$ et Co) ont été calculées aux points et le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les deux cas de spin (majoritaire et minoritaire) au sein de l'approximation PBE-GGA+U avec le niveau de Fermi à zéro. Selon les spectres des figures IV.4 à IV.7, nous constatons que les quatre composés intermétalliques étudiés ont des structures de bandes similaires, avec des positions différentes des bandes d'énergie correspondes aux états 4f-Gd dans les deux directions de spin de -7.5 eV à -4.4 eV et +0.5eV à +3.5 eV respectivement , et que les bandes de valence et de conduction se chevauchent considérablement et qu'il n'y a pas de bande interdite au niveau de Fermi pour ces composés, ce qui confirme la nature métallique de ces composés.

IV.5.2- Densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule pour compléter les études de structure électronique. Nous avons évalué les densités d'états totale et partielles (TDOS et PDOS) de nos alliages dans les états de spin-up et de spin-down. Les DOS obtenues sont présentés sur la figure IV.8 pour GdNi₅ et pour les dérivés substitués GdNi₃Cr₂, GdNi₃Fe₂, GdNi₃Co₂ sont présentés sur les figures IV.9, IV.10 et IV.11 respectivement.

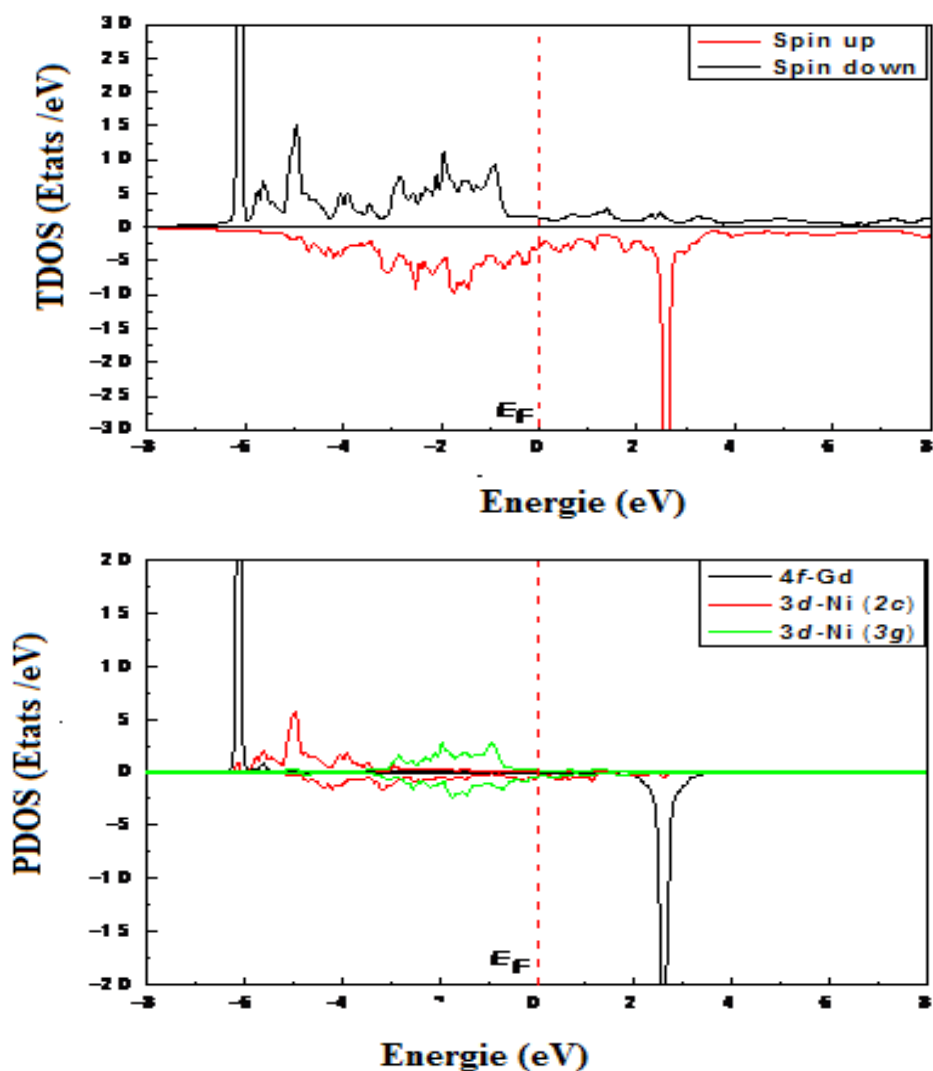


Figure IV.10 : Densités d'états Total et partielles (spin-up et spin-down) pour GdNi₅ par l'approximation PBE-GGA +U

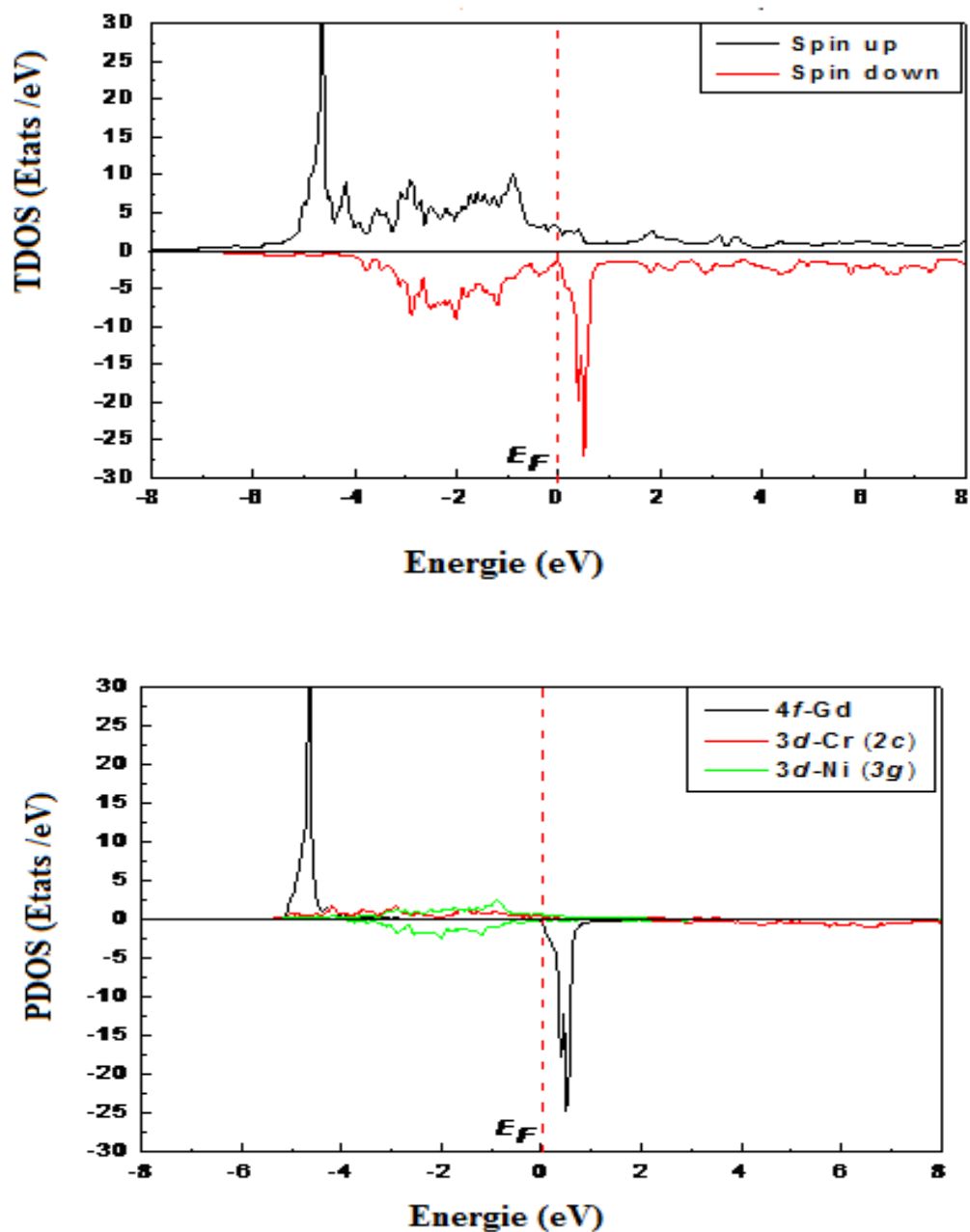


Figure IV.11 : Densités d'états totale et partielles (spin-up et spin-down) pour $GdNi_3Cr_2$ par l'approximation PBE-GGA +U

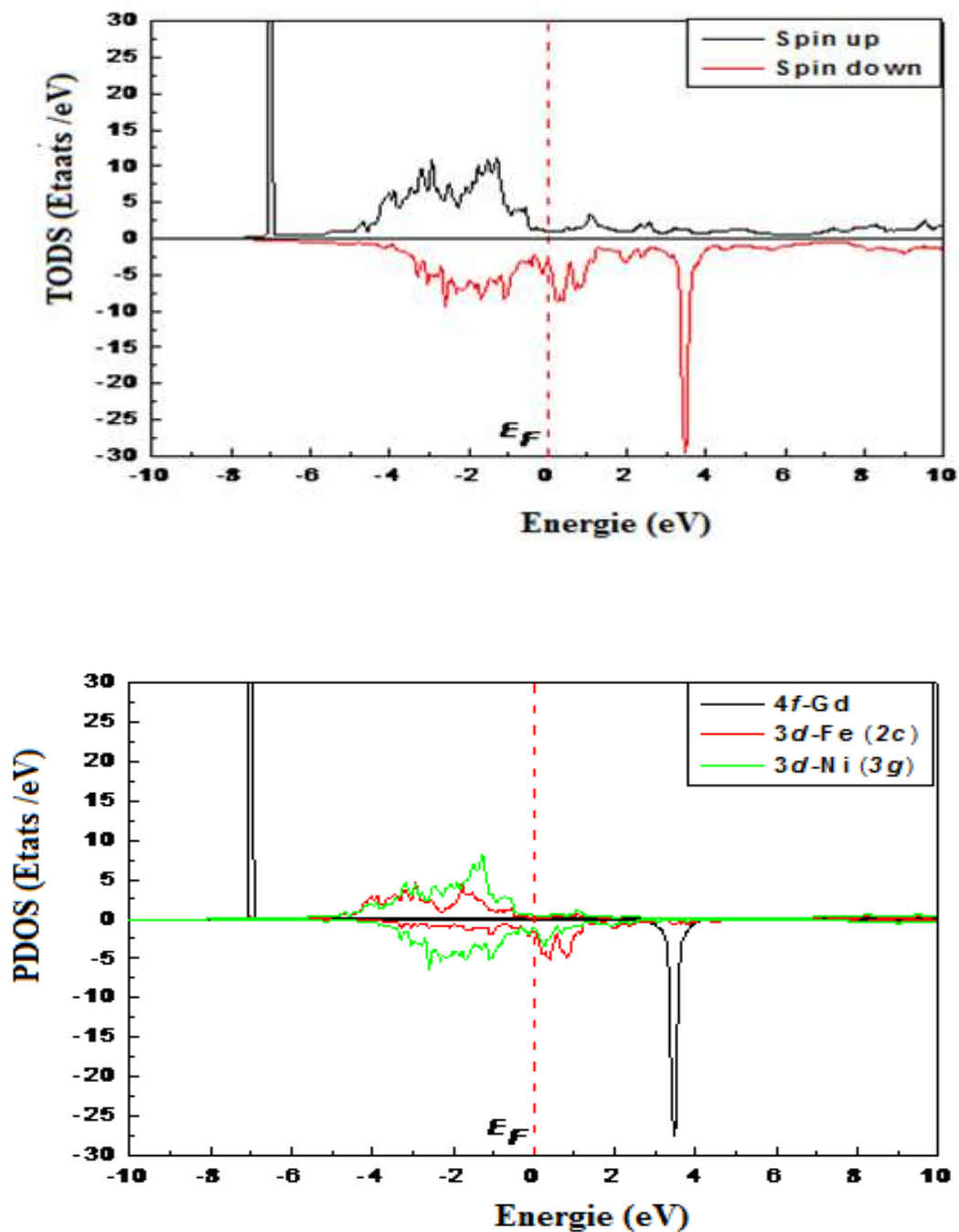


Figure. IV.12 : Densités d'états totale et partielles (spin-up et spin-down) pour $GdNi_3Fe_2$ par l'approximation PBE-GGA +U

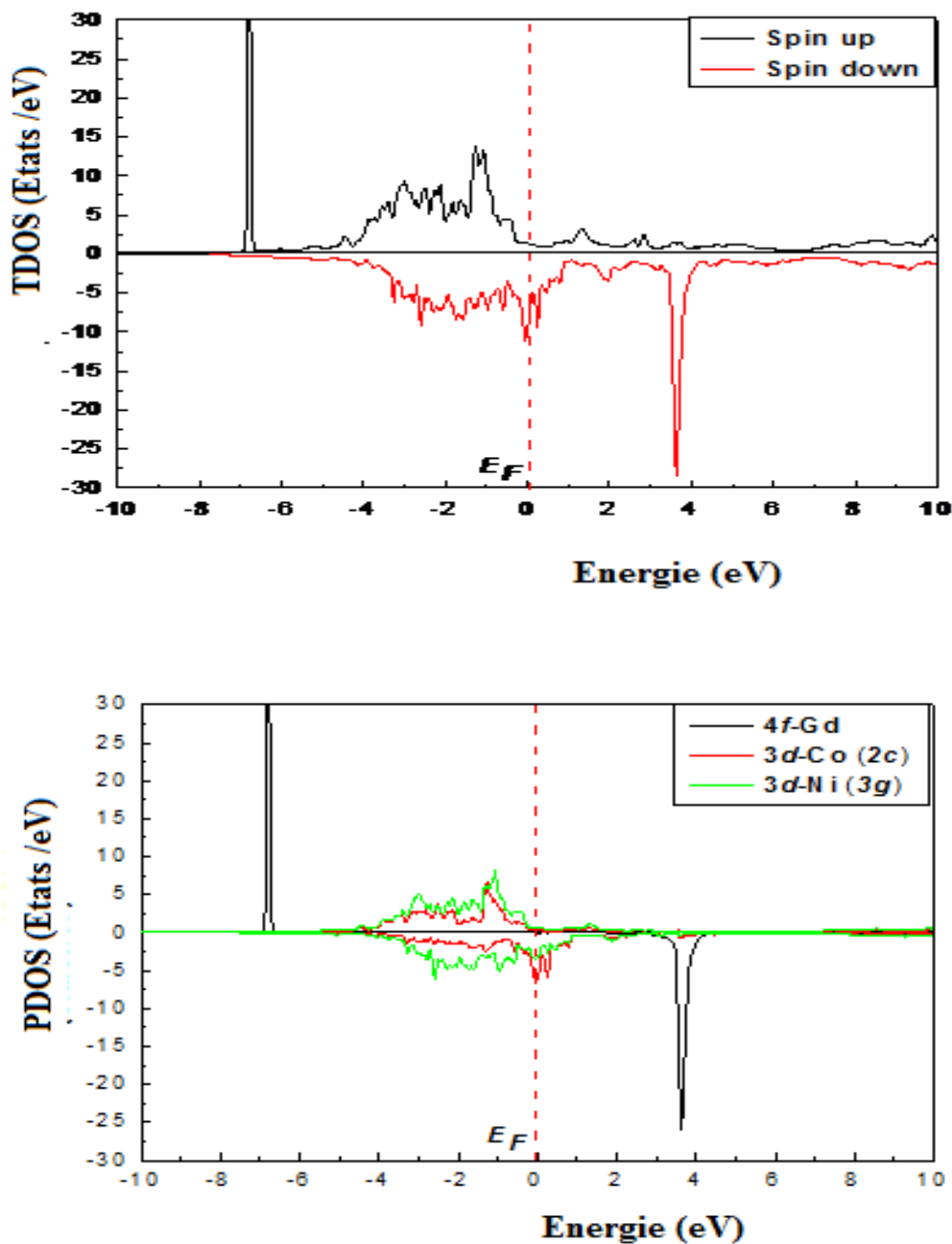


Figure IV.13 : Densité d'états total et partielles (spin-up et spin-dn) pour GdNi_3Co_2
par l'approximation PBE-GGA +U

Selon les données de la densité électronique (DOS), des pics élevés dans les deux cas de spin up et down sont obtenus dans la plage de -8.0 eV à -7.5 eV et de 4,25 eV à 4,5 eV respectivement. La bande 4f du GdNi₅ n'est que faiblement modifiée dans ses dérivés. Les interactions d'échange entre les électrons 4f-Gd et 3d-T sont responsables de la conduction électronique induite à travers le niveau de Fermi, mais dans le domaine de -5 à 0 eV l'orbitale Ni-3d est dominant.

Dans les alliages GdNi₃Cr₂, GdNi₃Co₂ et GdNi₃Fe₂ (Cr, Co et Fe) 3d-T s'hybrident avec 3d-Ni de site 3g dans une vaste région énergétique entraînant une diminution de la densité d'état. L'étude de l'évolution de la bande de valence indique une réduction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. La bande 3d de Ni jouant ici un rôle majeur. On peut estimer que la substitution d'éléments d-Cr dans le site 2c conduit à une bande 3d plus pleine avec d'interaction d'échange antiparallèle et un moment magnétique de Ni réduit. Ce mécanisme est cohérent avec la réduction du moment du Ni observée dans le calcul des propriétés magnétiques.

IV.6-Etude des propriétés magnétiques

Une grande variété de comportements magnétiques présents dans les composés terres rares/élément de transition (R-T) en fonction de la composition et des structures cristallines, dans ce travail, le moment magnétique de spin totale et partielle de GdNi₅, GdNi₃Cr₂, GdNi₃Fe₂ et GdNi₃Co₂, et le moment magnétique interstitiel de chaque composé sont calculés en utilisant l'approximation PBE-GGA+U. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.3

Composé	Calcul	Moment magnétique (μB)				
		Gd	Ni (3g)	T (2c)	Interstitiel	Total
GdNi ₅	Ce travail	6.5072	0.3529	-0.0055	-0.0396	7.515
	Autre travail	^a 7.0	^a 6.800 ^b 8.404
GdNi ₃ Cr ₂	Ce travail	6.0193	-0.0072	-0.0361	-0.0304	5.8947
	Autre travail	0.0000	
GdNi ₃ Fe ₂	Ce travail	6.9097	0.3353	2.5405	-0.3747	12.6220
	Autre travail	
GdNi ₃ Co ₂	Ce travail	6.9553	0.4543	1.4250	-0.1560	11.0126
	Autre travail	

^a Réf [20], ^b Réf [22]

Tableau IV.3 : Les résultats du moment magnétique total, atomique et interstitielle de chaque site dans les alliages GdNi₃T₂ (T = Ni, Cr et Fe), par l'approximation PBE-GGA+U.

Les 3 atomes de Ni de site 3g ont un moment magnétique plus élevé qu'au celle des atomes en position 2c, ce qui peut être dû à l'environnement cristallin local différent [23] dans le cas GdNi₅, voir le tableau IV.3. Étant donné que Gd a un nombre plus élevé de voisins les plus proches, il est donc clair que les moments Ni étant essentiellement induite par Gd. Les éléments des terres rares ne perdent pas beaucoup de moment magnétique car les états de la bande 4f profonds sont moins affectés par l'hybridation [24]. Le moment de saturation de l'ion Gd⁺³ (6,5072 μB/f.u) est la principale contribution. La seconde implication provient de la polarisation de la bande Ni-3d (2c) incomplètement remplie qui couple antiparallèle au moment 4f (-0,005 μB/fu), et la dernière contribution vient du couplage positif du 4f et Ni-3d (3g) moment avec polarisation des électrons itinérants (0,3529 μB/fu) dans ce travail. Les résultats de moment magnétique obtenus du GdNi₅ pur sont en bon accord avec d'autres données expérimentales [25] et dans les rapports pour le composé RNi₅, il a été indiqué que Ni (2c) est non magnétique [26], ce qui confirme nos résultats. Dans les cas des GdNi₃Cr₂, GdNi₃Fe₂ et GdNi₃Co₂ alliages, où Cr, Fe et Co se sont substitués en position 2c, les calculs ont donné le moment magnétique de l'ion Gd⁺³ est 6,02μB, 6,90μB, 6,95μB respectivement (voir tableau IV.3), tandis que Ni (3g) et Cr (2c), les ions ont un petit moment dans le sens opposé par rapport à 4f (Gd) sont -0,0072 μB et -0,036 μB respectivement. Pour GdNi₃Cr₂ la différence est due à l'impact de Cr à la position 2c qui est ferrimagnétiquement ordonné et réduit le moment magnétique total de GdNi₅, mais contrairement dans les deux autres cas GdNi₃Fe₂ et GdNi₃Co₂ les moments magnétiques totaux sont fortement augmentés à 12.62 μB

et 11.02 μB respectivement, ce phénomène est dû à l'influence des substitutions des atomes Fe ($M_m = 2,54 \mu\text{B}$) et Co ($M_m = 1,42 \mu\text{B}$) par l'atome Ni des positions 2c dans le composé GdNi₅ pur. En résulte le moment magnétique total dans GdNi₃T₂ est expliqué en utilisant trois contributions différentes [27]. La principale contribution provient du moment de saturation de l'ion Gd³⁺. La deuxième contribution provient de la polarisation de la bande 3d-T incomplètement remplie qui couple antiparallèle ou parallèle au moment 4f-R. Le troisième est le couplage positif ou négatif du moment 4f-R avec la polarisation des électrons itinérants (3d-T) dans les deux régions (2c et 3g).

IV.7-Conclusion

La substitution deux atomes Ni en position 2c dans l'hexagonale GdNi₅ par les atomes des éléments de transitions (Cr, Fe et Co) provoque de changement remarquable en tous les propriétés physico-chimiques, telle que les propriétés structurales ou nous avons trouvés que les paramètres de réseaux (a, c) sont augmentés par l'augmentation des rayons atomiques d'élément dopant et les propriétés électroniques confirment les caractères métalliques dans tous les dérivés de GdNi₅, et les résultats des propriétés magnétiques montrent que les valeurs du moment magnétique totale (μB) dans les composés intermétalliques augmentent par rapport le GdNi₅ sauf dans le cas de Cr (GdNiCr₂) le dernier perd sa valeur du moment magnétique.

Références

- [1] C.Zlotea , Thèse de doctorat ,Université Grenoble I et Université Babes-Bolya (2002)
- [2] Ancața-Ioana LASLO, U Grenoble. Thèse soutenue publiquement le 19 /12/ (2013)
- [3] 2C. Zlotea. and O. Isnard J. Alloys Compounds, 346 ,29 (2002)
- [4] W. B. Pearson, Zeitschrift fur Kristallographie, 151,301 (1980)
- [5] Hohenberg, P. and Kohn, W.Physical review, 136(3B), p.B864 (1964)
- [6] Blaha, P.Schwarz, K.,Sorantin, P.Trickey, S.K.:Comput. Phys.Commun. 59, 339 (1990)
- [7] Novak, P., Kuneš, J., Chaput, L electrons. physica status (b), 243(3), pp.563-572 (2006)
- [8] Anisimov, V.I.Solovyev, I.V.Korotin, Physical Review B, 48(23), p.16929 (1993)
- [9] Petukhov, A.G.Mazin. LDA+ U method. Physical Review B, 67(15), p.153106 (2003)
- [10] K.H.J. Buschow, Rep. Prog. Phys. 40, 1179 (1977).
- [11] Goraus, J.and Maślankiewicz, Acta Physica Polonica Series A, 121, pp.1076 (2012)
- [12] Murnaghan, F.D.. Proceedings of the national academy of sciences 30(9), p.244 (1944)
- [13] Wang, J. and Zhou,ceramics. Physical Review B, 69(21), p.214111 (2004)
- [14] Shang, S.L.Wang, Y.Kim,D, 47(4), pp.1040-1048 (2010)
- [15] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 5390 (1944)
- [16] Chen, G, Wang, X.Q, Fu, K., Rong, X. Hashimoto, H 104(17), p.172108 (2014)
- [17] Zeng, Z., Calle-Vallejo. Physical Chemistry 15(20), pp.7526-7533 (2013)
- [18] Rai, D.P. Shankar, Computational Materials Science, 101, pp.313-320 (2015)
- [19] Yakoubi, A. Mebtouche , 2(10), p.1383 (2011)
- [20] K. M. Characterization modeling and physical mechanisms of d f 7, 1308 (2017)
- [21] K. M. Wong. Japanese Journal of Applied Physics, 48, 085002 (2009)
- [22] <https://materialsproject.org/materials/mp-21305/>
- [23] Jaccarino, V. and Walker, L Physical Review Letters, 15(6), p.258 (1965)
- [24] Zhi-gang Sun, S. Zhang, H. J. Alloys Compd.349 1 Joshi, D.A.Tomy, C.V (1995)
- [25] Burzo, E, Chiuzaibaian. Magnetic and electronic properties 07 vol. 12 (2000)
- [26] J. L. Bobet , S. pechev, B. Chevalier and B. Darriet, *J. Alloys Compd.* **267** 136 (1998)
- [27] Zhi-gang Sun, S. Zhang, H. Zang and B. Shen, J. Alloys Compd., 349 1 (1995)

CHAPITRE V

Étude des propriétés physico- chimiques de SmNi_5 , SmNi_3Cr_2 , SmNi_3Fe_2 et SmNi_3Co_2

V-1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons étudié des composés magnétiques SmNi₅ et SmNi₃T₂ (T=Cr, Fe et Co) où les éléments T remplacent les atomes de Ni en 2c seulement dans la structure hexagonale SmNi₅ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est implémentée dans le code Wien2k. Nous avons utilisé l'approximation PBE-GGA comme potentiel d'échange et de corrélation. La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée par la suite dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. En suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham d'une particule simple de façon auto-cohérente.

V.2- Détails de calcul

Dans ce travail, l'étude des propriétés physiques des composés intermétalliques est réalisée en employant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] et qui est implémentée dans le code WIEN2k [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est paramétré par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) [3]. Les calculs DFT+U (PBE-GGA+U)[4-7] sont utilisés pour déterminer et obtenir les propriétés électroniques et magnétiques des composés intermétalliques. Le paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ est choisi égale à 8, où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin et K_{max} le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des R_{MT} sont égales 2.0, 2.20, 2.20, 2.20 et 2.20 (a.u) pour Sm, Ni, Cr, Fe et Co respectivement. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 64 k -points basés sur un maillage de $11 \times 11 \times 12$. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence ' la

différence entre deux énergies successives) inférieure ou égale à la valeur de 0.0001Ry.

V.3-Présentation de structures cristallines de nos matériaux

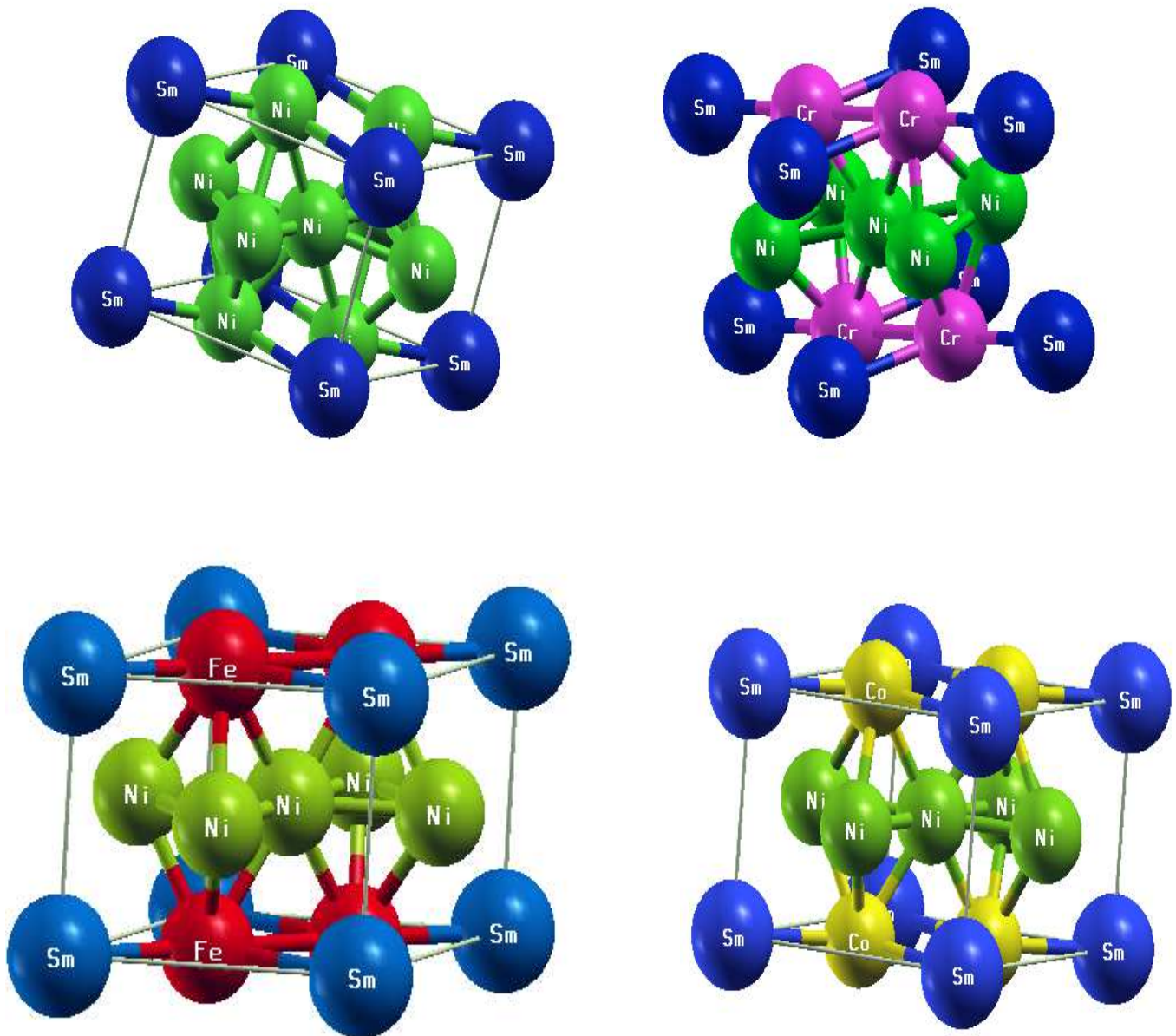


Figure V.1 : Structure cristalline de SmNi_5 , SmNi_3Cr_2 , SmNi_3Fe_2 et SmNi_3Co_2

V.4- Etude des propriétés structurales

V.4.1- Les paramètres de maille

Les composés intermétalliques de type SmNi₅ et SmNi₃T₂ (T élément de transition) cristallisent généralement dans la structure CaCu₅ avec le groupe d'espace 6mm n° 191 [8] où l'atome de Sm occupe l'origine (0, 0, 0) et les Ni occupent deux sites différents (2c) et (3g) dont les positions sont (1/3, 2/3, 0) et (1/2, 0, 1/2) respectivement. Dans les cas où l'élément de transition T remplace le Ni en position 2c les composés produits gardent la même structure cristalline et le même groupe d'espace que le composé origine SmNi₅. Pour la détermination des paramètres de maille de nos composés nous avons calculé les énergies totales en fonction du volume et les courbes d'optimisation trouvées sont ajustées par l'équation d'état empirique de Birch-Murnaghan [9].

$$E_{Tot}(V) = E_0(V) + \frac{9B_0}{16V_0} \left(B'_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right)$$

Où E_0 est l'énergie à l'équilibre.

$B_0 = \left[V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right]_{V_0}$ est le module de compressibilité

$B'_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{V_0}$ est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression

Cette équation est utilisée pour déterminer les propriétés structurales des composés, notamment de minimiser l'énergie totale du système et de distraire les paramètres d'équilibre structuraux optimisés, comme le paramètre de réseau (a_0, c_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B'). Les composés étudiés SmNi₅ et SmNi₃T₂ (T=Cr, Fe et Co) sont optimisés en phase ferromagnétique (FM) et en phase non magnétique (NM), avec l'approximation PBE-GGA. Les énergies totales de ces composés sont minimisées en fonction de volume sont présentées dans les Figures (V.2 et V.3)

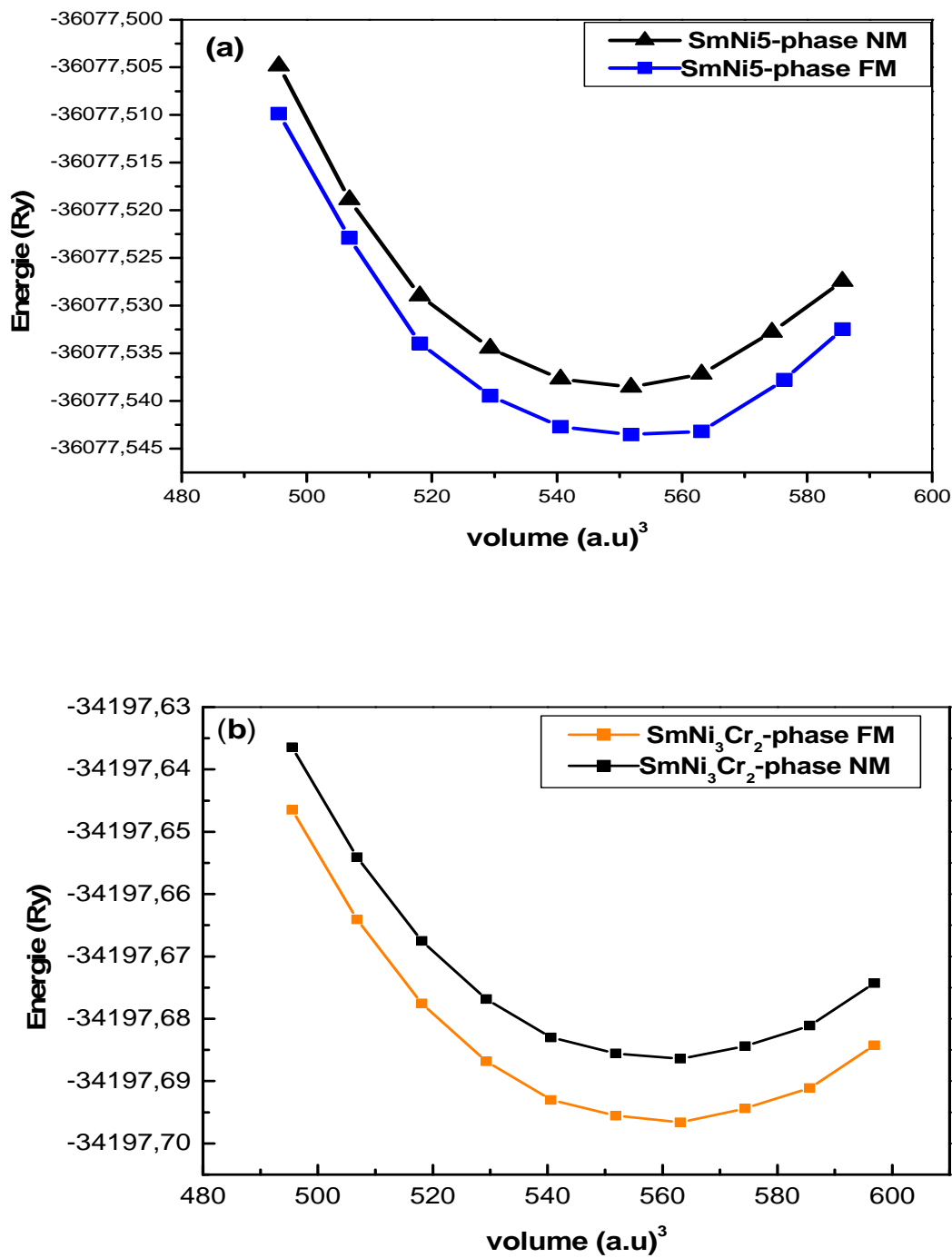


Figure V.2 : Variation de l'énergie totale E_0 (Ry) optimisée en fonction de volume (a.u)³ de (a)- SmNi₅, (b)-SmNi₃Cr₂ dans les deux phases FM et NM par l'approximation PBE –GGA

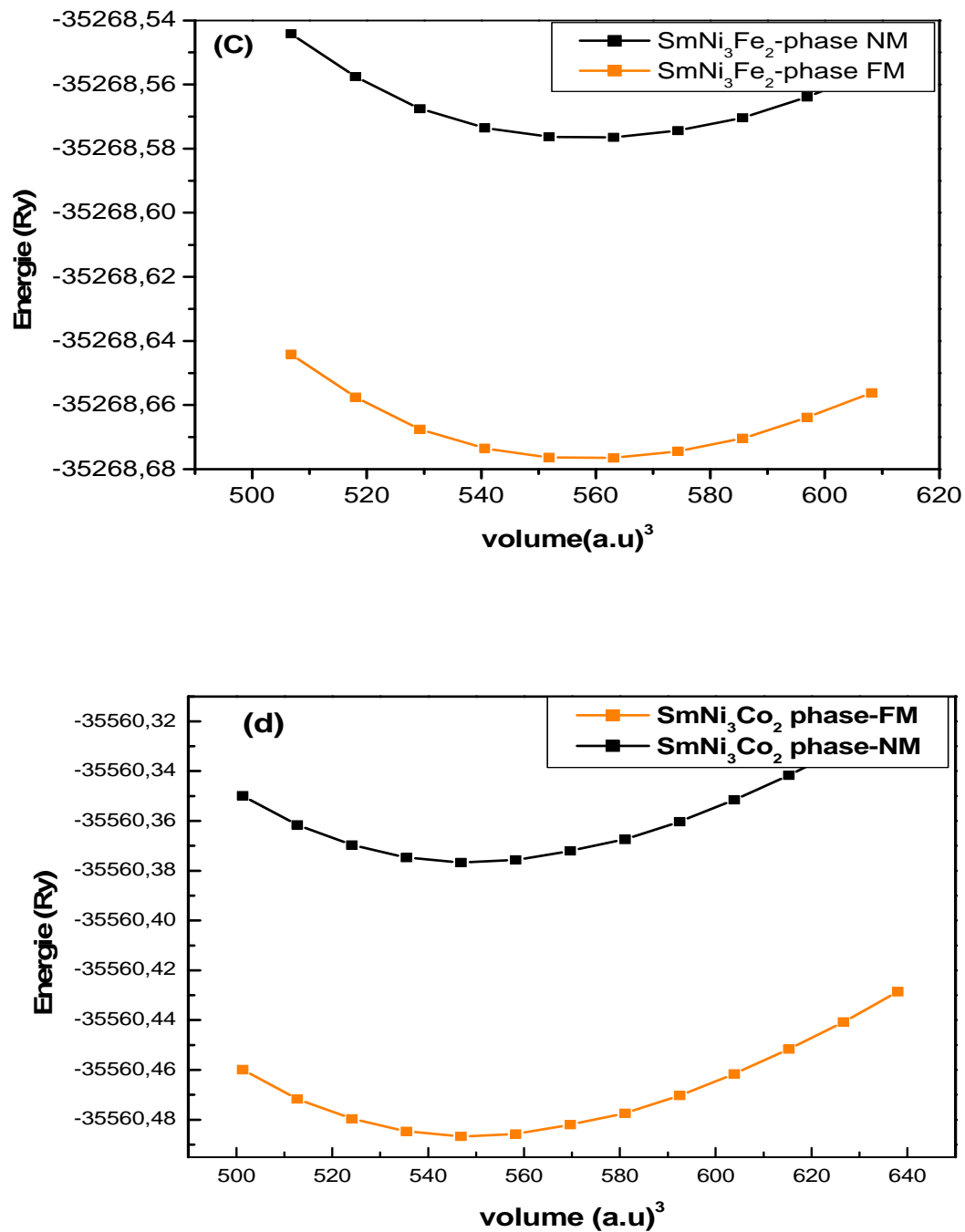


Figure V.3 : Variation de l'énergie totale E_0 (Ry) optimisée en fonction de volume (a.u)³ de (c)-SmNi₃Fe₂ et (d)-SmNi₃Co₂ dans les deux phases FM et NM par l'approximation PBE-GGA

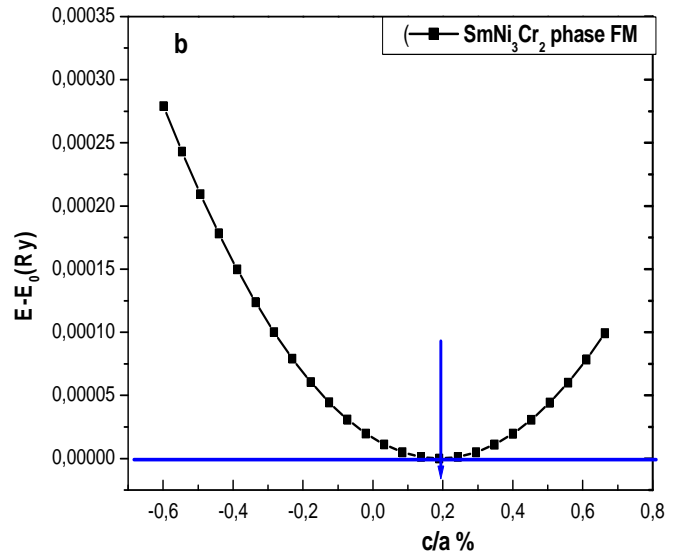
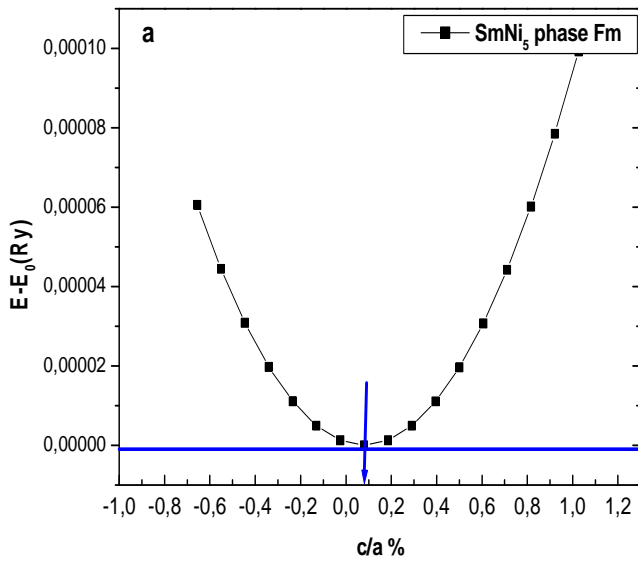


Figure IV.4 : Variation de $E-E_0$ (Ry) en fonction du rapport c/a % de : a- SmNi_5 ,
b- SmNi_3Cr_2 en phase FM par l'approximation PBE-GGA

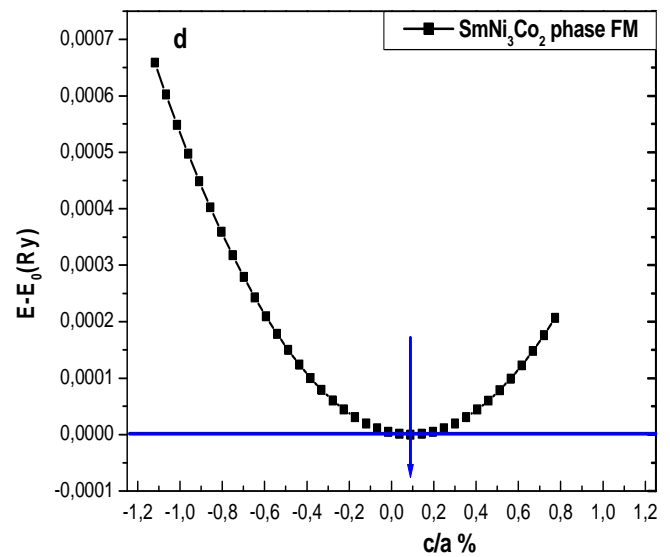
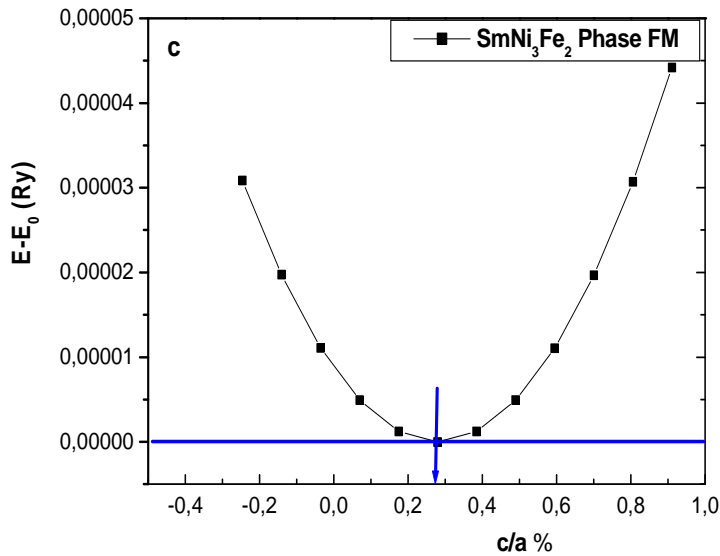


Figure IV.5 : Variation de $E-E_0$ (Ry) en fonction du rapport c/a % de : c- SmNi_3Fe_2 ,
d- SmNi_3Co_2 en phase FM par l'approximation PBE-GGA

Les valeurs trouvés c_0/a_0 , a_0 , c_0 , B_0 , B' et E_0 sont rassemblées sur le tableau suivant

Composé	calcul	C_0/a_0	a_0 (Å)	c_0 (Å)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)
SmNi ₅	NM phase		4.901	3.955	151.42	5.570	-36077.53864
	FM phase	0.807	4.910	3.957	148.9	4.954	-36077.54734
	Expérience		4.924 ^a	3.974 ^a
	Autre travail	4.924 ^b	3.966 ^b
SmNi ₃ Fe ₂	NM phase		4.956	4.012	161.97	4.43	-35268.5777
	FM phase	0.808	4.956	4.013	157.11	3.98	-35268.6788
	Autre travail
	NM phase		4.892	3.958	163.38	5.32	-34197.6849
SmNi ₃ Cr ₂	FM phase	0.808	4.895	3.959	164.14	5.40	34197.9665
	Autre travail
	NM phase		4.993	4.01	160.38	4.41	-35560.3788
SmNi ₃ Co ₂	FM phase	0.803	4.995	4.01	161.14	4.42	-35560.4887
	Autre travail

a Réf [8]. **b** Réf [10]. **c** Réf [11].

Tableau V.1: Paramètres de réseau à l'équilibre (a_0 , c_0), le module de Compressibilité (B) sa première dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie totale E_0 des alliages SmNi₅, SmNi₃T₂ (T = Cr, Fe et Co) obtenus par l'approximation. PBE-GGA

Pour l'ensemble des composés où ces présents résultats sont comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Les valeurs des paramètres structuraux du SmNi₅ obtenues dans le présent travail sont en bon agrément avec les données disponibles dans la littérature, mais nous n'avons pas trouvés des valeurs des autres travaux pour les dérivés SmNi₃T₂.

Mais pour les alliages, on constate une faible diminution du module de compressibilité et une augmentation du volume de ces derniers avec l'augmentation du nombre atomique (Z) de l'élément dopant.

V.4.2-L'énergie de formation (E_f)

L'énergie de formation c'est une grandeur thermodynamique qui permet de savoir la stabilité d'une matière pure à Température (T) dans notre calcul T=0K, et décrite par la relation suivante :

$$E_f = E_0 - (E_{Gd} + 3E_{Ni} + 2E_T)$$

Où E₀ est l'énergie de l'état fondamental de SmNi_{5-x}T_x, (T=Cr, Fe et Co, x=0 et 2) (E_{Sm} + 3E_{Ni} + 2E_T) : la somme des énergies totales des atomes individuels dans leur structure d'état Fondamental.

Les résultats obtenus de E_f à l'état stable (ferromagnétique) sont illustrés dans le Tableau V.2.

composé	E ₀ (Ry)	x	(E _{Sm} +(5-x)E _{Ni} +xE _T) (Ry)	E _f (Ry)
SmNi ₅	-36077.53864	0	-36077.531155	-0.007485
SmNi ₃ fe ₂	-36924.28871	2	-36924.278163	-0.010547
SmNi ₃ Cr ₂	-36924.47783	2	-36924.464085	-0.013745
SmNi ₃ Co ₂	-35560.48877	2	-35560.48680	-0.001970

Tableau V.2 : Énergie de formation (E_f), énergie E₀ des alliages SmNi₅, SmNi₃Cr₂, SmNi₃Fe₂ et SmNi₃Co₂ dans la phase ferromagnétique (FM) et la somme des énergies des atomes (Sm, Ni, Cr, Fe et Co) qui constituent chaque alliage.

Les valeurs négatives de l'énergie de formation indiquent que ces composés intermétallique sont stables dans la phase ferromagnétique et dans les conditions de calcul (T=0K), Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les atomes des éléments qui remplacent ceux de nickel ont des propriétés physico-chimiques similaires, et appartiennent à la même famille que le nickel dans le tableau périodique des éléments, et la stabilité dépende sur l'affinité électronique des éléments substitués par le Ni qui renforce la liaison inter atomique Ni-T et Ni-Sm.

V.5- Etude des propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques dans ce travail vise à connaître le comportement métallique ou demi-métallique du composé SmNi₅ et ses dérivés. Ces propriétés dépendent du calcul de leurs structures de bandes et leurs densités d'états totale et partielles.

V.5.1- Structure de bandes

Les structures de bandes polarisées en spin (pin-up et spin-down) sont calculées en utilisant les méthodes PBE-GGA+U. Les figures (V.4 - V.7) présentent les structures de bandes de SmNi₅, SmNi₃Cr₂, SmNi₃Fe₂ et SmNi₃Co₂ aux points et le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin pour les deux cas de polarisation de spin (pin-up et de spin-dn).

Via ces figures, on constate clairement que les électrons de la bande de valence passent le niveau énergétique de Fermi (E_F) dans les deux cas de spin (majoritaire et minoritaire) et l'absence de la bande interdite autour du niveau de Fermi est due au chevauchement entre les bandes d'énergie (valence et conduction) dans tous les alliages, ce résultat permet de conclure que la substitution des atomes de Ni en position 2c de l'hexagonale SmNi₅ par des éléments de transitions ne provoque pas un changement dans le comportement métallique.

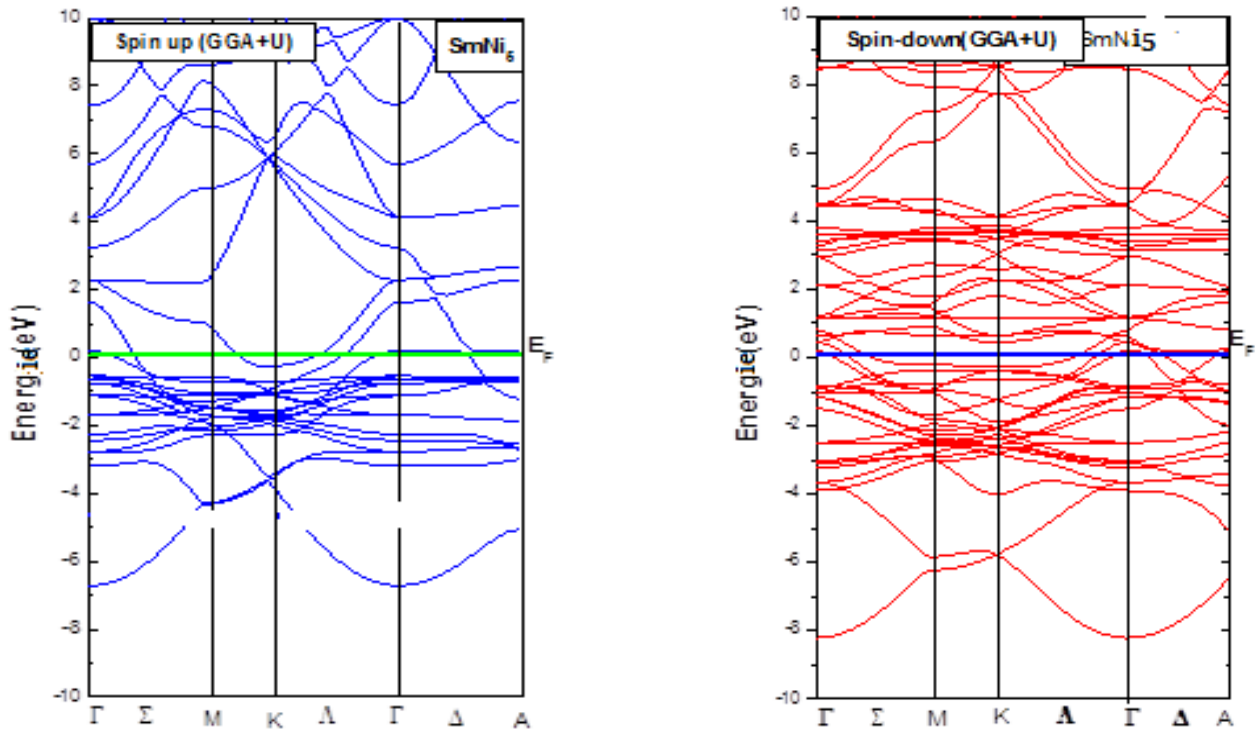


Figure V.6: Structures de bandes en spin- up et spin- dn pour SmNi_5 obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.

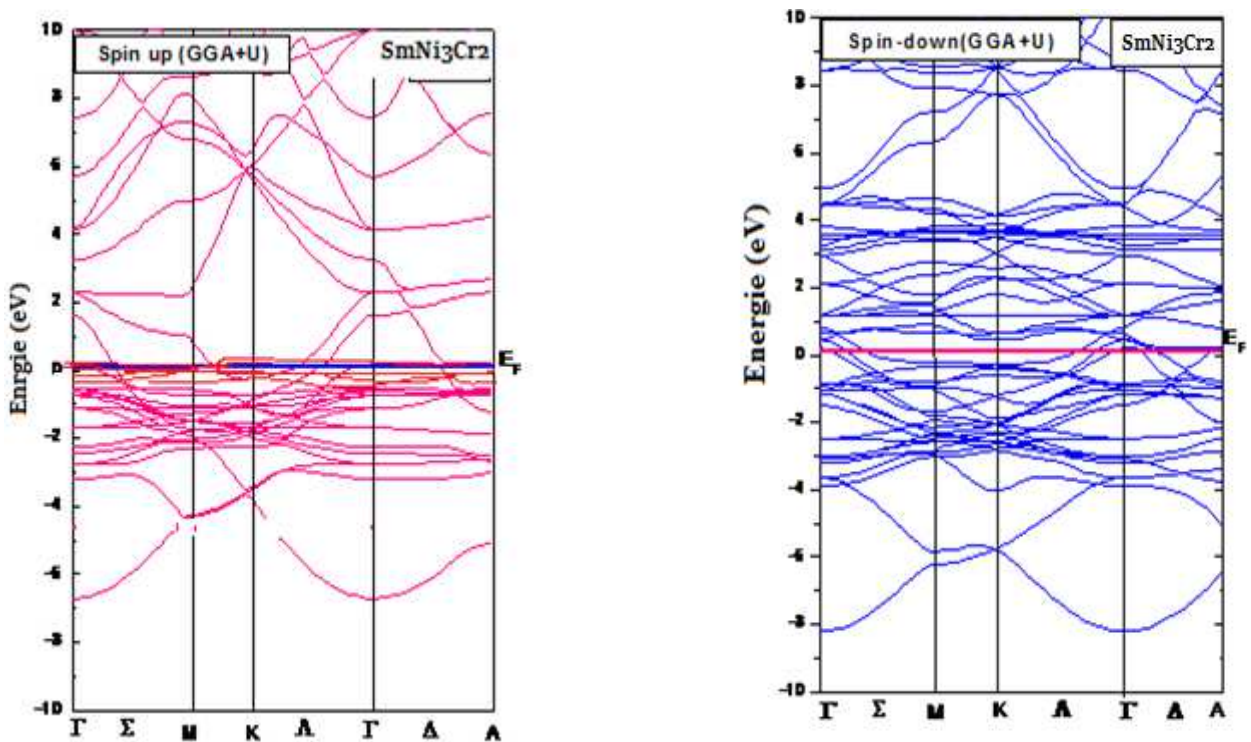


Figure V.7: Structures de bandes en spin- up et spin- dn pour SmNi_3Cr_2 obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.

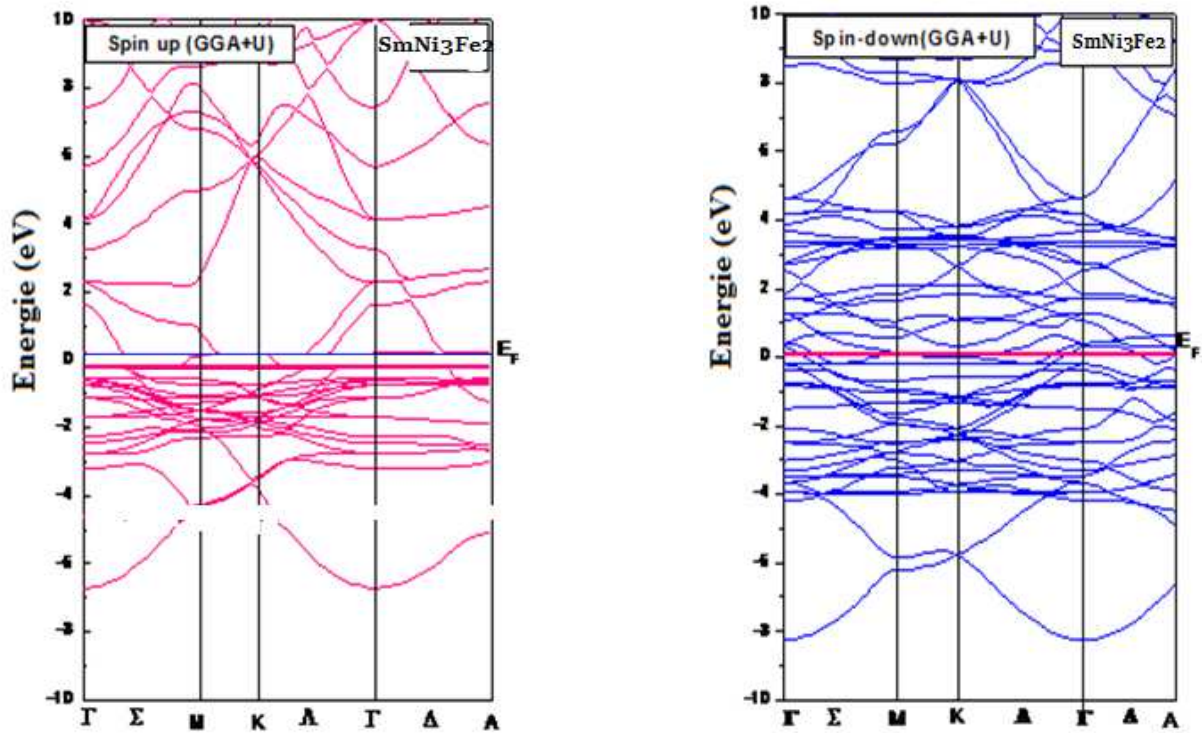


Figure V.8: Structures de bandes en spin- up et spin- dn pour SmNi_3Fe_2 obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.

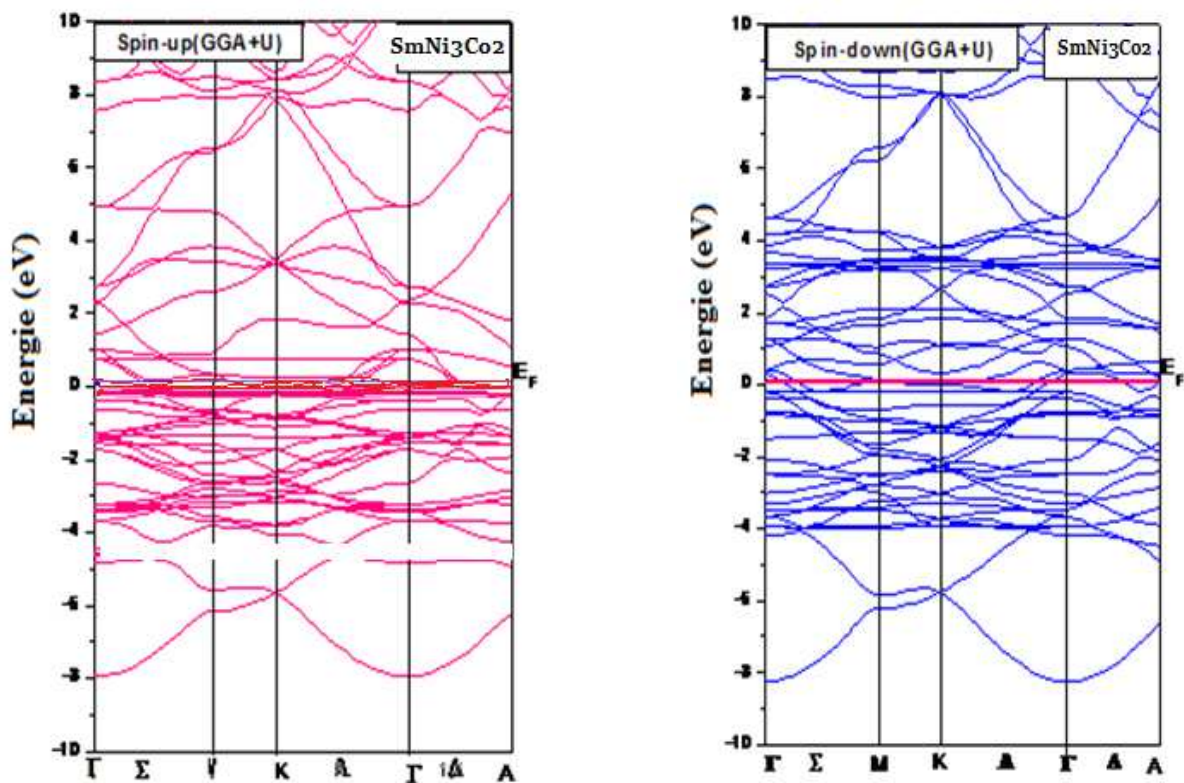


Figure V.9: Structures de bandes en spin- up et spin- dn pour SmNi_3Co_2 obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.

V.5.2- Densité d'états (DOS)

Les densités d'états totales (TDOS) des figures (a) et partielles (PDOS) des figures (b) sont utilisées généralement pour comprendre en détail la structure électronique d'un composé. En tenant compte de la polarisation dans les deux cas de spin (spin-up et spin-dn) en phase ferromagnétique. Le calcul de ces comportements est effectué à leurs états d'équilibre par l'approximation PBE-GGA+U, les courbes de calcul sont illustrées dans les figure (V.8 - V.11).

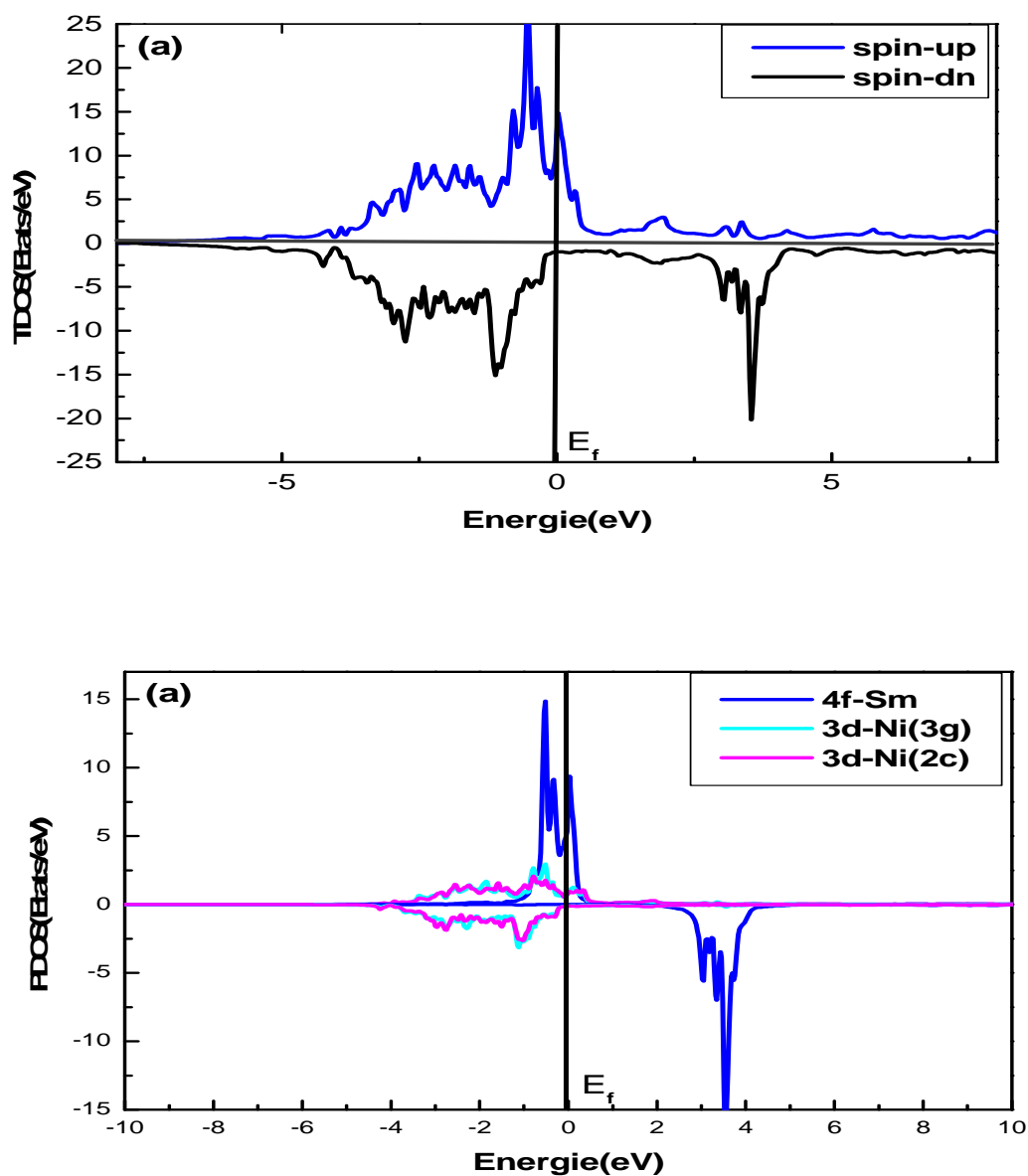


Figure V.10: Densité d'états total et partielles en spin- up et spin- dn de SmNi_5 obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.

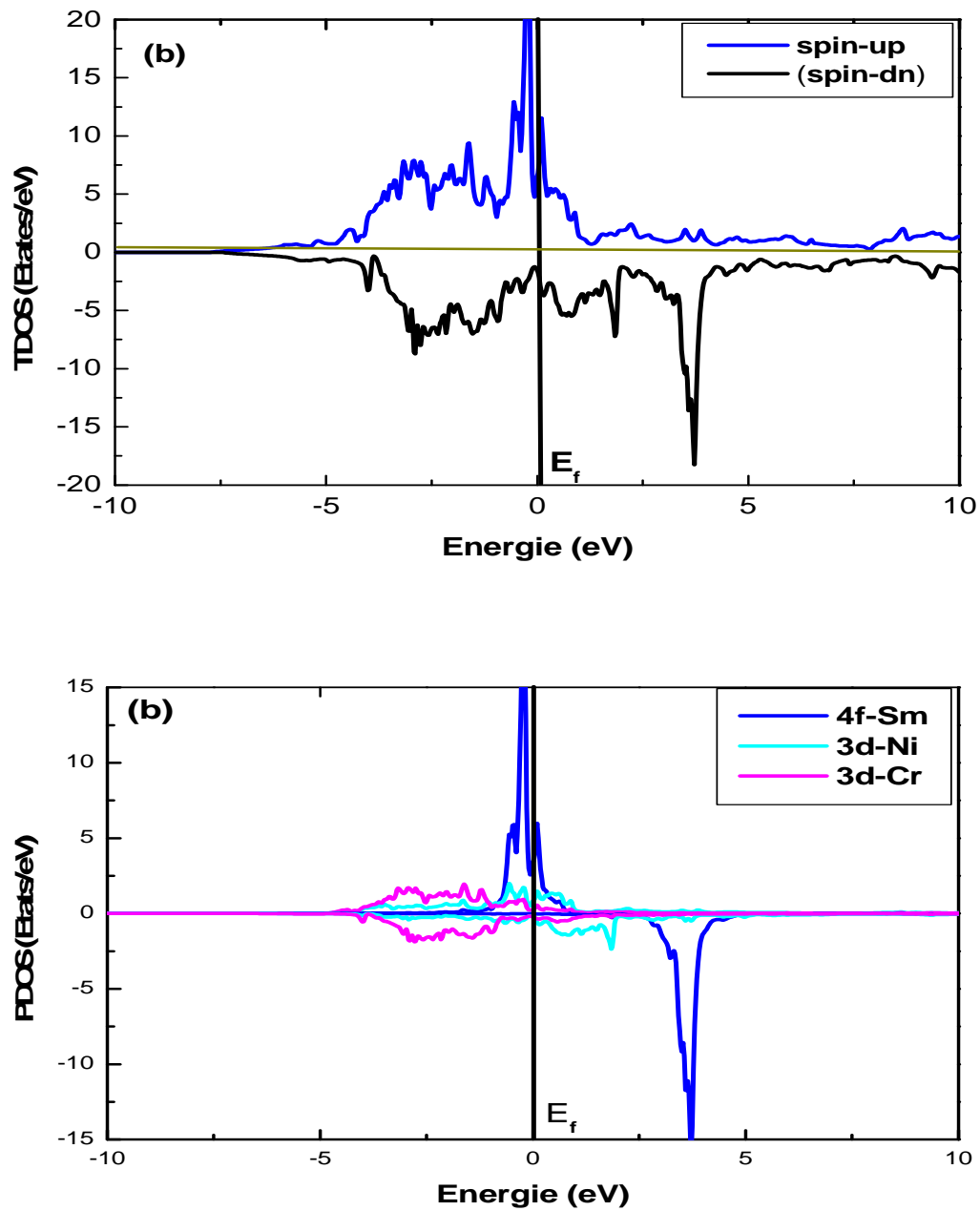


Figure V.11 : Densités d'états totale et partielles en spin- up et spin- dn pour SmNi₃Cr₂ obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.

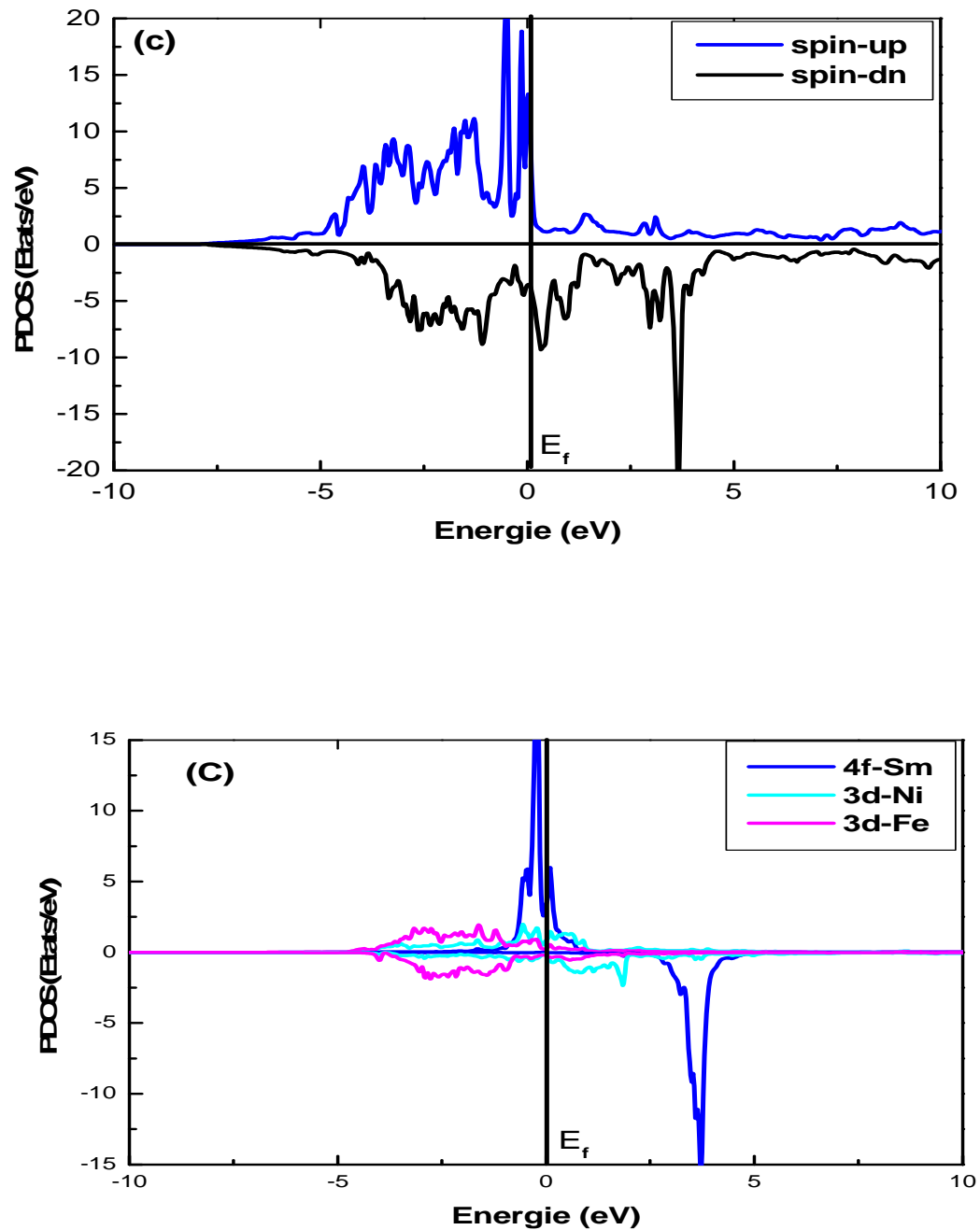


Figure V.12 : Densité d'état total et partielles en spin- up et spin- dn pour SmNi_3Fe_2 obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.

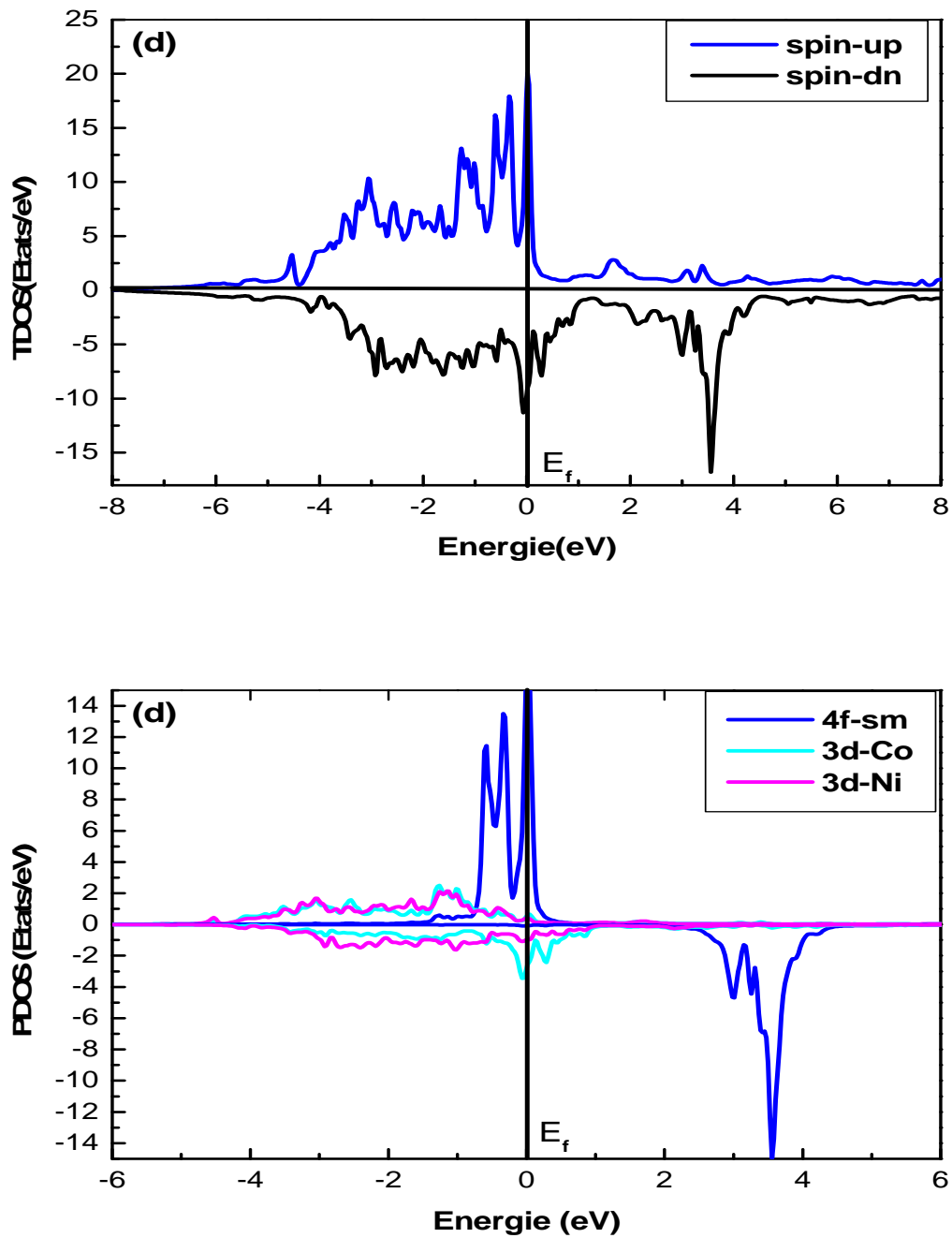


Figure V.13 : Densités d'état totale et partielles en spin- up et spin- dn pour SmNi_3Co_2 obtenues par l'approximation PBE-GGA+U.

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés intermétalliques SmNi₅, SmNi₃Cr₂, SmNi₃Fe₂, et SmNi₃Co₂ dans la phase ferromagnétique sont calculées à leurs états d'équilibre par l'approximation PBE-GGA+U où les courbes obtenues sont illustrées dans les Figures (IV.8 - IV.11). Les résultats de ce calcul montrent que tous les électrons de spin majoritaire et minoritaire traversent le niveau énergétique de Fermi E_F en l'absence d'un gap énergétique qui prouve la métalllicité de ces matériaux. Ainsi, les bandes d'énergie autour du niveau de Fermi dans la zone étendue entre 0.0eV et 0.5eV en spin –up et entre 3.5 eV et 3.75 eV en spin-dn sont revenues aux états de l'orbital 4f-Sm dans le composé père avec une faible variation en spin majoritaire dans les alliages dû à la substitution de deux atomes de Ni dans le site 2c par les éléments de transitions (T). Les bandes de la région entre -4 eV et 0.0 eV dans les deux directions de spin sont formées par les états 3d-Ni dans les sites (2c) et (3g) dans le cas de SmNi₅ mais dans les autres alliages, les états de spin –dn sont étalés du niveau 0 eV (E_F) jusqu'au 1eV, ainsi on note que l'hybridation entre les états 3d des atomes dopants T (2c) et les états 3d -Ni (3g) est clairement observé .

V.6- Etude des propriétés magnétiques

Le calcul montre que ce composé et ses dérivées ont des moments magnétiques importants et leurs valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant

Composé	Calcul	Moment magnétique (μ_B)				
		Sm	Ni (3g)	T(2c)	Interstitial	Total
SmNi ₅	Ce travail	5.403	-0.478	-0.467	0.461	3.4931
	Autre travail
SmNi ₃ Fe ₂	Ce travail	5.306	0.540	2.55	- 0.062	11.976
	Autre travail
SmNi ₃ Cr ₂	Ce travail	5.430	0.258	1.438	0.457	9.5420
	Autre travail
SmNi ₃ Co ₂	Ce travail	5.256	0.446	1.296	-0.096	9.1493
	Autre travail

Tableau V.3 : Calcul du moment magnétique total, atomique et interstitiel de SmNi₅ et SmNi₃T₂ (T =Cr, Fe et Co) obtenus par l'approximation PBE-GGA+U

A partir de ces résultats, on remarque que le moment magnétique du 4f-Sm ne plus affecté en raison de leur recouvrement par les bandes de l'extérieur (5d-Sm et 6s-Sm). Les moments magnétiques de l'orbital 4f du samarium sont bien localisés et les interactions magnétiques sont faibles avec l'environnement. En effet la valeur du moment magnétique partielle de samarium (Sm) est changée de 5.403 μB en SmNi₅ à 5.306 μB , 5.430 μB et 5.256 μB dans les SmNi₃Fe₂, SmNi₃Cr₂ et SmNi₃Co₂ respectivement, mais les valeurs du moment magnétique total de ces matériaux augmentent de 3.4931 μB pour SmNi₅ de 3.493 à 11.976 μB , 9.5420 μB et 9.1493 μB dans les cas où Fe, Cr et Co remplace le Ni dans le site 2c, ce qui indique que l'interaction d'échange est fait parallèle indirecte entre les états de la bande 5d-Sm et 3d-T. En revanche les spins électroniques des éléments de transition 3d-T sont très sensibles à l'environnement atomique, et présentent donc un fort caractère de délocalisation, ce phénomène est clairement observé en Cr non magnétique (0.00 μB) à l'état isolé, deviens magnétique 1.434 (μB) dans le cas SmNi₃Cr₂. Cela a amené par *Campbell (1972)* à postuler une voie d'interaction 4f-5d-3d, basée sur l'idée que l'interaction d'échange entre les spins 4f localisés et les spins 3d itinérants peut se passer seulement par l'interaction d'échange locale intra-atomique 4f-5d (au niveau de l'élément de terre rare R), suivi par une interaction interatomique 5d-3d (similaire à l'interaction d-d dans les alliages de métaux T) [8]. Plus récemment, une réinterprétation du modèle du Campbell a été faite par Brooks et al. en 1991 [9]. l'interaction d'échange effective 4f-3d implique l'échange 4f-5d, puis 5d-3d et l'hybridation entre les états 3d-T et 5d-R. L'alignement ferrimagnétique entre les spins des électrons 3d et 5d est créé via l'hybridation 3d-5d. Cela donne un alignement parallèle des moments magnétiques pour les composés avec des terres rares légères (Sm) et un alignement antiparallèle pour les composés avec des terres rares lourdes (Gd) [12] et notre résultat est en d'accord avec cette explication.

References

- [1] . Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136. B864 (1964)
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, , Comput. Phys. Commun. 59. 339 (1990).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77. 3865 (1996)
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45. 13244 (1992)
- [5] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38. 3098 (1988)
- [6] P. Novak, J. Kunes, L. Chaput, W.E. Pickett, Phys. Stat. Sol. B 243. 563 (2006)
- [7] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, G.A. Sawatzky, Phys.Rev.B 48. 16929 (1993)
- [8] E. Burzo, P. Vlais, J. of Alloys and Compounds, Vol. 509, 8289 (2011)
- [9] Murnaghan, F.D.Proceedings of the national academy of sciences 30(9), p.244 (1944)
- [10] K.H.J. Buschow, Rep. Prog. Phys. 40, 1179 (1977)
- [11] J. Goraus , P. Maslankiewicz, ACTA PHYSICA POLONICA ol. 121 page1076 (2012)
- [12] N.H. DUC, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,Vol 24, 339 (1997)

Conclusion générale

Afin de compléter des études antérieures de ce travail sur l'effet des éléments de transitions (T) sur le comportement physico-chimique des composés RNi_5 , nous avons proposé une étude théorique ab-initio basée sur la résolution d'équation de Schrödinger utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le programme WIEN2K comme une méthode de calcul en employant un potentiel d'échange et de corrélation (E_{xc}) décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA+U). Lors de ce travail, nous avons étudié les composés de type $RNi_{5-x}T_x$, où $R = Gd, Sm$ et $T = (Cr, Fe, et Co)$ pour $x=0$ et $x=2$. Notre objectif principale a été d'évaluer le rôle de l'élément de transition T sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés de départ $GdNi_5$ et $SmNi_5$ et nous avons trouvés les résultats suivants

- Les courbes d'optimisation de nos composés dont la structure cristalline est de type $CaCu_5$ montre la stabilité de ces matériaux en phase ferromagnétique, et leurs paramètres de maille a_0 et c_0 sont évolués en fonction du rayon atomique (r) de l'élément de transition T, où l'élément T remplace le Ni dans le site 2c totalement.
- Le calcul de l'énergie de formation confirme la stabilité thermodynamique des matériaux considérés à la condition de calcul, et la valeur de cette grandeur dépend sur l'affinité électronique de l'élément T
- La structure de bande indique le comportement métallique de tous les alliages qui ont des spectres énergétiques similaires.
- La densité d'états affirme que la substitution de Ni par l'élément de transition T provoque une hybridation entre 5d-R et 3d-T.
Les valeurs du moment magnétique des alliages montrent que la substitution de Ni par Fe et Co provoque une augmentation dans cette grandeur et une diminution dans le cas de Cr.
- La détermination du moment magnétique découvre que le moment magnétique total de chaque composé dépend essentiellement à l'état f de l'atome de terre-rare.

Enfin, la modification des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de RNi_3T_2 dépend de manière significative de la nature physico-chimique de l'élément T.

Perspectives

- Les perspectives envisageables à l'issue de ce travail sont nombreuses. D'un point de vue plus fondamental, une étude plus approfondie sur les RNi5 et leurs dérivés par des autres éléments (d : élément de transition) ou (p : metalloïde), pourrait apporter des précieuses informations sur l'anisotropie magnéto cristalline dans diverses directions. Aussi la substitution de l'élément T dans les sites 3g peut donner des nouvelles propriétés physico-chimiques.
- Réalisation une étude expérimentale dans les conditions standard pour la préparation les matières examinées.
- ce travail pour apporter des précieuses informations sur les propriétés magnéto-caloriques

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k en employant l'approximation du gradient généralisé (GGA+U) pour estimer les effets des éléments de transition sur les propriétés physico-chimiques des composés intermétalliques de structure RNi₅ (R : terre-rare) à partir des propriétés structurales (paramètres de réseau et l'énergie de formation), électroniques (bands structure et densité électronique) et magnétiques dans la phase ferromagnétique.

Mots-clés: intermétallique, Wien2k, GGA+U, FT-LAPW.

Abstract

In this work, we performed a theoretical study using the Linearized Full-Potential Augmented Plane Wave Method (FP-LAPW) based on Density Functional Theory (DFT) implemented in the WIEN2k code by employing the generalized gradient approximation (GGA + U) to study the effect of transition elements on the physico-chemical properties of intermetallic compounds of the chemical formula R-Ni₅ (R: rare earth) from the structural properties (lattice parameters and the formation energy), electronic (band structure and density of states) and magnetic in the ferromagnetic phase.

Keywords: Intermetallic, Wien2k, GGA + U, FP-LAPW.

المخلص

في هذا العمل قمنا بانجاز دراسة نظرية باستخدام طريقة الموجات المستوية المتقدمة الخطية

(FP-LAPW) المطبقة ببرنامج WIEN2k بناء على نظرية الكثافة الالكترونية (DFT)

باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA+U) لمعرفة تأثير العناصر الانتقالية على الخصائص الفيزيو-كيميائية للسبائك ذات الصيغة الكيميائية RNi₅ (حيث R عنصر من مجموعة العناصر النادرة) المتمثلة في الخصائص الهيكلية (ثوابت الشبكة معامل الانضغاط وطاقة التشكل) و الالكترونية (البنية الالكترونية ونطاقات الكثافة) والمغناطيسية في حالتها البلورية الفيرومغناطيسية المستقرة.

الكلمات المفتاحية: المركبات بين المعادن, Wien2k, GGA +U, FT-LAPW,