

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

BENMEDJAHED Toufik

Spécialité : Sciences Physiques

Option : Physique et Chimie Des Matériaux

Intitulée

**Etude théorique des propriétés électroniques et
magnétiques des composés intermétalliques**

Soutenue le 11/04/2021

Devant le jury composé de :

Président :	ABIDRI Boualem	Professeur	UDL de Sidi Bel-Abbès
Examineurs :	ARBOUCHE Omar	Professeur	Univesrité de Saida
Examineurs :	RACHED Habib	Professeur	Université de Chlef
Directeur de thèse :	BENTOUAF Ali	Professeur	Univesrité de Saida.
Co-Directeur de thèse :	AMERI Mohammed	Professeur	UDL de Sidi Bel-Abbès

Année universitaire : 2020 /2021

DÉDICACE

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

➤ *A ma Mère.*

➤ *A mon Père*

➤ *Mes Frères*

➤ *A toute ma famille*

➤ *A tous mes amis*

Remerciements

Les travaux qui font l'objet de cette thèse de doctorat sont le fruit d'une collaboration entre moi et mon encadreur **Mr. Ali BENTOUAF** professeur à l'Université Dr. Moulay Tahar de Saida, je tiens à lui exprimer particulièrement ma gratitude, il a guidé mes travaux avec beaucoup de patience tout le long de la préparation de cette thèse de doctorat.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse .gratitude pour la clarté de son enseignement, les conseils judicieux et le soutien constant qu'il m'a prodigué au cours de l'élaboration de ce travail.

Je remercie **Mr. Boualem ABIDIRI**, professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette soutenance.

J'adresse mes remerciements les plus sincères a **Mr. Habib RACHED** , professeur à l'Université Hassiba Ben Bouali de Chlef et **Mr. Omar ARBOUCHE** professeur à l'Université Dr. Moulay Tahar de Saida pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie tout particulièrement **Mr. Rezki MEBSOUT** qui m'a apporté une aide considérable pour la mise au point du logiciel WIEN2k et qui m'a toujours prodigué de judicieux conseils afin d'améliorer cette étude.

Pour l'honneur qu'ils me font d'examiner ces travaux A tous ceux qui m'ont aidé, par une grande collaboration ou par une tendre parole.

Mille Merci, Toufik

Tables des Matières :

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Partie 1 : Théorique

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I.1 Introduction	8
I.2 L'équation de Schrödinger	8
I.3 Approximations basées sur la fonction d'onde.....	9
I.3.1- Approximation de Born-Oppenheimer	9
I.3.2- Approximation de Hartree.....	10
I.3.3- Approximation de Hartree-Fock	12
I.4 Théorie Fonctionnelle de la Densité (DFT)	14
I.4.1-Théorème de Hohenberg-Kohn	15
I.4.2 Les Equations de Kohn et Sham	17
I.5 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	20
I.5.1 L'Approximation de la Densité Locale (LDA)	22
I.5.2 L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	24
I.5. 3. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U).....	25
I.5. 4 Résolution des Equations de Kohn-Sham	27
I.6 La Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW).....	30

I.6.1 Introduction.....	30
I.6.2. La Méthode LAPW	31
I.6.2.1 La Méthode APW	31
I.6.2.2 Principe de la méthode LAPW	34
I.6.3. La méthode LAPW+LO	37
I.6.4.La méthode APW+lo	38
Chapitre II : Généralités sur les intermétalliques	
II.1 Présentation des terres rares.....	44
II.2 Généralités sur les composéé intermétalliques.....	46
II.2.1 Les composés de type AB	47
II.2.2 Les composés de types AB ₅	47
II.2.3 Les composés de type AB ₃	47
II.2.4 Composés de type ABC.....	48
II.2.5 Composés de type A ₂ B.....	48
II.2.6 Les composés de types AB ₂	49
II.2.6.1 Définition.....	49
II.3.1. Famille des phases de Laves.....	50
II.3.2.1. Structure cubique C15 du type MgCu ₂	52
II.3.2.1. Structure cubique C15 du type MgZn ₂	53
II.3.2.1. Structure cubique C36 du type MgNi ₂	54
II.4.Propriétés et domaine d'application des phases de laves :	55
II.4. Généralités sur les matériaux magnétiques	58
II.4.1 Les matériaux magnétiques	58

II.4.1.1 Matériaux magnétiques durs	59
II.4.1.2 Matériaux magnétiques doux	60
II.5. Propriétés magnétiques des métaux de transition	61
II. 5. 1 Origine du magnétisme	61
II. 5. 2 Magnétisme des métaux de transition	61

Partie 2 : Résultats & Discussions

Chapitre III : Propriétés Structurales, Electroniques, magnétiques et élastiques des composés intermétallique

III.1.Détails de Calculs	70
III.1.1. Propriétés structurale.....	72
III.1.2 Propriétés électroniques.....	78
III.2.1 La Structure de Bande	78
III.2.2. La Densité d'Etat (DOS)	84
III. 3. Propriétés magnétiques.....	90
III.4. Propriétés élastiques.....	92
Conclusion Générale	99
Liste des abréviations	104

Listes des Figures :

Figure I.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	29
Figure I.2 : Partition de l'espace selon la méthode APW.....	32
Figure II.1 : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev.....	44
Figure II.2: Environnement de l'atome A dans les phases de Laves [23]	52
Figure II.3: Structure type MgCu ₂ (C15) [24].....	52
Figure II.4: Structure type MgZn ₂ (C14) [25]	53
Figure II.5 : Structure type MgNi ₂ (C36) [26].....	54
Figure II.6 : Cycle d'hystérésis typique d'un matériau magnétique dur. HC est le champ coercitif, MR l'aimantation rémanente et MS l'aimantation à saturation.	59
Figure II.7: Cycle d'hystérésis typique d'un matériau magnétique doux.....	60
Figure III .1: Schéma de la structure cellulaire unitaire des composés SmFe ₂ ...	72
Figure III . 2: Figure III. 2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans l'état ferromagnétique pour les composés (DyFe ₂ , HoFe ₂ , ErFe ₂ , SmFe ₂ et HoCo ₂).....	76
Figure III . 3:: Structure de bande (Spin up et Spin down) pour des composés (DyFe ₂ , HoFe ₂ , ErFe ₂ SmFe ₂ et HoCo ₂).....	81
Figure III .4: Structure de bande (Spin up et Spin down) pour des composés DyFe ₂ , HoFe ₂ , ErFe ₂ SmFe ₂ et HoCo ₂ obtenu par GGA+U.....	83
Figure III . 5: La zone de Brillouin pour cubique à face centré: $W (1/2 \ 1/4 \ 3/4)$,	84

L (1/2 1/2 1/2), Γ (0 0 0), X (1/2 0 1/2) et K (3/8 3/8 3/4)

Figure III .6: Densité d'états total TDOS et partielle PDOS (Spin up et Spin down) des composés (a) DyFe₂ , (b) HoFe₂ et (c) ErFe₂ SmFe₂ (d),HoCo₂ (e) obtenu par la GGA et GGA+U.....

Liste des Tableaux :

<u>Tableau II.1 :</u> Comparaison entre couts et capacités de stockage de l'hydrogène	51
<u>Tableau II. 2 :</u> Données cristallographiques de la structure type MgCu ₂	53
<u>Tableau II. 3 :</u> Données cristallographiques de la structure type MgZn ₂	55
<u>Tableau II.4 :</u> Données cristallographiques de la structure type MgNi ₂	55
<u>Tableau III .1 :</u> Les rayons muffin-tin et Les configurations électroniques de chaque élément utilise.....	71
<u>Tableau III.2 :</u> Les propriétés structurales de DyCo ₂ , HoFe ₂ , ErFe ₂ , SmFe ₂ et HoCo ₂ paramètre du réseau d'équilibre a ₀ , le module de compressibilité B , et sa dérivé B', et l'énergie de Formtion E _f	77
<u>Tableau III.3 :</u> La densité d'états à l'état de Fermi énergie N (EF) état/ Ry et le Coefficient de chaleur spécifique électronique nue γ (mJ / mole.K ²)	89
<u>Tableau III.4 :</u> Les moments magnétiques totaux et partiels calculés (μ B) du DyCo ₂ , HoFe ₂ , ErFe ₂ , SmFe ₂ et HoCo ₂	91
<u>Tableau III.5 :</u> Les constantes élastiques monocristallines calculées C _{ij} (en GPa) et polycristallines, module d'élasticité (module de cisaillement G (en GPa), module de Young E (en GPa), Coefficient de Poisson (ν) facteur de cisaillement anisotrope et rapport B / G pour DyFe ₂ , HoFe ₂ et ErFe ₂ , SmFe ₂ et HoCo ₂	95

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La science des matériaux est une science fondamentale qui a changé le mode de vie de l'homme au cours de l'histoire, et est considéré une science importante dans les pays industriels avancés, une connaissance renouvelée de la recherche et les études foisonnent de nouveaux matériaux caractéristiques distinctives, la science des matériaux c'est son aspect qui a mené à beaucoup de découvertes passionnantes, de nouveaux matériaux et des nouvelles applications. Pour cela, la physique décrit de façon à la fois quantitative et conceptuelle les composants fondamentaux de l'univers, les forces qui s'y exercent et leurs effets. Elle développe des théories en utilisant des outils mathématiques pour décrire et prévoir l'évolution du système. Ce dernier, n'accepte comme résultat que ce qui est mesurable et reproductible par expérience.

La physique des matériaux reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçue. Cette définition permet d'intégrer une variété très importante de composés ou de systèmes purement complexes, construits autour des métaux de transitions ou des terres rares, et on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature.

Ainsi, le développement des méthodes de simulation et l'amélioration de la puissance de calcul des ordinateurs ont permis l'étude d'une grande gamme de matériaux, parmi lesquels les composés intermétalliques [1-3] qui occupent actuellement une position privilégiée dans le domaine des sciences des matériaux à cause de leurs applications multiples. Par la diversité de combinaisons des éléments métalliques, les composés intermétalliques présentent des possibilités très variées en tant que matériaux structuraux alternatifs aux matériaux métalliques actuellement disponibles [4].

Le champ d'investigation le plus courant actuellement est l'application de ces phases pour le stockage de l'hydrogène [5,6]. Ainsi, ces intermétalliques présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables. Autre que le stockage de l'hydrogène. Les composés intermétalliques de type AB_2 avec la structure de phase de Lave présentent de très bonnes propriétés mécaniques [7]. Des recherches en cours visent l'utilisation des couches minces des phases de Laves dans les turbines des métaux des moteurs d'avion, les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine (couches de revêtement) afin d'améliorer leur résistance mécanique [8]. Le revêtement se fait sur des superalliages qui sont des matériaux métalliques destinés à des usages à haute température comme les zones chaudes des turbines à gaz ou des turboréacteurs. Ils permettent notamment des gains de rendement en offrant la possibilité à ces systèmes de fonctionner à des températures plus élevées, ainsi qu'en leur conférant une ductilité appréciable et une rigidité intrinsèque, dû à la polarité des liaisons chimiques existantes.

Les composés terres rares binaires $DyFe_2$, $ErFe_2$, $HoFe_2$, $SmFe_2$ et $HoCo_2$ dans la phase de Laves cubique présentent des propriétés physiques intéressantes en raison de la transition métamagnétique REX_2 attribuée d'une part à l'instabilité du moment de transition métallique [9-11], et à leur ordre interne robuste avec électrons f localisés d'éléments RE, d'autre part. Parmi les divers composés intermétalliques de terres rares (RE) avec métaux de transition (TM), les composés de phase Laves binaires REX_2 avec les éléments de Fer et de Cobalt ferromagnétique (FM) ont été particulièrement intéressants pour l'étude fondamentale qui inclut leurs propriétés magnétiques et électroniques et la température de Curie élevée, mais aussi pour leurs applications technologiques potentielles [12,13].

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été menées à ce jour pour étudier diverses caractéristiques des composés $REFe_2$ $DyFe_2$, $ErFe_2$, $HoFe_2$, $SmFe_2$ et $HoCo_2$. Jacek Cwik et ses collaborateurs [14] ont établi, par analyse par diffraction des rayons X, que la

structure cristalline des phases $\text{ErFe}_{2-x}\text{Al}_x$ Laves peut être illustrée de manière appropriée par le type C15 (groupe d'espace Fd-3 m) dans les échantillons de concentration de Al comprise $0,36 < x < 0,75$ et $1,4 < x < 2,0$. Dans un autre travail, M. J. Bentall et al. [15] ont étudié les propriétés structurales d'une série d'échantillons de super-réseau de phase de Laves de haute qualité comprenant du DyFe_2 développé par épitaxie par jet moléculaire. H. Pawar [16] a étudié les propriétés thermoélectriques des composés RENi_2 (RE = Dy, Ho, Er et Sm) par les calculs de premier principe utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation LSDA + U pour l'effet d'échange et de corrélation et en utilisant l'équation de transport Boltzmann. On cite encore, les structures électroniques des composés ferromagnétiques de phase de Laves RFe_2 (R = Y, Ce, Gd, Yb et Lu) ont été calculées par J. Yull [17] pour obtenir les composantes diagonale (σ_{xx}) et non diagonale (σ_{xy}) du tenseur de conductivité optique en utilisant la méthode FP-LAPW.

Notre objectif est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et élastiques de ces composés. Pour cela, nous avons employé une méthode de simulation quantique de premier principe (ab initio). Il s'agit de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, cette méthode a donné des bons résultats non seulement précises mais aussi plus rapide par rapport aux autres méthodes de calcul de premier principe.

Dans ce travail, nous nous concentrons principalement sur les caractéristiques structurales électroniques et magnétiques des composés de phases de Laves binaires de type MgCu_2 cubiques DyFe_2 , ErFe_2 , HoFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2 , en utilisant l'approximation GGA + U pour bien définir les caractéristiques physiques de ces matériaux.

Le travail que nous présentons dans cette thèse comprend trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous exposons un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) ainsi que le paramètre Hubbard (U) rajouté à ces approximations. Le principe de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).

Le deuxième chapitre est présente la synthèse bibliographique sur les intermétalliques en général et les intermétalliques polaires de types phases de Laves en particulier : leurs propriétés et performances, leurs structures cristallines ainsi que leurs applications.

Le troisième chapitre est réservé pour la présentation des résultats obtenus et les interprétations que nous pouvons faire. Plus particulièrement la présentation de l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des cinq composés DyFe_2 , ErFe_2 , HoFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2 .

Finalement nous terminons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et leur rapport significatif sur ce vaste thème de recherche, ce travail est proposé, dans le but de fournir aux expérimentateurs un outil de modélisation fiable qui pourra être des résultats expérimentaux qui seront faite dans le future, pour développer de nouveaux gisements de terres rares.

Références

- [1] Westbrook, J. H., Fleischer, R. L.: *Intermetallic Compounds*, John Wiley & Sons, Vol. 3: Progress. Chichester (2002)
- [2] Westbrook, J. H., Fleischer, R. L.: *Intermetallic Compounds — Principles and Practice*, John Wiley & Sons, Vol.2. Chichester (1995)
- [3] Sauthoff, G.: *Intermetallics*, Wiley-VCH, Weinheim (1995)
- [4] Sekkal, A., Etude ab initio des propriétés physiques et les effets de défaut dans les composés intermétalliques à base de terre rare, Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, (2014)
- [5] K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li et J. Koch, *J. Alloy. Comp.* 469(2009) 406.
- [6] X. Liu, K. Asano, N. Terashita et E. Akiba, *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009) 1472.
- [7] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podloucky, P. Rogl et M. Marsman, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 054440.
- [8] S. Milenkovic et M. Palm, *Intermetallics* 16 (2008) 1212.
- [9] M.I. Batashevich, H.A. Katori, T. Goto, H. Wada, T. Maeda, T. Mori, M. Shiga, *Physica B* 229 (1997) 315.
- [10] T. Goto, H.A. Katori, T. Sakakibara, H. Mitamura, K. Fukamichi, K. Murata, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6682.
- [11] T. Goto, K. Fukamichi, H. Yamada, *Physica B* 300 (2001) (2001) 67.
- [12] S. Khmelevskiy, P. Mohn, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 9453.
- [13] E. Gratz, A.S. Markosyan, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 385.
- [14] J. Cwik, Y. Koshkid'ko, A. Mikhailova, N. Kolchugina, K. Nenkov, A. Hackamer, M. Miller, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 123912.
- [15] M.J. Bentall, R.C. Ward, E.J. Grier, M.R. Wells, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 6493–6512.

[16] H. Pawar, M. Aynyas, S.P. Sanyal, *J. Magn. Magn. Mater.* 468 (2018) 123–131.

[17] J.Y. Rhee, *J. Korean Phys. Soc.* 44 (2004) 741–744.

Chapitre I

LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

I.1. Introduction:

La connaissance des différentes propriétés physiques et électroniques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient mathématiquement très difficile. De ce fait plusieurs approximations ont été faites pour résoudre cette équation. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1].

I.2.L'équation de Schrödinger:

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé de N noyaux et n électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Ou

\hat{H} : L'opérateur hamiltonien du cristal

E : L'énergie totale du système.

Ψ : Fonction d'onde décrivant l'état du système.

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (2)$$

Dans le quelles les termes $\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e}$ correspond respectivement aux termes suivants :

$$T_n = -\hbar^2/2 \sum_i \frac{\nabla^2 R_i}{M_n} : \text{énergies cinétiques des noyaux}$$

$$T_e = -\hbar^2/2 \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{M_e} : \text{énergie cinétique des électrons}$$

$$V_{n-n} = \frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$V_{n-e} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons}$$

$$V_{e-e} = \frac{-1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

Où

M_e : est la masse de l'électron.

M_n : est la masse du noyau.

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: est la distance entre l'électron i et l'électron j.

$|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$: est la distance entre le noyau i et le noyau j.

$Z_i Z_j$: Les nombres atomiques des noyaux i et j.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (1) est extrêmement difficile même pour les cas les plus simples. D'où on a recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

I.3 Approximations basées sur la fonction d'onde:

I.3. 1. L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique):

Selon Born et Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on peut négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante. Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons H_{tot} donné par :

$$H_{\text{tot}} = H_{\text{noyau}} + H_{\text{élec}} \quad (3)$$

Il faut résoudre alors l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien électronique total :

$$H_{\text{élec}} = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (4)$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (4) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système.

I. 3.2. Approximation de Hartree :

Cette approximation, également connue sous le nom de champ moyen, consiste à réduire le problème de N électrons en interaction à un problème de N électrons indépendants se déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree [3] la fonction d'onde à N corps $\Psi(r)$ est remplacée par le produit de fonctions d'onde à une particule $\psi_i(r_i)$:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (5)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\nabla_i^2 + V_i^H + V_i^{\text{ext}}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (6)$$

Où maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg

($\hbar = 2m = e^2 = 1$). Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H(\mathbf{r}) = \int \frac{n_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (7)$$

Obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_i^H(\mathbf{r}) = 4\pi n_i(\mathbf{r}) \quad (8)$$

et le potentiel ionique externe :

$$V_i^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_I|} \quad (9)$$

avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par :

$$n_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1, j \neq i}^{\text{occ}} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (10)$$

En principe, en calculant le potentiel de Hartree pour l'électron i sa densité ne devrait pas être incluse, comme il est explicitement écrit ($j \neq i$) dans la définition de $n_i(\mathbf{r})$. Dans la pratique, cette restriction rend les calculs très difficiles et la densité totale est utilisée à sa place. En faisant ainsi introduire une fausse interaction d'un électron avec lui-même. C'est, cependant, pas le seul inconvénient principal de l'approximation de Hartree.

Enfin, maintenant nous avons les moyens de résoudre le problème électronique. Cependant nous sommes confrontés à un ensemble couple d'équations, un pour les fonctions d'onde et la seconde pour le potentiel

de Hartree. La manière de procéder est d'employer une procédure auto-cohérente : commencer par une densité d'essai $n(r)$ et calculer le potentiel $V^H(r)$ en utilisant l'équation de Poisson, puis résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes et la densité électronique. La densité de sortie (output) est comparée à celle d'essai, s'ils diffèrent sensiblement alors le cycle est continué avec la densité de sortie utilisée comme entrée (input) pour l'équation de Poisson.

La déficience principale de l'approximation de Hartree est que les fonctions d'onde calculées dans cette approximation sont loin de représenter la réalité. Les électrons sont des fermions et par conséquent ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Le principe déclare que la fonction d'onde totale d'un système des fermions est antisymétrique sous la permutation de deux particules quelconques et la fonction d'onde de Hartree $\Psi(r)$ viole ce principe.

I. 3.3. Approximation de Hartree-Fock :

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [4] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie dû au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [4], la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

$$\Psi_{e(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \quad (11)$$

Où r et σ sont les variables de position et de spin de l'électron, respectivement. Le principe variationnel nous permet de calculer la fonction d'onde en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes à un électron. Ce sont les paramètres de la procédure variationnelle. Dans la pratique, les fonctions d'onde à une particule sont souvent écrites

comme développements en termes d'orbitales gaussiennes ou de type Slater et les paramètres variationnels sont les coefficients de ces développements. Nous sommes alors menés à résoudre encore une équation d'onde à un électron qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$[-\Delta_i + V_i^H(r) + V_i^{ext}(r) + V_i^x(r)]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (12)$$

Où $V_i^H(r)$ et $V_i^{ext}(r)$ sont les mêmes potentiels définis précédemment, et le nouveau terme $V_i^x(r)$ est l'opérateur d'échange de Fock défini par son action sur la fonction d'onde $\psi_i(r)$ comme suit :

$$V_i^x(r)\psi_i(r) = -\sum_j \delta_{\sigma_i\sigma_j} \psi_j(r) \int \frac{\psi_j(r')\psi_i(r)}{|r-r'|} dr' \quad (13)$$

Ce potentiel disparaît pour des électrons avec des spins antiparallèles. C'est un opérateur intégral non local qui rend l'équation de HF très difficile à résoudre. Le terme d'échange de Fock est dû à la nature que les électrons sont des fermions et est donc purement quantique. L'interaction électron-électron induit un terme additionnel, pas présent dans la théorie de HF, connu sous le nom de l'énergie de corrélation qui est la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie de Hartree-Fock. Les corrélations dans la théorie de HF sont calculées dans la pratique en utilisant la méthode de l'interaction de configuration (CI) [5], où une combinaison linéaire des déterminants de Slater correspondants aux états excités mixés. Les calculs deviennent cependant trop chers et peuvent être effectués seulement pour des systèmes réduits.

L'approximation de HF surestime les solutions quand la symétrie est brisée et surestime aussi le gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Elle peut également donner un isolant où des systèmes sont connus pour être métalliques. Elle vaut la peine de mentionner ici une approximation locale présentée par Slater [6] pour résoudre les équations de HF qui est un précédent important à l'approximation de densité locale discutée ci-dessous. Dans cette approximation le potentiel d'échange de Fock non local est remplacé par un potentiel local égal à celui d'un gaz homogène d'électron de densité $n(r)$:

$$V_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3n(r)}{2\pi} \right]^{1/2} \quad (14)$$

où α est changé pour améliorer les résultats obtenus, habituellement comparés à ceux obtenus par Hartree-Fock. Elle est devenue populaire parce que son implémentation est beaucoup plus facile que l'approximation de HF.

I.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 [7] et Fermi [8] en 1927, qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts

d'Hohenberg et Kohn en 1964 [1] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

La densité électronique d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde ψ est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(r) = \int |\psi(r, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 \dots dr_n \quad (15)$$

Où ρ est normée à n . La DFT repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1], initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à ρ .

I.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn:

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [1] (1964). Les deux théorèmes sont comme suit:

Théorème 01 : *L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donnée. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 comme suit :*

$$E(\rho) = \int v_{ext}(r)\rho(r)dr + F(\rho) \quad (16)$$

Théorème 02 : *L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho]$:*

$$E = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)] \quad (17)$$

Notons que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. En effet, ils ne s'appliquent que pour les densités qui peuvent être associées, par la relation (16), à des fonctions d'ondes qui sont elles-mêmes l'état fondamental non dégénéré d'un hamiltonien avec un potentiel externe $V_{ext}(r)$. Ce problème, limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn [1]. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

La fonctionnelle énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V^{ext}(r)\rho(r)dr \quad (18)$$

où :

$$F[\rho] = T[\rho] + V^{ee}[\rho] \quad (19)$$

est la fonctionnelle de la seule densité d'état fondamental. Le premier terme $T[\rho]$, étant l'énergie cinétique et le second terme $V^{ee}[\rho]$, la répulsion coulombienne. La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle et indépendante du potentiel externe. Par conséquent, si une bonne approximation peut être trouvée pour $F[\rho]$, elle devrait être valide pour tous les potentiels externes possibles.

En minimisant $E[\rho]$ avec la contrainte

$$\int \rho(r)dr = N \quad (20)$$

N étant le nombre total d'électrons, ce qui donne l'énergie totale et la densité n de l'état fondamental. Malheureusement la fonctionnelle $F[n]$ n'est pas connue.

Kohn et Sham [9] ont suggérés l'existence d'un système fictif des électrons sans interaction, qui a la même densité d'état fondamental que le système original en interaction.

Pour le système fictif la fonctionnelle $F[\rho]$ est alors :

$$F[\rho] = T_0[\rho] \quad (21)$$

et sa fonctionnelle énergie est :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V^{\text{eff}}(r)\rho(r)dr \quad (22)$$

I.4.2. Les équations de Kohn- Sham:

Kohn et Sham [9] ont suggérés l'existence d'un système fictif des électrons sans interaction, qui a la même densité d'état fondamental que le système original en interaction. Pour le système fictif la fonctionnelle $F[\rho]$ est alors :

$$F[\rho] = T_0[\rho] \quad (23)$$

et sa fonctionnelle énergie est :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V^{\text{eff}}(r)\rho(r)dr \quad (24)$$

Pour le système original en interaction (Eq. 19) la fonctionnelle $F[\rho]$ est écrite comme somme de l'énergie cinétique du système sans interaction et des termes additionnels dûs aux interactions électron-électron :

$$F[\rho] = T_0[\rho] + \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (25)$$

Ceci définit la fonctionnelle échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$ qui contient les interactions entre électrons non incluses dans le premier terme. Le deuxième terme du coté droit est le terme classique de Hartree V^H . La fonctionnelle énergie du système en interaction est maintenant :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V^{ext}(r)\rho(r) dr$$

$$T_0[\rho] + \int \rho(r)[V^{ext}(r) + V^H(r)]dr + E_{xc}[\rho] \quad (26)$$

En minimisant l'énergie totale par rapport à la densité, comme il est indiqué dans le deuxième théorème donne :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} + V^{ext}(r) + V^H(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (27)$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange qui assure que le nombre d'électrons est N .

L'application du principe variationnel au système sans interaction rapporte :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho(r)} + V^{eff}(r) = \mu \quad (28)$$

En comparant les deux dernières équations, nous voyons que les deux systèmes sont identiques si nous avons :

$$V^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V^{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (29)$$

où le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est défini par :

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (30)$$

Il suit alors, par la résolution des équations de Kohn et Sham (KS) à une particule

$$H_{\text{KS}}\Psi_i(\mathbf{r}) = [-\Delta_i + V_i^{\text{eff}}(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (31)$$

du système fictif, on peut déterminer la densité à une particule du système en interaction :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (32)$$

C'est une simplification significative du problème de plusieurs électrons. Les équations de Kohn et Sham sont semblables à celles de Hartree que nous savons résoudre d'une façon auto cohérente (self-consistante). Cependant, le principe des valeurs propres ϵ_i et les vecteurs propres Ψ_i ne devraient pas être considérés comme des excitations élémentaires et les fonctions d'onde à un électron du système réel. Ils correspondent au système auxiliaire et devraient donc être considérés comme des constructions mathématiques qui nous aident à résoudre le problème original. Cependant, les niveaux d'énergie de KS et ceux obtenus par

des travaux expérimentaux sont souvent en bon accord pour des métaux et pour des systèmes où les corrélations sont petites ou modérées.

Dans le formalisme de Kohn et Sham, l'énergie totale $E[\rho]$ de l'état fondamental du système électronique est donnée par :

$$E = \sum_i^{\text{occ}} \epsilon_i - \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{xc}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (33)$$

Où les trois derniers termes sont des corrections pour le double compte dans la somme des valeurs propres. En traitant les énergies cinétiques et électrostatiques exactes on espère que la partie d'échange et de corrélation est seulement une petite contribution et son traitement approximatif plus tard devrait être un problème mineur. Tandis que c'est le cas dans beaucoup de systèmes, il y a d'autres, qui sont corrélés où il n'est plus possible d'ignorer les erreurs faites par l'approximation de l'échange et de corrélation.

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitent la taille de systèmes étudiés.

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

I.5. La Fonctionnelle d'Echange-Corrélation :

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitent la taille de systèmes étudiés.

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories:

a) L'effet d'Echange :

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Ψ .

b) La Correction de Self-Interaction :

La corrélation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-R|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

I.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*), il est supposé que la densité électronique peut être traitée *localement* sous la forme d'un gaz d'électrons *uniforme*. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r .
- La densité $\rho(r)$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de r .

Cette approximation consiste donc à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

L'énergie d'échange-corrélation (*LDA*) peut être écrite sous la forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (34)$$

dans laquelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) E_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta\rho(r)} \quad (35)$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la *LDA* doit être alors étendue à l'*Approximation de la Densité Locale de*

Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) E_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (36)$$

La *LDA* suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc} = [\rho(r)]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (37)$$

où $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, en par la formule de *Dirac-Fermi* et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = \frac{-0.4581}{r_s} \quad (38)$$

avec $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$.

Le terme de corrélation a été estimé en premier par *Wigner* par :

$$\varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)] = \frac{-0.44}{r_s + 7.8} \quad (39)$$

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par *Ceperly et Alder* [10], et a été donnée par *Perdew et Zunger* [11] par :

$$\varepsilon_c[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} r_s > 1 \quad (40)$$

$$\varepsilon_c^{\text{LDA}}[\rho(r)] = -0.048 + 0.031\ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s\ln r_s r_s > 1 \quad (41)$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [9], Hedin et Lundqvist [11] et Perdew et Wang [12].

I.5.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

C'est une amélioration de la *LDA* dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(r)|$. Ainsi la fonctionnelle rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans ce cas, la contribution de $E_{xc}[\rho(r)]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]d^3r \quad (42)$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type *GGA* permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la *LDA* en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la *DFT* par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la *GGA* dont celles de *Perdew et Wang* (1991) [13], *Perdew et Wang* (1992) [14] et *Perdew, Burke, et Ernzerhof* (1996) [15] et la version récente de *Wu and Cohen* (2006) [16].

Cette *méta-GGA* défini par Tao et al. [17] a donnée une bonne description de tels systèmes, elle représente un pas important vers une fonctionnelle de la densité très générale et exacte.

I.5. 3. Les approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction de Hubbard (LDA+U et GGA+U)

Pour les systèmes à orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective intra-site entre électrons localisés, représentée par U, terme d'Hubbard, est forte devant la largeur de bande. La méthode *LDA* est alors insuffisante et les corrélations intraatomiques doivent être prises en compte. Les isolants de Mott Hubbard tels que les composés de métaux de transition de la fin de la série 3d, de terres rares, ou d'actinides sont en effet obtenus métalliques en *LDA*.

Cette description erronée des systèmes à forte corrélation vient du fait que dans la méthode *LDA*, la densité de charge est définie par une occupation moyennée sur toutes les orbitales de même nombre quantique orbital l . Le potentiel effectif mono électronique qui est une fonctionnelle de la densité de charge, est donc identique pour toutes les orbitales ayant la même valeur de l . Ceci viole la deuxième règle de Hund associée à la polarisation orbitale et responsable des moments locaux.

Les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d ont été introduites selon l'approche désignée sous le nom de méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien de Hubbard, *HHubbard* [18-21]. Ainsi, nous avons utilisé une version de DFT+U simple, proposée par Dudarev et al. [20], basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{\text{Hubbard}} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} \quad (43)$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier. U est le paramètre de Hubbard moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier, $U = (f^{n+1}) + (f^{n-1}) - 2(f^n)$. J représente l'énergie d'échange écrantée. U dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage, J est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres U et J caractérisent la répulsion coulombienne intrasite.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al. [20-21] est obtenue :

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m\sigma}^2) \quad (44)$$

Dans cette approche U et J n'interviennent pas séparément mais par leur différence ($U_{\text{eff}} = U - J$).

I.5. 4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Plusieurs méthodes de calcul de structure électronique existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de *Kohn et Sham* de façon autocohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales monoélectroniques de Kohn et Sham.

La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudopotentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées sont LMTO, FP-LAPW et PW/PP. Le premier sigle signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées (Linear Muffin-tin Type Orbital), le second indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves), et le dernier sigle signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudopotentiels sont utilisés (Plane Waves / PseudoPotential). Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de *Kohn et Sham* sont de la forme :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (45)$$

Où les $\phi_j(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la (*Figure 1.1*). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (46)$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (1.2.10b).

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

$$\rho^{i+1} = (1 - \alpha)\rho^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (47)$$

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

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 (méthodes linéarisées) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

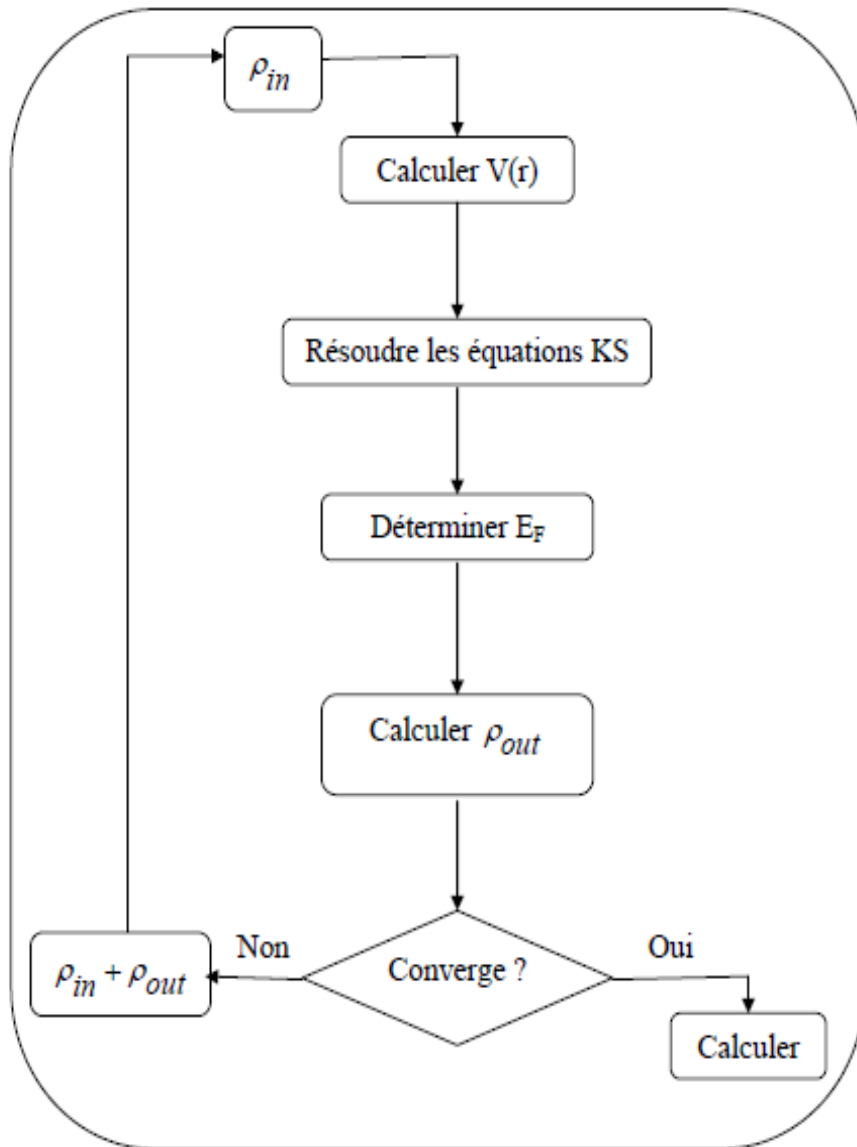


Figure I.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.6. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW)

I.6-1 Introduction

Les méthodes ab-initio utilisées pour résoudre les équations mono-électronique en jeu dans le cas d'un solide utilisent des approches qui peuvent être différents. Ces méthodes de calculs peuvent être classées en deux catégories : soit en développe les fonctions d'onde sur une base fixe de fonctions choisie a priori (méthode des orbitales atomiques type Slater ou gaussiennes des ondes planes,.....) soit sur une base de fonctions dépendantes du potentiel et de l'énergie (méthode de la fonction de green de Korringa, Khon et Rostoker KKR [22] et la méthode cellulaire du type APW [23] ondes plane augmentées. Cette dernière méthode (APW) qui est développée a d'autres méthodes de linéarisation LAPW [24] et [25] LMTO.

Dans ce chapitre nous rappelons les bases de la méthode APW et nous indiquerons les difficultés qui ont conduit au développement des dérivées LAPW, LAPW+LO, APW+lo qui sont respectivement les méthodes : linearisedaugmented plane wave, linearisedaugmented plane wave plus Local Orbitals et augmented plane wave plus local orbital. En fin nous avons fait une petite présentation sur le code du calcul utilisée dans cette étude Wien2K.

I.6-2. La méthode lapw

La méthode LAPW (Linearized Augmented plane wave) développée par Andersen [24] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins . Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented plane wave (APW)) élaborée par Slater [26-27].

Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions une base de fonctions d'onde optimale est choisie.

I.6-2. 1. La méthode APW

La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin est donc de diviser l'espace en deux régions (*Figure 1.2*): une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales; une seconde région (II), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes. Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour l'énergie de la bande considérée. Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de *Kohn et Sham*.

Soit :

$$\Phi_{\mathbf{k}}^{\mathbf{K}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \text{ (i. e. } r \in \text{II)} \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(\mathbf{r}, E) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{pour } r > R_{\alpha} \text{ (i. e. } r \in \text{I)} \end{cases} \quad (1.5.1.1)$$

Où Ω , $u_l^\alpha(r, E)$, $Y_{lm}(r)$, A_{lm}^α , et R_α représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmonique sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ».

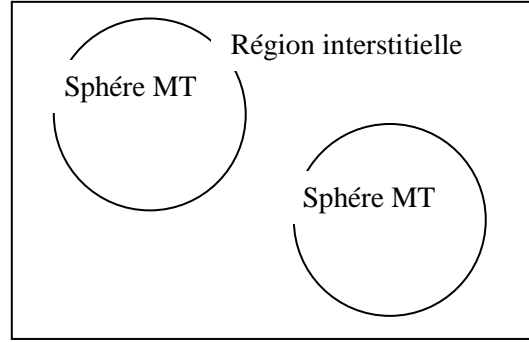


Figure I.2 : Partition de l'espace selon la méthode APW :

La fonction $u_l^\alpha(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} ru_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (1.5.1.2)$$

Dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation. E_l

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [24]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2ru_2}{dr^2} \quad (1.5.1.3)$$

dans laquelle u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

- les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\phi_K^k(E)$, une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm}^α en fonction des C_k à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_1^\alpha(R_\alpha)} \sum_k C_{kl} (|k+K| R_\alpha) Y_{lm}(k+K) \quad (1.5.1.4)$$

De ce fait, les coefficients A_{lm}^α sont complètement déterminés par les coefficients C_K et les paramètres E_l qui constituent les coefficients vibrationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées par K , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères «Muffin-Tin» et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Parmi les problèmes qui rencontrent la méthode APW en citera :

- Le manque de la liberté variationnelle due à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

- Dans l'équation (1.4.4) la relation du coefficient d'adaptation A_{lm}^α , $u_l(R)$ apparaît dans le dénominateur, et on peut trouver des valeurs du paramètre d'énergie E_l pour lequel u_l disparaît sur la limite de la sphère. Par suite les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. D'autre part, quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des difficultés numériques : C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

En 1975, Andersen [26] a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW, en fournissant une méthode de structure de bande flexible et exacte : C'est la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW).

I.6-2. 2. La méthode LAPW :

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(r)$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$, par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_{l(r)}Y_{lm}(r)$, doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = r u_l(r) \quad (1.5.2.1)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \acute{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW:

$$\Phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \text{ (i. e. } r \in \text{II)} \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \acute{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \text{ (i. e. } r \in \text{I)} \end{cases} \quad (1.5.2.2)$$

où B_{lm}^{α} sont les coefficients correspondant à la fonction \acute{u}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^{α} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de u_l et \acute{u}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

Pour un calcul de surface, utilisant une géométrie de « slab » (*i.e.* film mince) unique, trois régions sont nécessaires : des sphères autour des atomes, une région interstitielle entre ces sphères, et des régions de vide des deux côtés du « slab ». Les fonctions d'onde dans ces régions sont :

- des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques;
- des ondes planes pour la région interstitielle ;
- des fonctions qui dépendent de la distance normale vis-à-vis de la surface (direction z), modulées avec des ondes planes parallèles à la surface.

Aux limites, les fonctions de base s'adaptent aux modifications de telle façon que les valeurs et les dérivées normales à travers toutes les limites soient continues. Les fonctions radiales et les fonctions dépendant de z sont recalculées dans chaque cycle de l'itération SCF. En d'autres termes, les fonctions de base s'adaptent au changement pendant la procédure SCF.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par K_{max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{\alpha}^{min} \cdot K_{max}$ dans lequel R_{α}^{min} représente le plus petit rayon de MT.

L'efficacité du calcul réalisé à partir de la base LAPW dépend, comme pour de nombreuses autres méthodes de calcul de structure de bandes électroniques, du nombre de fonctions de base utilisées. Dans cette méthode, le nombre de fonctions de base est déterminé par la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. Pour un matériau d'empilement compact typique, avec des tailles relativement similaires des sphères atomiques, environ 50 fonctions de base par atome sont nécessaires.

Tant que les sphères possèdent un comportement similaire (comme dans le cas d'un métal considéré en volume), la nature non-locale de la base d'ondes planes est capable de fournir suffisamment de flexibilité variationnelle à travers le système. Si certaines sphères atomiques requièrent une liberté variationnelle supplémentaire (e.g. : dans le cas d'une molécule adsorbée sur une surface de métal caractérisée par des distances interatomiques courtes), le nombre de fonctions de base employées dans le système global doit être augmenté puisque les ondes planes ne peuvent pas être ciblées sur des atomes spécifiques. Ce problème peut s'amplifier lorsque le système considéré est caractérisé par certaines distances interatomiques élevées tandis que d'autres distances de liaison appartenant à des régions différentes du système sont courtes, comme cela peut être le cas notamment dans l'étude des réactions chimiques sur une surface. Dans de tels systèmes, l'utilisation de jeux de bases locales (e.g. de

type orbitales gaussiennes) semble plus appropriée. Par ailleurs, la méthode LAPW n'est pas adaptée au traitement des états de semicœur. En effet, la méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semicœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+LO, établie par Singh [28] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

I.6-3. La méthode LAPW+LO :

La linéarisation de l'équation séculaire introduit le problème suivant : pour une valeur donnée de l , seuls les états d'un nombre quantique principal peuvent être décrits. Cela peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valence de faible énergie (*i.e.* états de semi-cœur). On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique MT dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère MT, en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager de traiter les états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Cette difficulté a été soulignée dans le cadre du calcul de gradients de champs électriques au niveau des positions du cuivre dans les supraconducteurs [29]. Une première façon de remédier à cette déficience de la

méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres. une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO(51), correspond à l'une des troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonction dont orbitales locales notées « LO » :

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \left(A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r, E_I) + B_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r, E_I) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^{\alpha}(r, E_{LO}) \right) Y_{lm}(\hat{r}) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (1.5.3.1)$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble de bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome α donné. Le « ' » indique que tout les atomes de la cellule unitaire sont considérés et non plus les atomes inéquivalents. Au delà du traitement des états semi cœur, ces orbitales locale peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine de succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

I.6-4. La méthode APW+lo :

Le problème rencontre dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [30] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement

supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

- des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l^α :

$$\Phi_K^k(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_k C_K e^{i(k+K).r} & r > R_\alpha \text{ (i.e. } r \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \text{ (i.e. } r \in I) \end{cases} \quad (1.5.4.1)$$

- des orbitales locales

$$\phi_{\alpha, L\dot{O}(r)}^{lm} = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \text{ } r \in II \\ \left(A_{lm}^{\alpha, lo} u_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{u}_l^\alpha(r, E_l) \right) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \text{ } r \in I \end{cases} \quad (1.5.4.2)$$

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

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_\alpha^{min} \cdot K_{max}$ d'une valeur environ égale à un. Cela correspond

a une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement a la méthode LAPW+LO.

References

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, ann. Phys .87. 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [5] C. F. Bender and E. R. Davidson, Phys. Rev. 183, 1969, p 23.
- [6] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 1951, p 385.
- [7] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Sos. 23, 542 (1927).
- [8] E.Z. Fermi, Phys. 48,73 (1928).
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, (A), 1965, p 1133.
- [10] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. B 23, 5048 (1980).
- [11] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [12] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [13] J. P. Perdew in ‘Electronic Structure of Solids’, Academie Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [14] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 43, 6671 (1992).
- [15] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [16] Z. Wu and R. E Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006)
- [17] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. 91, 146 401 (2003).
- [18] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, “Band theory and Mott insulators : Hubbard U instead of Stoner I”, Phys. Rev. B. 44 (3) (1991), 943-954.
- [19] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”, Phys. Rev. B 52 (1995), 5467-5470.

- [20] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study”, Phys. Rev. B (57) (1998), 1505-1509.
- [21] S.L. Dudarev, A.I. Liechtenstein, M.R. Castell, G.A.D. Briggs, A.P. Sutton, “Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images”, Phys. Rev. B 56 (1997), 4900-4908.
- [22] W. Khon, N. Rostiker, phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [23] J. C. Slater, phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [24] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [25] D.D. koelling, G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [26] J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 2 Chap. 8 (1965).
- [27] J.C. Slater, Adv. Quantum Chem 1, 35 (1964).
- [28] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [29] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [30] E. Sjöstedt, L. Nordström et D.J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).

Chapitre II

Généralités sur les intermétalliques

II.1 Présentation des terres rares.

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (noté de façon générique Ln par la suite) constitué de 17 éléments chimiques métalliques repris dans le tableau périodique de Mendeleïev (Figure II.1). Elles rassemblent 15 lanthanides¹ (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium) auxquels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique [1].

1		atomic number										2						
Symbol		Symbol										Symbol						
standard atomic weight		standard atomic weight										standard atomic weight						
1 H 1.007 - 1.009											2 He 4.003							
3 Li 6.938 - 6.967	4 Be 9.012											5 B 10.80 - 10.83	6 C 12.00 - 12.02	7 N 14.00 - 14.01	8 O 15.99 - 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.08 - 28.09	15 P 30.97	16 S 32.05 - 32.06	17 Cl 35.44 - 35.46	18 Ar 39.95	
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38(2)	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.96(2)	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94(2)	43 Tc	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.8	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.2	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 - 71 Lanthanoids	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.3 - 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 208.0	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 - 103 actinoids	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn							
Lanthanoids		57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 145.0	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.1	71 Lu 175.0		
Actinoids		89 Ac	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Figure II.1 : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev.

Les éléments terres rares (ETR) sont souvent subdivisés en deux sous-groupes selon leur masse atomique : d'un côté les terres rares légères, aussi appelées terres cériques, qui comprennent les éléments allant du lanthane à l'euporium, et de l'autre les terres rares lourdes, dites aussi terres yttriques, qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium au lutétium, ainsi que l'yttrium. [2] Le scandium n'est, quant à lui, généralement inclus dans

aucune de ces deux catégories. Cette distinction est importante notamment car chaque catégorie possède des niveaux d'utilisation et de demande différents. Les terres rares légères sont ainsi plus abondantes que les terres rares lourdes. Qui plus est, les gisements d'ETR sont généralement soit riches en terres rares légères, soit en terres rares lourdes, d'où l'intérêt de connaître le groupe auquel elles appartiennent. [3]

Notons toutefois que cette classification est discutable. En effet, il n'existe pas de définition claire qui fasse consensus quant aux éléments qui appartiennent à l'une ou l'autre catégorie.

Il est donc nécessaire d'utiliser ces données avec précaution.

L'appellation « terres rares » provient de l'époque de leur découverte en 1787 : « terres » car c'était le terme utilisé pour désigner les oxydes réfractaires au feu, et « rares » parce qu'elles étaient présentes en petites quantités, laissant supposer – à tort – qu'il devait donc y en avoir peu dans le reste du monde. [4] Ainsi, bien que leur nom suggère le contraire, les terres rares sont pourtant assez abondantes dans l'écorce terrestre. Le cérium est ainsi l'élément le plus répandu du groupe. [5] Il est présent en quantité équivalente au cuivre et est même 4 fois plus abondant que le plomb. [4] D'autres, par contre, sont moins répandues. C'est le cas du thulium et du lutétium, les deux terres rares les moins nombreuses, qui ont toutefois des concentrations 200 fois supérieures à l'or. [4] La concentration des ETR varie fortement d'un élément à l'autre et constitue généralement moins de 1% de la roche hôte. [6] C'est là que réside la difficulté : alors que certains ETR sont très répandus, la plupart d'entre eux ne sont pas trouvés en concentration suffisante pour être économiquement exploitables.[7] plus, il existe environ 200 types de roches différentes qui contiennent des terres rares. [6-7] Or, on ne sait les extraire qu'à partir de 3 ou 4 d'entre elles. [6] Il est donc assez compliqué de mettre un nouveau gisement en production, ce qui amplifie leur « rareté ». Les ETR cumulent aussi d'autres défauts qui les rendent si difficiles à exploiter. Ainsi, la plupart des minerais de terres rares sont liés à des éléments radioactifs, comme l'uranium ou le thorium. [6] On ne les trouve

donc jamais à l'état pur, ils ne sont pas facilement séparables et les processus d'extraction, de séparation et de raffinement sont extrêmement longs et polluants. [8]

II.2 Généralités sur les composés intermétalliques :

Les composés intermétalliques auxquels nous nous intéressons sont obtenus en combinant les deux types d'éléments A et B qui peuvent former des hydrures de stabilité intermédiaire à pression et à température ambiante. Les caractéristiques des composés intermétalliques AB_n vont dépendre de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stœchiométrie du composé. L'indice n peut varier entre $n=1$ et $n=5$. Nous pouvons citer quelques classes des composés intermétalliques qui sont: les composés de type AB, AB_3 , AB_2 , AB_5 , A_2B , et les composés de type ABC.

Ces matériaux sont prometteurs et peuvent être utilisés dans différents domaines. Nous pouvons citer quelques exemples, une des classe de ces intermétalliques sont destinés aux applications à haute températures, grâce à leur propriétés mécaniques et à la résistance à la corrosion et à l'oxydation qui les caractérisent. Par ailleurs, des travaux entrepris dernièrement ont révélé des propriétés supraconductrices de ces composés. Nous ne pouvons pas passer sans citer ici un autre domaine d'application inédit, et d'actualité qu'est le stockage de l'hydrogène. D'autre part, des alliages à base de Magnésium ont été développés pour répondre à certains critères de légèreté dans le domaine de l'automobile, et aussi pour des applications de revêtements [9].

II.2.1 Les composés de type AB :

Les composés de formule AB cristallisent dans des structures de type CsCl cubique ou CrB orthorhombique dont le groupe d'espace est $Pm3m$ ou $Cmcm$ successivement. Ces intermétalliques sont appliqués dans le domaine du stockage de l'hydrogène car ils forment généralement des hydrures stables à température ambiante. Ils possèdent une capacité en

réaction solide-gaz comprise entre 2 et 3 H/u.f. Le premier composé de type AB, étudié pour ses propriétés d'absorption de l'hydrogène a été ZrNi [10]. Par ailleurs, le composé TiNi est sollicité dans la composition des premiers accumulateurs électrochimiques utilisant des hydrures métalliques [11]. Le TiNi est moins sensible à la corrosion que TiFe et permet de faire diffuser l'hydrogène plus rapidement au sein de l'alliage. Ce composé a connu un regain d'intérêt au milieu des années 90 en raison de ces propriétés exceptionnelles d'alliage.

II.2.2 Les composés de types AB₅ :

Les composés de type AB₅ dits phases de Haucke cristallisent dans la structure hexagonale de type CaCu₅ dont le groupe d'espace est P6/mmm. Le composé LaNi₅ est l'exemple type des intermétalliques de type CaCu₅. Les composés intermétalliques binaires et ternaires de type AB₅, cristallisent dans 34 différents types structuraux, mais la plupart des composés de stœchiométrie AB₅ optent principalement pour deux types de structures : une structure hexagonale de type CaCu₅ et une structure cubique de type AuBe₅.

Ces composés présentent un excellent comportement en milieu potassique (utilisation en électrochimie) et des capacités très proches de ce que laissent prévoir les caractéristiques mesurées en réaction solide-gaz. Le principal problème qu'a posé ce type de matériau a été sa médiocre cyclabilité (50 cycles à 80% de capacité pour LaNi₅).

II.2.3 Les composés de type AB₃ :

Ces composés cristallisent dans une structure rhomboédrique de type PuNi₃, structure qui contient un empilement de structure de type CaCu₅ et MgZn₂ dont les groupes d'espaces sont P6/mmm et P63/mmc successivement. Ces dernières années, de nombreuses études ont montré un réel intérêt pour le stockage de l'hydrogène dans les composés de type AB₃ [12].

Les composés AB₃ synthétisés jusqu'à présent ont montré des propriétés d'absorption/désorption d'hydrogène importantes grâce au fait qu'ils contiennent une

partie des unités AB_2 . On peut supposer que ce type de composés, peut devenir plus intéressant pour le stockage d'hydrogène que ceux de type AB_5 . Les principales études actuelles consistent à substituer l'élément A par du Mg ou du Ca.

II.2.4 Composés de type ABC :

Les composés de type ABC cristallisent dans une structure orthorhombique de type $TiNiSi$ dont le groupe d'espace est $Pnma$. L'hydruration de ces composés a une grande influence sur la structure cristalline et sur les propriétés magnétiques.

Les propriétés physiques des intermétalliques $CeTX$ (T = élément de transition, X = élément $np1$ ou $np2$ avec $np1$: les éléments qui se trouvent dans le groupe IIIA et $np2$: les éléments qui se trouvent dans le groupe IVA) dépendent de la force d'hybridation entre les électrons $4f$ du cérium et ceux de la bande de conduction.

L'insertion d'hydrogène dans ces composés modifie à la fois le volume molaire et la densité d'états au niveau de Fermi, et donc la force d'hybridation [13].

II.2.5 Composés de type A_2B [14] :

Les composés avec la formule générale A_2B , cristallisant dans la structure de type $PbFCl$, ont été étudiés de manière exemplaire par des méthodes expérimentales et théoriques afin de démontrer la complexité de la liaison chimique dans ces phases intermétalliques.

La structure $PbFCl$ est adoptée par environ 540 composés connus. Parmi les composés intermétalliques appartenant à la famille A_2B , le système magnésium nickel présente des propriétés d'absorption réversible de l'hydrogène intéressantes. Reily et al. ont étudié des propriétés d'hydrogénation de Mg_2Ni à la fin des années 60. Ce composé réagit avec l'hydrogène pour former Mg_2NiH_4 . Cependant, l'hydrure formé est très stable avec une pression de plateau d'environ 2 bar à 548 K et la cinétique de réaction est lente pour des températures inférieure à 440K. La capacité électrochimique de Mg_2Ni est très faible à la température ambiante (8 mAh/g). Sous forme nanocristalline les propriétés électrochimiques

de Mg_2Ni sont plus intéressantes et la capacité déchargée atteint 270mAh/g. Ces composés ont une courte durée de vie à cause de la corrosion du magnésium qui dans la potasse forme $Mg(OH)_2$. Le revêtement chimique ou électrochimique des particules Ni-P ou Ni permet d'améliorer la tenue en cyclage de ce composé.

Le travail que nous allons entreprendre, va porter sur une des classe des composés intermétalliques que nous avons cité au part avant, en l'occurrence les composés AB_2 communément appelés phases de Laves. Pour cette raison, nous allons étudier en détails la classe AB_2 .

II.2.6 Les composés de types AB_2 :

II.2.6.1 Définition :

Ces composés ont été découverts par James Friauf en 1927 [15]. Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30. Leur appellation dérive donc des noms de ces deux chercheurs : « les phases de Friauf-Laves » ou généralement « les phases de Laves ». Ces phases sont caractérisées par un mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distingue des intermétalliques métalliques conventionnels. Elles représentent des structures compactes ordonnées avec comme formule chimique AB_2 pour les composés stoechiométriques et un rapport idéal des rayons $r_A/r_T = (3/2)^{1/2}$. Ces phases forment alors une structure périodique cristalline à différencier des structures des éléments constitutifs. Ces composés cristallisent dans trois structures possibles définies comme suit dans la désignation Strukturbericht :

Plus de 1400 intermétalliques de composition AB_2 adoptent une de ces trois structures rendant ainsi les phases de Laves la famille la plus abondante des composés intermétalliques binaires. Où la structure C36 est minoritaire par rapport aux structures C14 et C15.

Leur étude montre un double intérêt du point de vue structural : (i) la transformation de la structure C15 en C14 par empilement de réseaux atomiques bidimensionnels, et (ii) la présence du composant B, dans le cas C14, dans deux positions cristallographiques distinctes. Compte tenu de ce dernier point, il devient important de comprendre par le biais des calculs ab initio le comportement des structures électronique et magnétique des sous-réseaux B de C14, lorsqu'il est question d'un métal de transition comme le fer par exemple. Néanmoins, l'élément A peut être parfois responsable du magnétisme de ces intermétalliques : c'est le cas des composés TRFe₂ (TR = terre rare).

II.2.6.2. Famille des phases de Laves :

Les composés intermétalliques auxquels nous nous intéressons sont obtenus en combinant deux types d'éléments A et B qui peuvent former des hydrures de stabilité intermédiaire à pression et à température ambiante. Les caractéristiques de ces composés intermétalliques AB_n (l'indice n peut varier entre n=2 et n=5) vont dépendre de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stoechiométrie du composé.

Ces matériaux sont prometteurs et peuvent être utilisés dans différents domaines, à savoir les constructions mécaniques, les revêtements thermiques ou encore le stockage de l'hydrogène.

A hautes températures, une des classes de ces intermétalliques présente une grande teneur mécanique, une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation, et voit principalement son application dans les turbines des métaux des moteurs d'avion, les turbines à gaz, ou les turbines de l'industrie marine et ce afin d'améliorer leurs propriétés [16].

Nous ne pouvons pas passer sans citer l'autre domaine d'application qui reste inédit, et d'actualité, qu'est le stockage de l'hydrogène, qui actuellement présente des limites sur la capacité de stockage de ce dernier.

Objectifs	2010	2015
Capacité massique (% massique)	6	9
Capacité volumique (g/L)	45	81
Cout du système de stockage (\$/kg H ₂)	133	67
Temps de charge (min/5kg H ₂)	3	2,5
Temps de décharge (g/s/kW)	0,02	0,02
Température de fonctionnement (°C)	-30/+50	-40/+60
Nombre de cycle de vie	1000	1500

Tableau 1 : Comparaison entre couts et capacités de stockage de l'hydrogène.

D'autre part, une solution palliative pourrait être envisagée en étudiant le stockage de l'hydrogène dans les superalliages à base de nickel, qui ont été développés pour répondre à certains critères de duretés et légèretés combinés au stockage de l'hydrogène.

Les composés de type AB₂ sont aussi appelés phases de Laves [17-18], l'élément A peut être une terre rare (Er, Ho, Dy...) ou un élément de transition formant un hydrure stable, comme Zr ou Ti, l'élément B est un élément de transition comme V, Cr, Mn, Fe, Co ou Ni.

Les composés de formules chimiques AB₂ cristallisent dans des structures compactes ordonnées avec un rapport idéal des rayons atomiques $r_A / r_B \approx (3/2)^{1/2}$. Ces phases forment alors un arrangement périodique cristallin à différencier des structures des éléments constitutifs. Ces composés sont classés uniquement sur la base de leurs géométries. Et cristallisent dans trois structures possibles définies comme suit dans la désignation de Strukturbericht : cubique C15, hexagonale C14, et double- hexagonale C36 [19-22].

Les deux dernières sont des formes uniques de l'arrangement hexagonal, mais partagent la même structure de base. En général, les atomes B sont ordonnés sous forme de tétraèdres autour des atomes A.

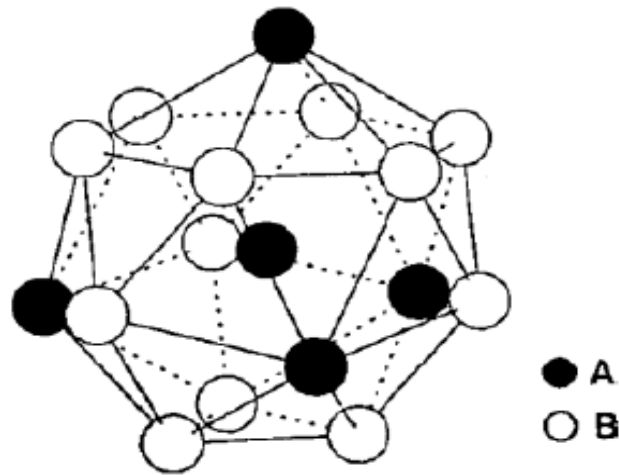


Figure II.2: Environnement de l'atome A dans les phases de Laves [23]

Pour la structure cubique, Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets. Les atomes A occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres, formant entre eux un réseau de type diamant.

Ces phases forment une très grande famille de composés pures. De nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont aussi envisagées.

II. 3.2.1. Structure cubique C15 du type $MgCu_2$:

La structure type C15 est de groupe spatial cubique à face centrées (C.F.C). Il y a 8 motifs AB_2 par maille.

Les atomes A occupent les sommets et les centres des faces de la maille formant ainsi un réseau de type diamant. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, joints entre eux par les sommets (Figure 3)

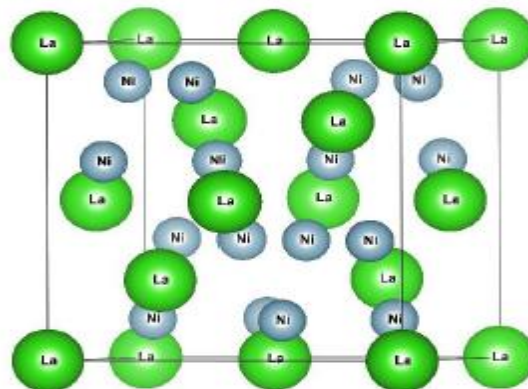


Figure II.3 : Structure type $MgCu_2$ (C15) [24]

Les positions atomiques sont données dans le tableau 2 en description Centro symétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée de 1/8, 1/8, 1/8 par rapport à la figure II.3).

Structure type : MgCu ₂ (C15)				
Paramètre de la maille : a=b=c= 6.990 Å				
Groupe d'espace : Fd-3m				
Atome	Sites	X	Y	Z
A	8a	1/8	1/8	1/8
B	16d	1/2	1/2	1/2

Tableau 2 : Données cristallographiques de la structure type MgCu₂

II. 3.2.2. Structure hexagonale C14 de type MgZn₂ :

La structure type C14 forme un réseau hexagonal possédant 4 motifs par maille. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres. Ces derniers sont alternativement joints par les bases et par les sommets (Figure 4). Les positions atomiques idéales correspondant à cette structure sont consignées dans le tableau 3.

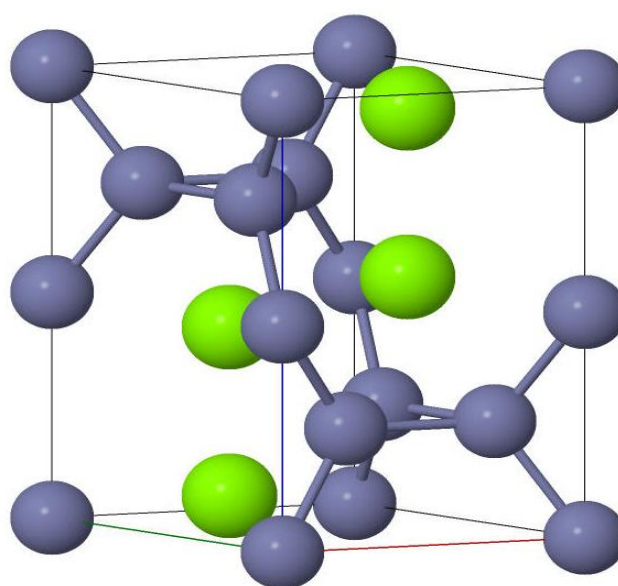


Figure II.4 : Structure type MgZn₂ (C14) [25]

Structure type : MgZn ₂ (C14)				
Paramètre de la maille : a=b= 5.2 Å, c= 8.6 Å				
Groupe d'espace : P63/mmc				
Atome	Sites	X	Y	Z
A	4f	1/3	2/3	1/6
B1	2a	0	0	0
B2	6 h	-1/6	2/3	1/4

Tableau 3 : Données cristallographiques de la structure type MgZn₂

II. 3.2.3. Structure hexagonale C36 de type MgNi₂ :

Cette structure est une combinaison des deux précédentes. Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon l'axe c par rapport à la structure C14. On retrouve les chaînes des tétraèdres qui existent dans la structure C14 mais ces chaînes ne sont pas infinies et sont décalées les unes par rapport aux autres (voir Figure 5).

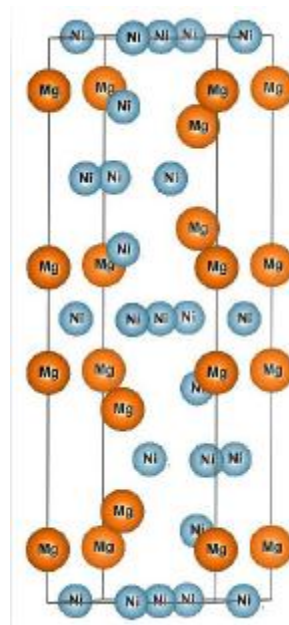


Figure II.5 : Structure type MgNi₂ (C36) [26]

Structure type : MgNi ₂ (C36)				
Paramètre de la maille : a=b= 4,91146 Å, c= 15,2976 Å				
Groupe d'espace : P63/mmc				
Atome	Sites	X	Y	Z
A1	4e	0	0	1/6
A2	4f	1/3	2/3	-1/6
B1	4f	1/3	2/3	1/8
B2	6g	1/2	0	0
B3	6h	1/6	1/3	1/4

Tableau 4 : Données cristallographiques de la structure type MgNi₂

II.4. Propriétés et domaine d'application des phases de laves :

Les phases de Laves sont un type important et attrayant de matériau à la fois scientifiquement et technologiquement. Ils sont sérieusement pris en considération pour de nombreuses applications pratiques. Par exemple, (Tb, Dy)Fe₂ a été utilisé comme un transducteur magnéto en raison de sa grande magnéto-restriction [27].

Les composés (Hf, Zr)V₂ ont démontré propriétés supraconductrices avec une combinaison de haute température, haute densité critique de courant et une bonne résistance magnétique [28,29] . La supraconductivité est un phénomène caractérisé par l'absence de résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique, notons l'existence de l'effet Meissner pour certains matériaux dits supraconducteurs.

Puisque la supraconductivité permettrait notamment de transporter de l'électricité sans perte d'énergie, les applications potentielles sont donc stratégiques. Notons qu'un supraconducteur

c'est un matériau conducteur de taille macroscopique ; caractérise par une température critique et un champ magnétique appliqué et un courant critique qui circule.

Par ailleurs, dans le domaine du stockage de l'hydrogène, on note que ces matériaux présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables mais également une capacité d'insertion très élevée grâce à l'existence de nombreux interstices au sein de la maille. De plus, l'existence d'une énergie de liaison hydrogène-métal faible permet d'observer l'absorption et la désorption de l'hydrogène à température voisine de l'ambiante et à pression atmosphérique. La formation de cette liaison faible d'origine covalente ou ionique permet de rendre le phénomène de stockage réversible.

Les premières études de l'hydruration des composés AB_2 ont été effectuées par Pebler et Gulbransen [30]. ZrV_2 , $ZrCr_2$ et $ZrMn_2$ absorbent par voie solide-gaz près de 4 H/u.f.

Cependant, la pression de dissociation de leurs hydrures est trop basse à température ambiante pour pouvoir avoir des applications pratiques. Les phases de Laves, tels que $Zr(Cr, Fe)_2$, ont été pris en considération pour les applications de stockage d'hydrogène grâce à la bonne cinétique de l'hydruration déshydruration et absorbant l'hydrogène à haute capacités [31].

D'autre part, le $Mo(Co, Si)$ contribue à l'amélioration de la résistance à l'usure des matériaux « Tribaloy » [32]. Plus récemment, $HfCr_2$, $NbCr_2$ et $TiCr_2$ sont en cours d'élaboration pour les utilisations à haute température structurels en raison de leurs points de fusion élevés et leurs bonnes rétentions des propriétés mécaniques à des températures élevées [33,34].

En dépit de leurs propriétés utiles, la faible ductilité et les caractéristiques de ruptures fragiles à des températures ambiantes sont les principales limites pour des applications structurales de cette grande classe des alliages. La dureté élevée et la rupture fragile des phases de Laves sont dues à la configuration complexe atomique de chaque couche, et le manque de systèmes de glissement fonctionnant à des températures ambiantes. Récemment, un mécanisme de

cisaillement synchronisé (synchro-shear) [35] a été proposé pour faciliter la déformation plastique dans les phases de Laves.

La stabilité de phase et structures de défauts dans les phases de Laves, de NbCr₂, NbFe₂, NbCo₂ et ZrCo₂ ont été étudiés dans le but de la promotion de la déformation de cisaillement synchronisé (synchro-shear) en augmentant la concentration des lacunes et la promotion du jumelage mécanique en contrôlant une stabilité de phase et réduisant l'énergie de défaut d'empilement. À l'heure actuelle, seuls des progrès limités ont été accomplis dans l'amélioration de la ténacité à la rupture de ces alliages en phase de Laves. Compte tenu de ce problème, des alliages à base d'un chiffon doux riche et renforcé en Cr sont des solutions. Les solides NbCr₂, ZrCr₂, ou des phases TaCr₂ ont été sélectionnés pour le développement des alliages [36,37- 38]. Parmi ces trois systèmes Cr-XCr₂ (X = Nb, Zr, et Ta), l'alliage Cr-TaCr₂ est plus résistant à l'oxydation de l'air et à la fissuration induite thermiquement. Comme la plupart des phases de Laves sont fragiles à la température ambiante, les essais mécaniques sont fortement limités.

Tous ces faits indiquent que plus de recherches doivent être entreprises sur les phases de Laves dans le but de mieux comprendre la stabilité de phase de base, la structure des défauts, mécanisme de déformation et le comportement à la rupture. En outre, les efforts de conception en alliage devrait être consacrée à surmonter la fragilité de ces phases.

L'objectif de cette étude est de déterminer la relation qui existe entre les différentes propriétés des matériaux de type AB₂, afin d'être à même de choisir une composition optimale en fonction de l'application souhaitée. Dans ce but, nous allons utiliser une technique statistique, dite PCA que nous allons exposer dans le chapitre suivant.

II.4. Généralités sur les matériaux magnétiques

II.4.1 Les matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont actuellement utilisés dans divers domaines tels que les aimants permanents [39] ou les supports pour l'enregistrement magnétique [40, 41] à haute densité.

Ces matériaux sont caractérisés par leurs propriétés dites intrinsèques (dépendant de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure).

Les propriétés magnétiques influencées par les caractéristiques structurales à l'échelle atomique sont celles que l'on nomme propriétés intrinsèques telles que la température de Curie, l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnétocristalline. Généralement, ces propriétés sont fortement liées à l'environnement et à la distance entre les atomes premiers voisins. Elles sont indépendantes de la quantité de matière. Pour la grande majorité des applications, la température de Curie doit être supérieure à la température ambiante, ce qui implique que les matériaux concernés sont à base des éléments de transition Fe, Co, Ni. La recherche, par ailleurs, d'une forte aimantation tend à privilégier les matériaux à base de fer ou de cobalt [42].

Les propriétés magnétiques extrinsèques sont le champ coercitif et l'aimantation rémanente, déduite du cycle d'hystérésis qui représente la réponse d'un matériau à un champ magnétique appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques intéressantes d'un échantillon d'un point de vue global. L'aimantation rémanente est l'aimantation résiduelle en champ nul après saturation.

Le champ coercitif correspond au champ opposé qu'il faut appliquer pour obtenir une aimantation nulle après que le matériau a été saturé. La coercivité est généralement liée à l'anisotropie magnétique ; elle peut être forte dans les alliages ou composés qui associent aux éléments de transition des éléments de terres-rares Nd, Dy, Y.

A partir de la forme du cycle d'hystérésis et de la valeur de la coercivité, on distingue trois grandes catégories de matériaux : matériaux magnétiques doux, durs et semi-durs. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés uniquement aux matériaux doux et durs.

II.4.1.1 Matériaux magnétiques durs

Les matériaux magnétiques durs sont ferromagnétiques ou ferrimagnétiques à température ambiante, ils nécessitent un très fort champ magnétique extérieur pour atteindre la saturation.

Leur aimantation peut être considérée comme rémanente et permanente, le champ coercitif H_C nécessaire pour annuler l'aimantation M dans le matériau magnétique dur est supérieur à

10^4A.m^{-1} ($\mu_0 H_c > 125 \cdot 10^{-4} \text{T}$) [43]. Ces matériaux ont un cycle d'hystérésis large (Figure II.6).

Après l'annulation du champ extérieur, ils ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter. Ils peuvent être utilisés pour la réalisation d'aimants permanents de très forte puissance, comme par exemple des alliages AlNiCo et certains alliages à base de terres-rares NdFeB [42].

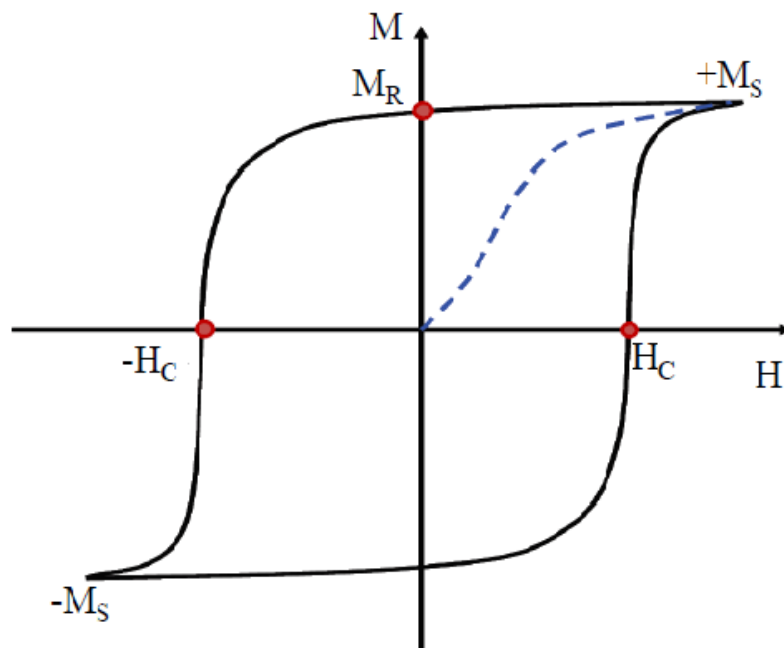


Figure II.6 – Cycle d'hystérésis typique d'un matériau magnétique dur. H_C est le champ Coercitif, M_R l'aimantation rémanente et M_S l'aimantation à saturation.

II.4.1.2 Matériaux magnétiques doux

Les matériaux magnétiques doux sont caractérisés par la capacité d'atteindre leur aimantation à saturation facilement avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsque l'on cesse d'appliquer ce champ. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte. Cependant cette aimantation se dissipe facilement sous l'action d'un champ magnétique opposé, le champ coercitif qui est inférieur à 10^3A.m^{-1} ($\mu_0 H_c > 12; 5.10^{-4} \text{T}$) [43].

Ces matériaux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit (Figure II.7) et ont une perméabilité très grande, ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement. Parmi les matériaux ferromagnétiques doux, on peut citer par exemple le fer, certains alliages de fer et nickel, des ferrites NiFe_2O_4 [42].

Les matériaux magnétiques doux sont utilisés pour réaliser des électroaimants ou des circuits magnétiques de machines (moteurs, génératrices, transformateurs ...).

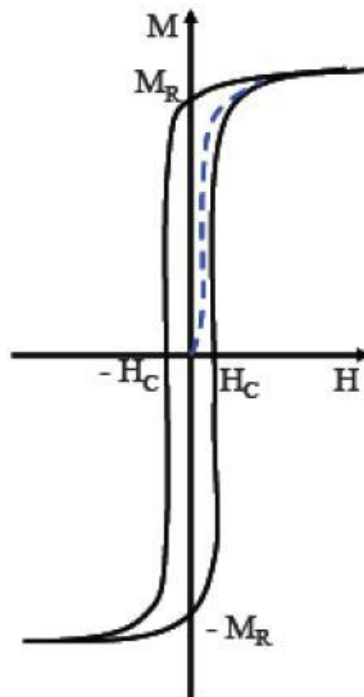


Figure II.7– Cycle d'hystérésis typique d'un matériau magnétique doux.

II.5. Propriétés magnétiques des métaux de transition

II. 5. 1 Origine du magnétisme

Dans l'atome isolé qui possède une sous-couche électronique incomplète (la sous-couche 3d des métaux de transition et la sous-couche 4f des métaux de terres rares), le moment magnétique atomique provient de la contribution orbitale du moment magnétique $\vec{\mu}_L$ et de la contribution du spin de moment magnétique $\vec{\mu}_S$.

Dans la matière condensée, le magnétisme résulte de l'alignement parallèle des moments de spin couplés par l'interaction d'échange qui est d'origine électrostatique et de très courte portée. Lorsque l'énergie d'échange E_{ex} est supérieure à l'activation thermique, et selon son signe, on observe les ordres magnétiques suivants :

- Un ordre ferromagnétique pour $E_{ex} > 0$ (les moments $\vec{\mu}_S$ sont parallèles entre eux).
- Un ordre antiferromagnétique pour $E_{ex} < 0$ (les moments $\vec{\mu}_S$ sont antiparallèles et se compensent exactement).
- Un ordre ferrimagnétique pour $E_{ex} < 0$ (existence de deux types de moments différents couplés antiparallèlement et appartenant à deux sous-réseaux distincts ; il subsiste un moment magnétique résultant).

II. 5. 2 Magnétisme des métaux de transition

Les ions des éléments de transition possèdent des propriétés magnétiques tout à fait remarquables qui tiennent à leur structure électronique. L'état fondamental de l'ion libre peut être trouvé grâce aux trois règles de Hund. L'état fondamental est ^{2S+1}L (plus grand S et plus grand L des états possibles, règles de Hund N°1 et 2) [44]. En introduisant le couplage spin-orbite, l'état $^{2S+1}L_J$ le plus stable est celui de J minimum pour une couche dn avec $n \leq 5$ et celui de J maximum pour une couche d^n avec $n > 5$ (règle de Hund N°3). On peut décrire les

propriétés magnétiques par le moment magnétique $m_e = g [J (J+1)]^{1/2}$ (exprimé en magnéton de Bohr) avec :

$$g = 1 + [J (J+1) + S (S+1) - L (L+1)] / [2J (J+1)] \quad \text{(I-1)}$$

Cependant, pour de nombreux éléments, le moment orbital L est bloqué. Le moment magnétique s'exprime alors en fonction du seul spin S , $m_e = g [S (S+1)]^{1/2}$ et le couplage spin-orbite augmente avec Z .

Parmi les métaux de transition 3d, le fer, le cobalt et le nickel présentent la propriété remarquable de posséder une aimantation spontanée en l'absence de champ magnétique en dessous de la température de Curie T_C ; ils sont ferromagnétiques. Cette aimantation spontanée augmente lorsque la température décroît et devient maximale à 0 K. La susceptibilité magnétique χ , définie par l'équation $\chi = M(H)/H$ où $M(H)$ est l'aimantation induite par le champ magnétique H , dépend fortement de la température. Elle obéit à la loi de Curie $\chi = C/(T-T_C)$, où C est la constante de Curie du matériau considéré.

Pour des températures T supérieures à T_C , l'agitation thermique tend à désorienter les moments magnétiques et le matériau perd son aimantation. Une aimantation spontanée ne peut exister que si les moments magnétiques portés par les atomes se mettent collectivement en ordre. Afin d'expliquer cet ordre, Weiss a émis en 1907 l'hypothèse de l'existence d'une interaction favorisant l'alignement des moments magnétiques des différents atomes, à laquelle il a donné le nom de champ moléculaire [45].

Le concept de champ moléculaire, qui nécessite de décrire le matériau comme une assemblée de dipôles magnétiques en interaction, a permis à Weiss d'expliquer l'ensemble des caractéristiques essentielles des matériaux ferromagnétiques, qu'il s'agisse de leur aimantation spontanée, ou de leur transition de phase vers un état paramagnétique à haute température ; les valeurs de la température critique déduites de la théorie du champ moléculaire de Weiss sont toutefois plus faibles que les valeurs mesurées expérimentalement.

La véritable origine physique de la mise en ordre des moments magnétiques, qui s'alignent parallèlement entre eux lorsque le matériau présente une aimantation spontanée, n'a en fait pu être fournie que grâce à l'apport de la mécanique quantique.

En 1928, Heisenberg a montré que l'interaction responsable de cet alignement est d'origine purement quantique ; cette interaction est due au principe d'exclusion de Pauli et à la répulsion coulombienne entre électrons [46]. L'intensité de cette interaction est bien supérieure à celle couplant des dipôles magnétiques.

Pour les métaux de transition, le moment magnétique des atomes provient essentiellement du spin, le moment magnétique orbital étant bloqué. Heisenberg a proposé de modéliser les interactions d'échange entre les spins de deux atomes voisins (repérés par les indices i et j) par une énergie d'échange E_{ij} proportionnelle au produit scalaire des spins S_i et S_j portés par ces atomes :

$$E_{ij} = -2J_{ij}S_i \cdot S_j \quad (\mathbf{I-2})$$

Où J_{ij} est l'intégrale d'échange qui peut prendre une valeur positive (les moments magnétiques tendent dans ce cas à s'orienter parallèlement entre eux, conduisant à un ordre ferromagnétique) ou une valeur négative (qui favorise une orientation antiparallèle des moments magnétiques et un ordre antiferromagnétique ou ferrimagnétique).

Dans le modèle de Heisenberg, l'intégrale d'échange J_{ij} est isotrope et l'énergie d'échange dépend de l'angle entre les spins S_i et S_j , mais pas de l'orientation de S_i par rapport aux axes cristallographiques. Cette interaction est à courte portée et J_{ij} devient très faible pour des atomes séparés par une distance $|r_{ij}|$ supérieure à deux fois la distance interatomique. En d'autres termes, les couplages sont négligeables au-delà des seconds voisins.

Dans le cas des métaux de transition de la première série (Fe, Co, Ni), le moment magnétique est essentiellement dû à la différence entre le nombre d'électrons de spin majoritaire et de spin

minoritaire qui peuplent les bandes 3d. Ces bandes relativement étroites et partiellement occupées décrivent des états électroniques de Bloch caractérisés par une hybridation entre les orbitales atomiques de symétrie s, p et surtout d.

Le modèle de Heisenberg est incompatible avec la notion d'état électronique de Bloch délocalisé sur l'ensemble du cristal : le modèle de Heisenberg considère au contraire que chaque électron est localisé sur un site atomique unique. Il s'applique donc mal aux métaux de transition.

Une approche phénoménologique du ferromagnétisme montre que la condition d'apparition du ferromagnétisme est définie par la compétition entre : le gain d'énergie d'interaction associée au déséquilibre entre les populations des deux types de spins qui occupent les bandes 3d (Principe de Pauli [47]) ; l'accroissement d'énergie cinétique lié au transfert d'électrons depuis les bandes 3d ↓ vers les bandes 3d ↑. Le critère d'apparition du ferromagnétisme qui découle de cette compétition est le critère de Stoner, qui stipule qu'un gaz d'électrons est ferromagnétique si :

$$\lambda N(E_F) > 1 \quad \text{(I-3)}$$

Où λ est un coefficient qui décrit le couplage d'échange répulsif entre les électrons des bandes de spins opposés et $N(E_F) = N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi E_F .

Références

- [1] (Degeorges, 2013 ; Jordens et al., 2013 ; Liao et al., 2012 ; Klyuchaner et al., 2013 ; Yang et al., 2013)
- [2] (Chakhmouradian et Wall, 2012 ; Jordens et al., 2013 ; MRN, 2013)
- [3] (Clamadiou et Butstraen, 2010 ; Schüler et al., 2011)
- [4] (Massari et Ruberti, 2013)
- [5] (Chakhmouradian et Wall, 2012)
- [6] (Corniou, 2012)
- [7] (Humphries, 2013 ; Jordens et al., 2013)
- [8] (Degeorges, 2012)
- [9] B.L. Mordike and T. Ebert. Mater Sci Eng A, 302 (2001), pp. 37–45. [SD-008]
- [10] .G.G.Libowitz ,H.F. Hayes ,T.R.P.Gibb. Phys.Chem.,62(1958)76.
- [11] M.A.Gutjahr,H.Buchner,K.D.Beccu, H. Saufferer, Proc. 8th Power SourcesSymposium, Brighton, (1972) 79.
- [12] Cristina Iuliana (Pertrache) Stan, Phase Et Nouveaux Composés A Base De Magnesium Pour Le Stockage De L'hydrogene ,24/10/2008.
- [13] Bernard CHEVALIER et Jean-Louis BOBET, Modification par hydruration des propriétés structurales et physiques des intermétalliques CeTX (T=Mn, Ni, Cu ; X=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) ,24/09/2004, N d'ordre : 2849
- [14] doxa.scd.univ-paris12.fr/theses/th0405792-Chapitre1.pdf. 1. L'accumulateur Métal-Hydrure (Ni-MH).
- [15] M. Adel F. Al Alam : Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques.
- [16] S. Milenkovic et M. Palm, Intermetallics 16, 1212 (2008).
- [17] F. Laves, K. Lo_hberg, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1, 59 (1934).

- [18] F. Laves, H. Witte, *Metallwirtsch.*, 14, 645 (1935).
- [19] (a) J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 3107; (b) J. B. Friauf, *Phys. Rev.* 29 (1927) 34.
- [20] (a) *Theory of Alloy Phases*, American Society of Metallurgists, Cleveland (1956)
- [21] R.P. Elliot, W. Rostocker, *Transactions of American Society for Metal* 50 (1958) 617.
- [22] F. Laves, K. Lohberg, *Nachr.Gottinger Akad. Wiss, Math. Phys. Kl. IV Neue Folge* 16 (1932) 59.
- [23] J.M. Joubert, *Thèse de doctorat, Université de Paris Sud* (1995).
- [24] D.G. Westlake, *J. Less-Common Met* 90 (1983) 251.
- [25] A.E. Dwight, *Trans. ASM* 53 (1961) 479.
- [26] J.L.C. Daams, P. Villars, J. H. N. Van Vucht, *Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases*, ASM International (1991).
- [27] Moffett MB, Clark AE, Wun-Fogle M, Lindberg J, Teter JB, McLaughlin EA. *J Acoust Soc Am* 1991;89:1448.
- [28] Inoue K, Tachikawa K. *IEEE Trans Magnetics* 1979;15:635.
- [29] Olzi E, Maticotta FC, Setina P. *J Less-Common Met* 1988;139:123.
- [30] A. Pebler, E.A. Gulbransen, *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967) 1593.
- [31] Ivey D, Northwood D. *J Less-Common Met* 1986;115:23.
- [32] A Halstead, Rawlings RD. *J. Mater. Sci.* 1985;20:1248 & 1693
- [33] Anton DL, Shah DM. *Mater Res Soc Symp Proc* 1990;194:45.
- [34] Chen KC, Allen SM, Livingston JD. *J Mater Res* 1997;12:1472.
- [35] Hazzledine PM, Kumar KS, Miracle DB, Jackson AG. *MRS Symp Proc* 1992;288:591.
- [36] Takeyama M, Liu CT. *Mater Sci Engng* 1991;A132:61.
- [37] Liu CT, Tortorelli PF, Horton JA, Carmichael CA. *Mater Sci Engng* 1996;A214:23.
- [38] Brady MP, Zhu JH, Liu CT, Tortorelli PF, Walker LR, McKamey CG, Wright JL,

Carmichael CA, Larson DJ, Miller MK, Porter WD. *Materials at High Temperatures* 1999;16(4):189±93.

[39] R. Skomski and J. M. D. Coey. *Phys. Rev. B*, 48 :15812, (1993).

[40] D. Suess, T. Schrefl, S. Fahler, M. Kirschner, G. Hrkac, F. Dorfbauer, and J. Fidler. *Appl. Phys. Lett. B*, 87 :012504, (2005).

[41] R. H. Victora and X. Shen. *IEEE Trans. Mag*, 41 :537, (2005).

[42] K. Younsi. « Étude expérimentale et théorique des propriétés structurales et magnétiques des nanomatériaux Pr(Co;Fe)₃ ». Thèse de doctorat, Université de Paris-Est Creteil, (2012).

[43] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, (1972).

[44] Kohn, W., Sham, L. J. : *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)

[45] Barth, U. V., Hedin, L. : *J. Phys. C : Solid State Phys.* 5, 1629 (1972)

[46] Wigner, E. P., Seitz, F. : *Phys. Rev.* 46, 509 (1934)

[47] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. : *physique des solides*, pp. 232–236. EDPSciences, France (2002)

RÉSULTATS ET DISCUSSION

III. Résultats et discussion

III.1 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [1-3], qui est une implémentation de la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT [4-5]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrées par Perdew, et al [6] et GGA + U [7-8] pour les composés où les électrons sont très localisés. On sait que le GGA ne permet pas de d'écrire correctement les fortes corrélations. Afin d'améliorer la description des fortes corrélations des électrons 3d de la terre rare et des atomes 4f métal. D'autres méthodes doivent être utilisées, à savoir les fonctionnels hybrides, l'approximation GGA+U. Cette approximation consiste à ajouter un terme correctif, semblable au terme U de Hubbard [9] à l'approximation GGA afin de d'écrire les interactions coulombiennes entre les électrons corrélés situés sur un même atome. Dans notre travail, les valeurs du paramètre effectif $U_{\text{eff}} = U - J$ (où U est le paramètre d'interaction de Coulomb (Hubbard), et J est l'échange paramètre) sont 5.1 eV pour Dy, 5,4 eV pour Ho, 5,8 eV pour Er [10-11] et 5,91 eV Fe [12].

Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} , (ii) la région interstitielle (la région qui reste). Les fonctions de base, sont développées en des combinaisons de fonctions d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non-chevauchées entourant les sites atomiques (sphères de muffin-tin) et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans la région de muffin-tin, le développement radial en l du potentiel non-sphérique et de la densité de charge est effectué jusqu'à la valeur $l_{\text{max}}=10$. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec une coupure à $K_{\text{max}} * R_{\text{min}} = 8$ (où $R_{\text{MT}}^{\text{min}}$ est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

- les rayons de Muffin-tin (R_{MT}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs des rayons muffin-tin pour les composés $DyFe_2$, $HoFe_2$, $ErFe_2$, $SmFe_2$ et $HoCo_2$ représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

1- assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).

2- éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Du fait que l'énergie totale dépend du point-k on a utilisé la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [13] en développant le calcul pour 47 points spéciaux. Les configurations électroniques et Les valeurs des rayons muffin-tin pour les composés $DyFe_2$, $HoFe_2$, $ErFe_2$, $SmFe_2$ et $HoCo_2$ sont représentées dans le tableau III .1.

	$k-P$	G_{MAX}	R_{MT}	Configuration électronique
Dy	47	12	2	$[Xe].4f^{10}6s^2$
Ho			1.8	$[Xe].4f^{11}6s^2$
Er			1.7	$[Xe].4f^{12}6s^2$
Sm			1.8	$[Xe] 4f^6 6s^2$
Fe			1.2	$[Ar] 3d^6 4s^2$
Co			1.2	$[Ar] 3d^7 4s^2$

Tableau III .1: Les rayons muffin-tin et Les configurations électroniques de chaque éléments utilisé.

Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale du cristal sera stable à l'intérieur de 10^{-1} mRy qu'on a assuré en variant le nombre de k- points et le paramètre $R_{MT}^{min} * K_{max}$.

III .2 Propriétés Structurales

Les phases de Laves binaires (DyFe_2 , ErFe_2 , HoFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2) cristallisent dans la structure C15 cubique à face centrée (cfc), avec un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (# 227), chacune de leurs mailles conventionnelles contiennent 8 molécules de formule AB_2 . Les atomes Dy, Er, Ho, Sm des composés (DyFe_2 , ErFe_2 , HoFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2) occupent le tétraèdre 8a Wyckoff (0.125, 0.125, 0.125) et les atomes Fe, Co occupe l'octaèdre 16d (0.5, 0.5, 0.5) (Figure III .1).

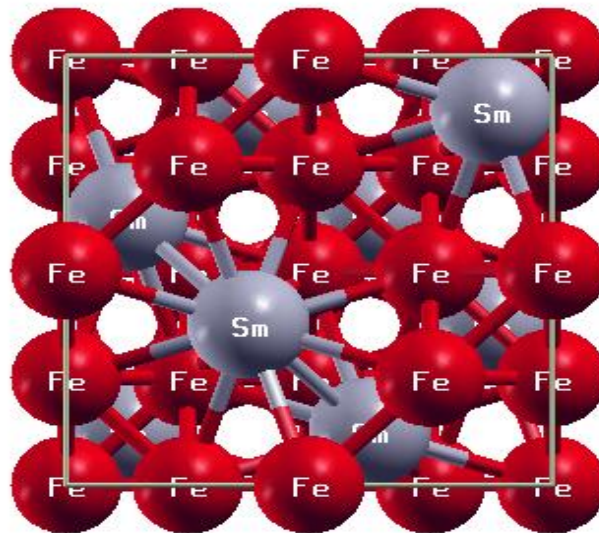


Figure III .1: Schéma de la structure cellulaire unitaire de composé (SmFe_2).

Pour déterminer les propriétés structurales de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compression B_0 (Bulk modulus) et sa dérivée par rapport à la pression B , on calcule l'énergie totale E_{tot} pour différentes valeurs du volume de la maille primitive, puis on ajuste les points $E_{tot}(V)$ calculés par une équation d'état. Dans le présent travail, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan's (1944) [14] donnée :

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive, E_0 l'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre. Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compression B_0 est déterminé par la courbure à V_0 .

Afin de voir l'existence et la stabilité énergétique de ces composés nous nous sommes intéressés au calcul des énergies de formations des cinq composés.

L'énergie de formation est présentée par l'équation suivante :

$$E_f = E_{total(REFe_2)} - [2E_{Bulk(RE)} + 4E_{Bulk(Fe)}] \quad (2)$$

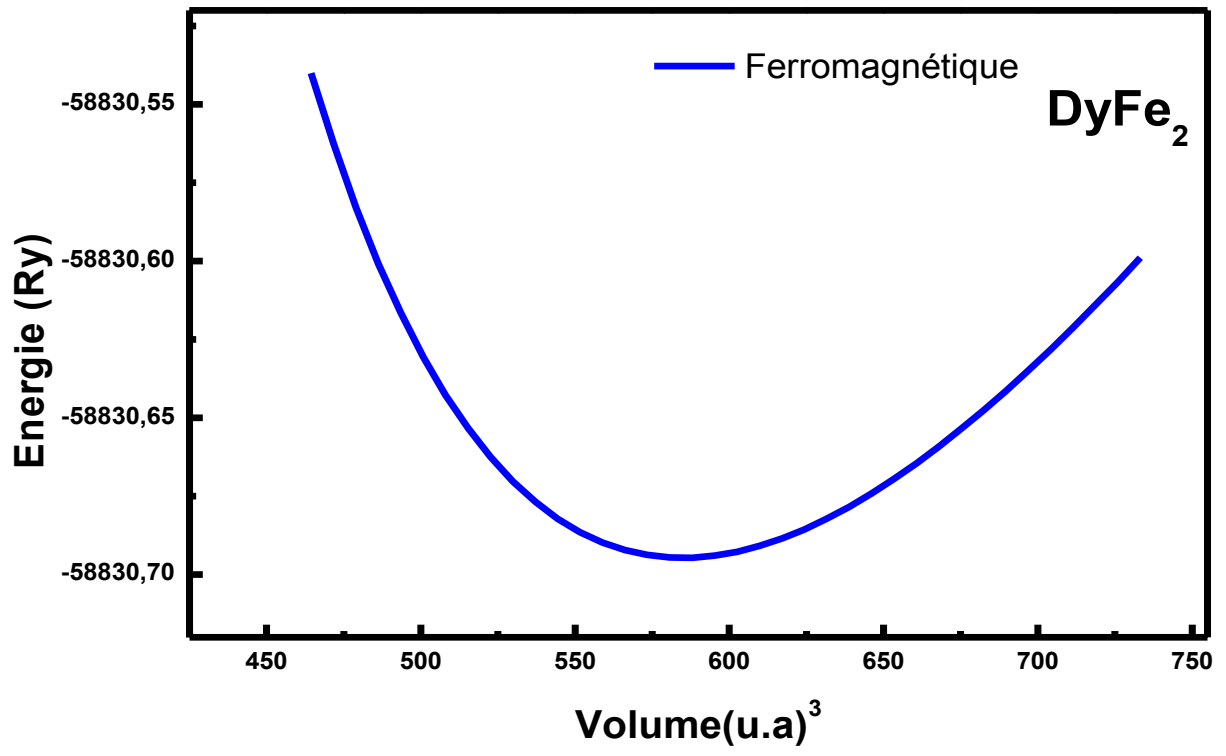
Où

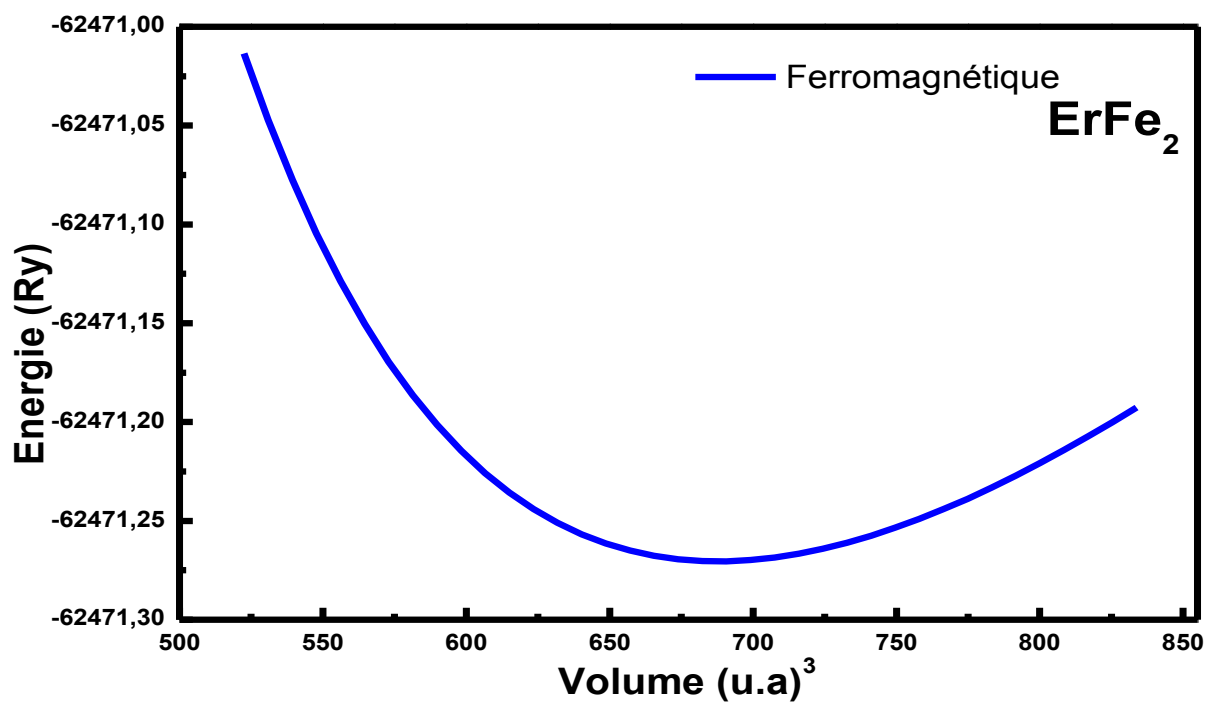
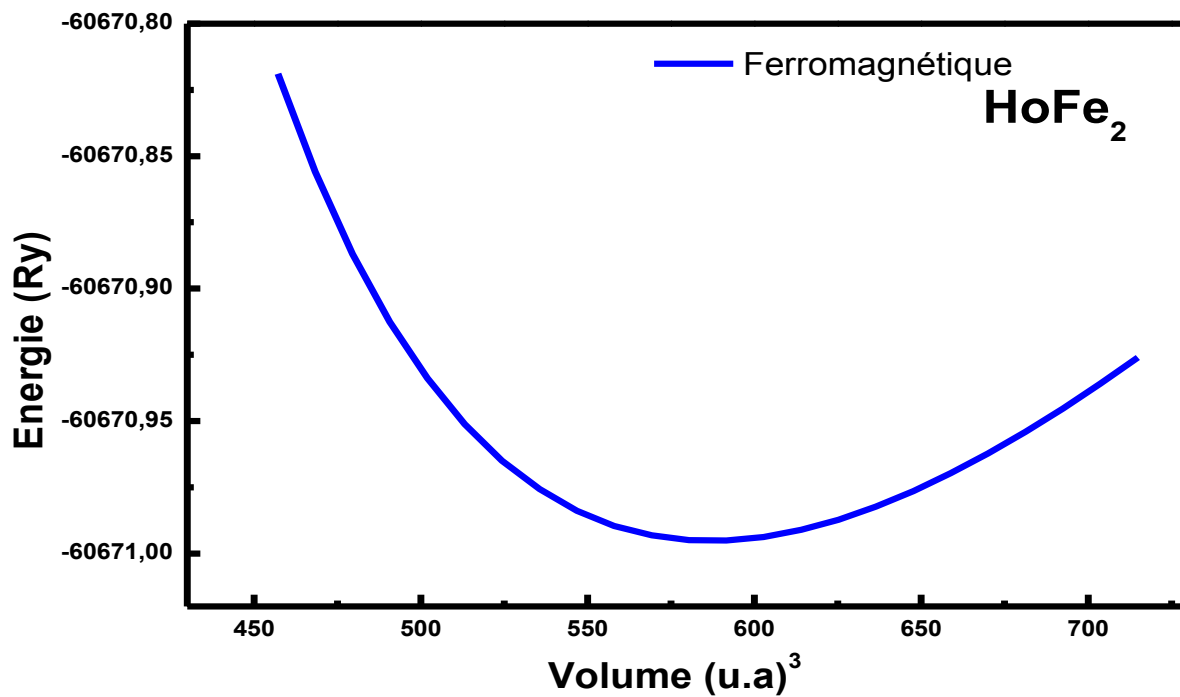
$E_{solid(RE)}$ et $E_{solid(Fe)}$ représentent les énergies par atome des éléments RE et Fe respectivement dans leurs états solides et $E_{total}(REFe_2)$ est l'énergie total de $REFe_2$ avec (RE= Dy, Ho, Er, Sm) et $HoCo_2$.

$E_{total}(RE-MT_2)$ est l'énergie totale par cellule unitaire des composés $DyFe_2$, $ErFe_2$, $HoFe_2$, $SmFe_2$ et $HoCo_2$, et $E_{Bulk}(RE= Dy, Ho, Er, Sm)$ et $E_{Bulk}(MT = Fe \text{ et } Co)$ représentent les énergies totales par atome de RE et TM, respectivement, à l'état solide pur.

Le tableau III. 2 regroupe les résultats calculés énergies de formation des composés $DyFe_2$, $ErFe_2$, $HoFe_2$, $SmFe_2$ et $HoCo_2$.

Les valeurs négatives d' E_f pour notre composé signifient qu'ils sont thermodynamiquement stables, ce qui confirme qu'ils peuvent être synthétisés expérimentalement dans des conditions d'équilibre.





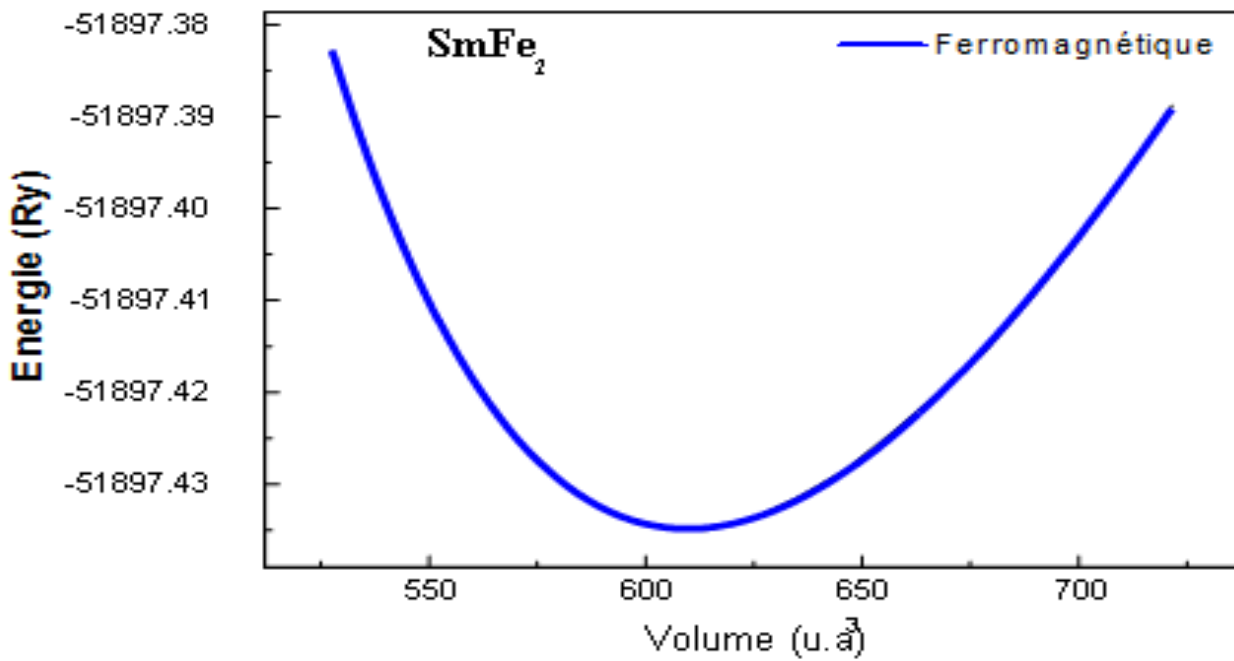
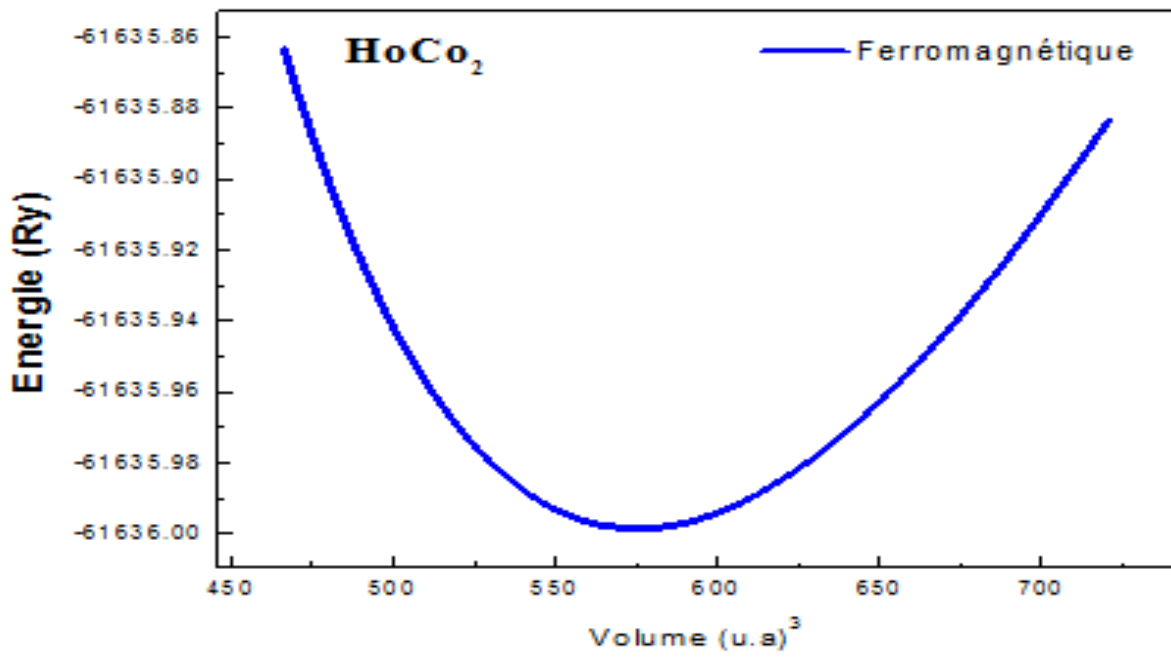


Figure III. 2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans l'état ferromagnétique pour les composés (DyFe₂, HoFe₂, ErFe₂, SmFe₂ et HoCo₂).

	Paramètre de maille a (Å)		module de compressibilité B (GPa)		E _f (eV)
	Nos calculs	Exp.	Autre calcul	Nos calculs	Nos calculs
	DyFe₂				
GGA	7.0247	7.325 ^a		113.8019	-5.525
GGA+U	7.639			43.0411	-0.656
HoFe₂					
GGA	7.0326	7.824 ^b	-	106.1563	-2.449
GGA+U	7.700			49.7191	-0.712
ErFe₂					
GGA	7.4145	7.282 ^b		106,3034	-2.447
GGA+U	7.6261		7.280 ^c	73.7853	-0.809
SmFe₂					
GGA	7.123	7.415 ^d		95.946	-2.710
GGA+U	7.913	7.425 ^e		58.452	-1.020
HoCo₂					
GGA	6.985	7.1512 ^f		133.156	-2.306
GGA+U	7.095	7.166 ^g		109.778	-1.551

^aRef.[15], ^bRef.[16], ^cRef.[17], ^dRef.[18], ^eRef.[19], ^fRef.[20], ^gRef.[21]

Tableau III. 2 : Paramètre de maille a₀ en (Å), le module de compression B en (GPa), et la dérivé première du module de compression B', et l'énergie de Formation E_f en (eV) pour les cinq composés étudiés.

Figure III. 2 représente la variation de l'énergie totale du système en fonction du volume V en utilisant la GGA, L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés DyFe_2 , HoFe_2 , ErFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2 ainsi que les résultats expérimentaux [15-16] et autre calcul théoriques [17], sont rassemblé dans le Tableau III . 2. Nous observant que nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

On peut noter aussi que le paramètre de maille augmente en utilisant la GGA+U par rapport au GGA avec la diminution du module de compressibilité.

À partir du tableau 1, nous pouvons voir que les énergies de formation en utilisant la GGA+U des composés DyFe_2 , HoFe_2 , ErFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2 sont -0.656, -0.712, -0.809, -1.020, -1.551 respectivement sont négatives donc thermodynamiquement stables et peuvent être élaboré expérimentalement.

III.2. Propriétés électroniques

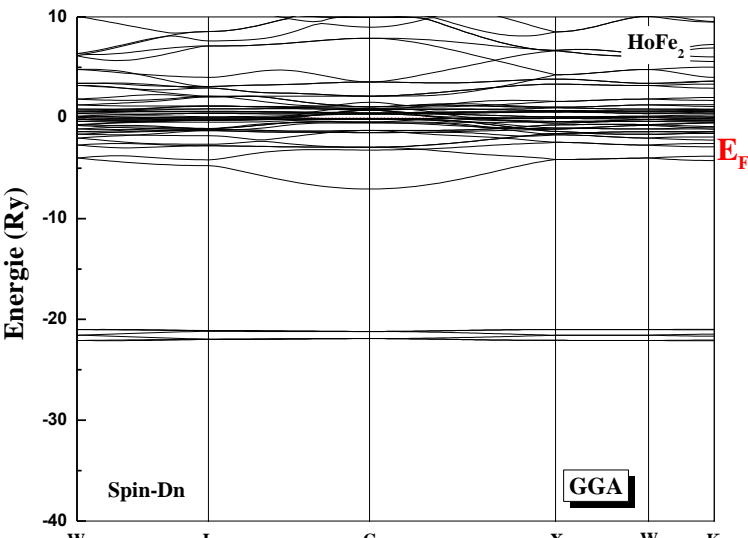
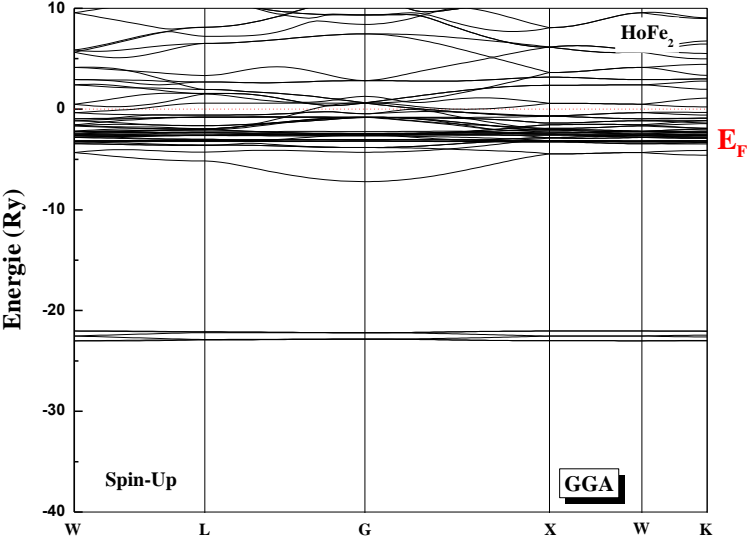
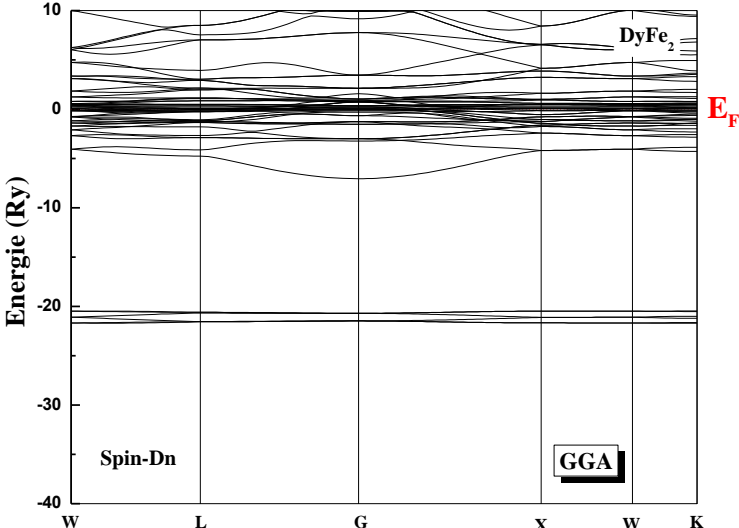
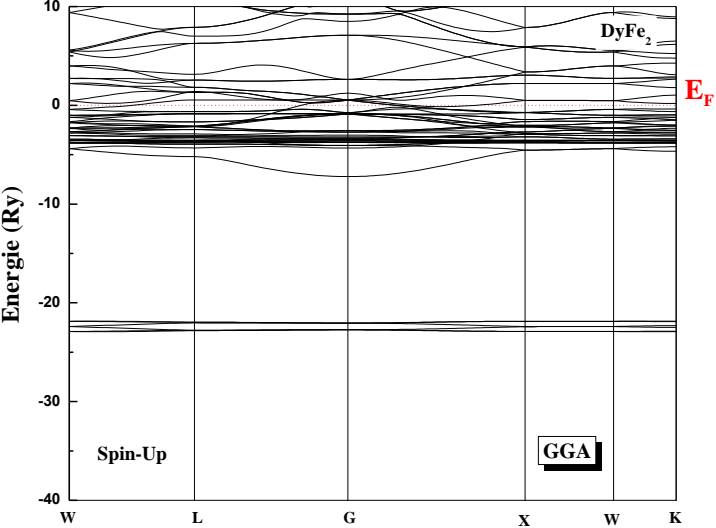
III.2.1 Structure de bande

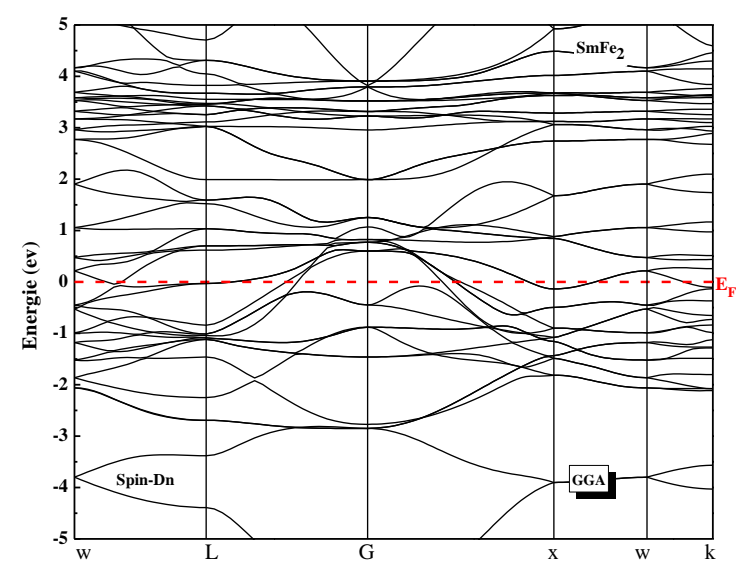
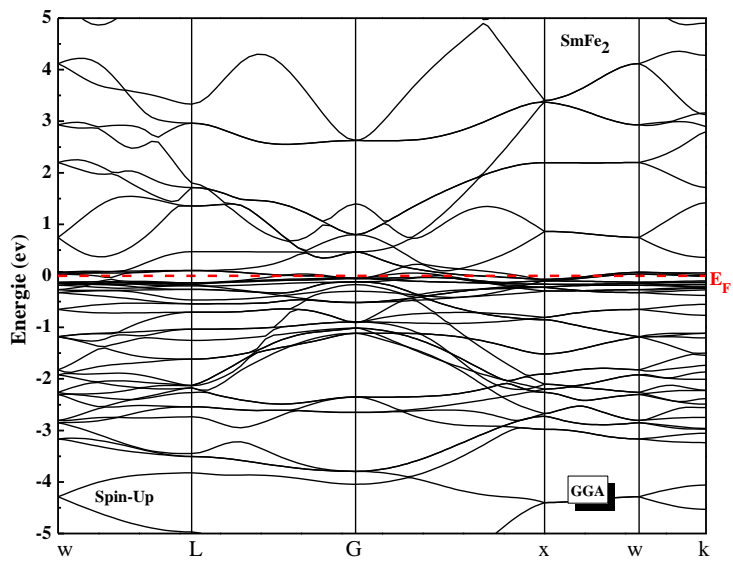
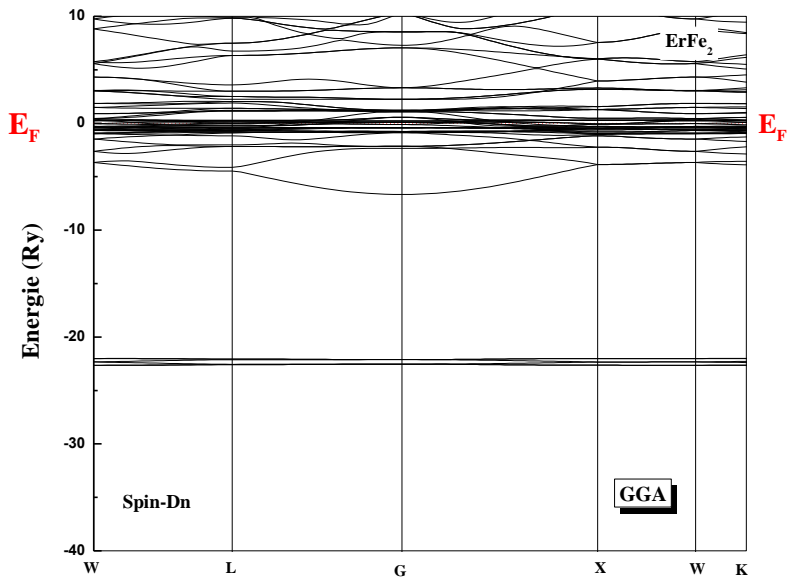
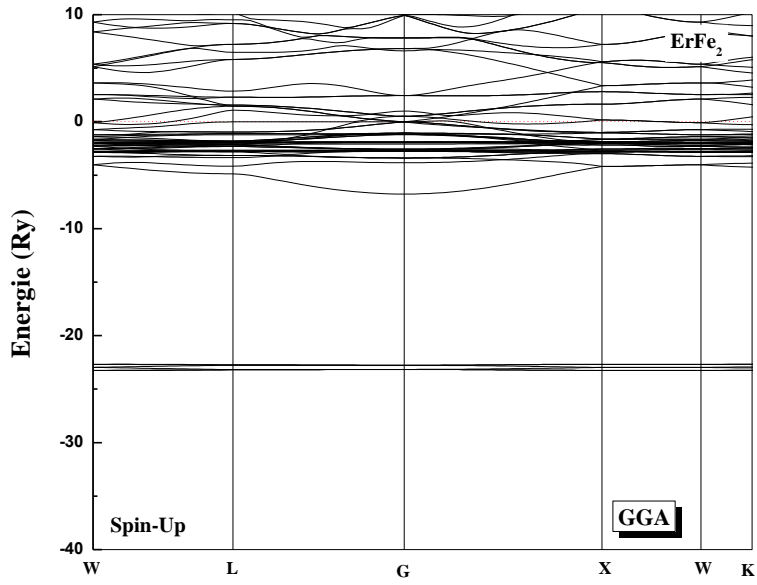
La connaissance des propriétés de l'état fondamental et de la nature des états électroniques dans la formation de bandes dans différentes phases nous permettent de comprendre la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments d'un matériau en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états.

Les Figures. III. 3, III. 4 et III. 5 montrent les structures de bande calculées à spin polarisé par l'approximation GGA et GGA+U pour les composés (DyFe_2 , ErFe_2 , HoFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2), en utilisant les valeurs calculées des paramètres de réseau d'équilibre le long des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

$$W\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), L\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \Gamma(0,0,0), X\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) \text{ et } K\left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4}\right)$$

On voit clairement qu'il s'agit d'un état métallique. En effet, le niveau de Fermi se trouve au milieu d'une bande énergétique autorisée.





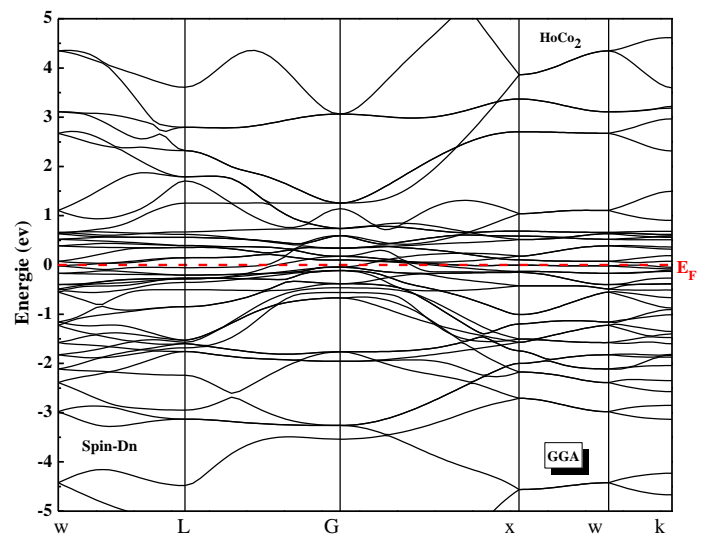
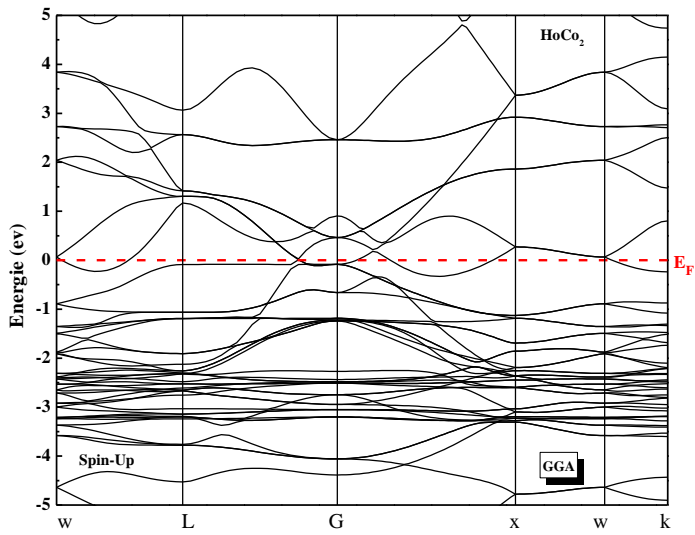
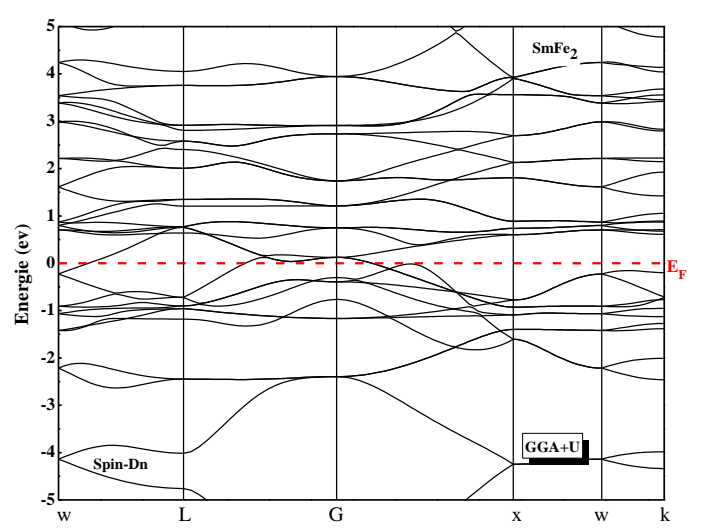
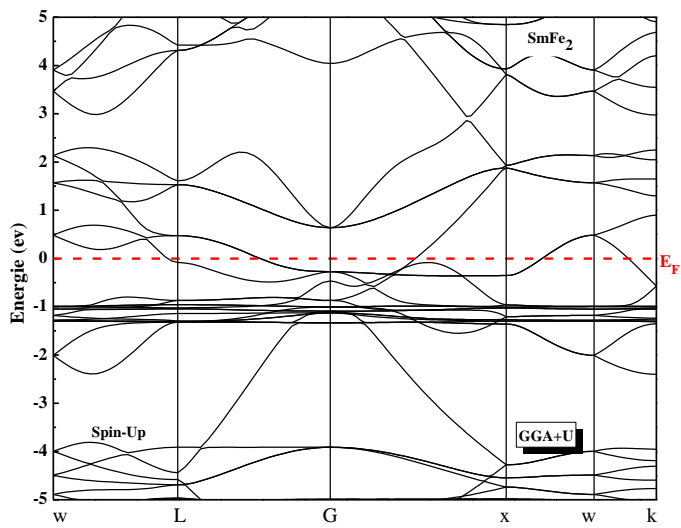
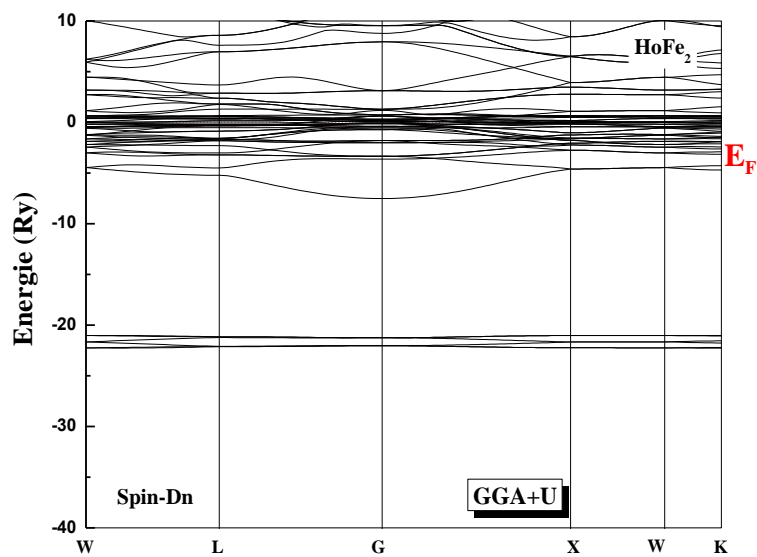
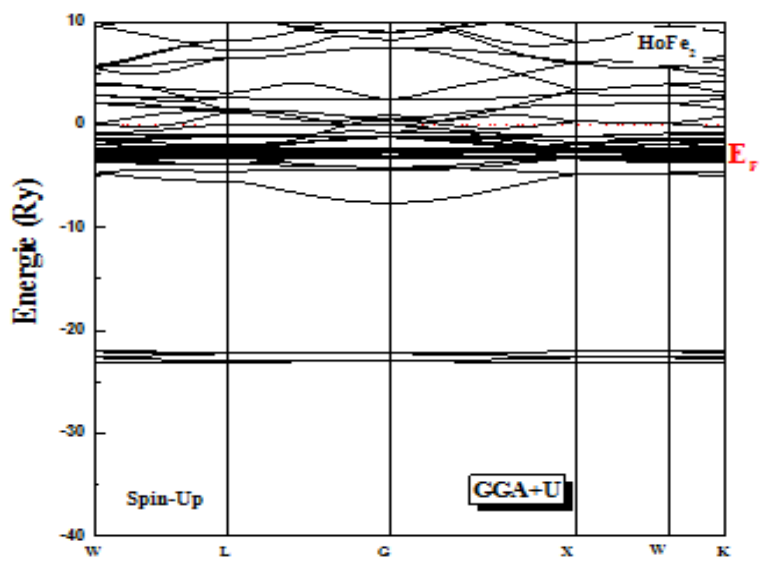
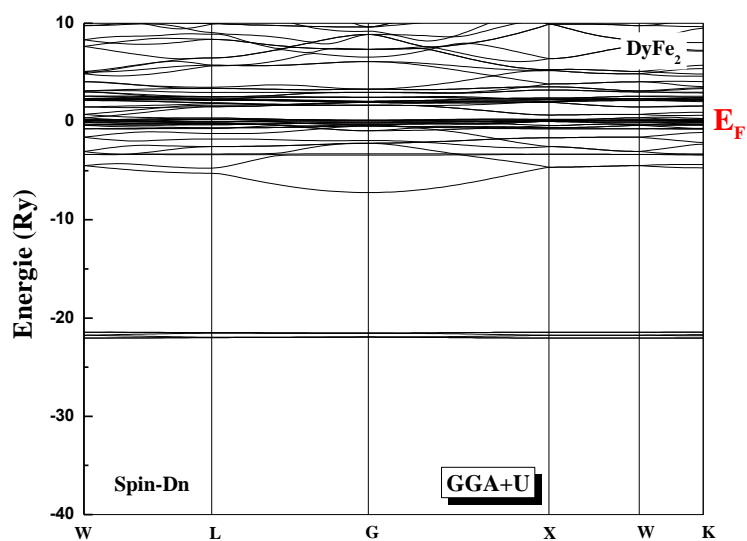
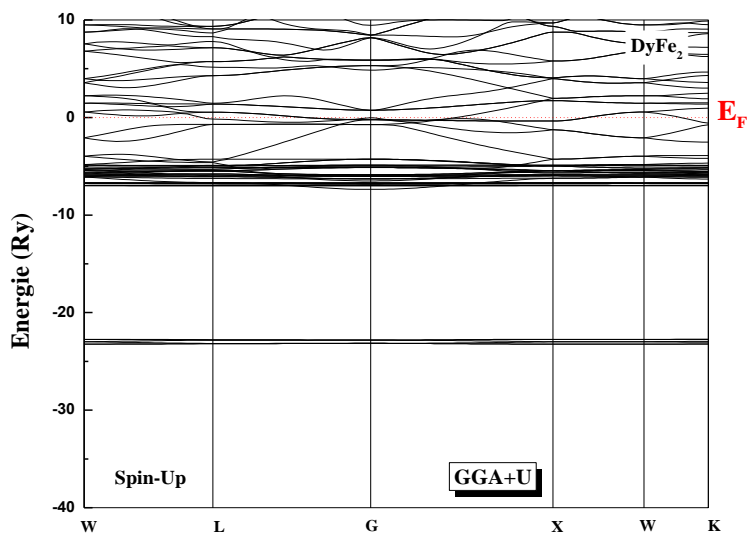


Figure III. 3: Structure de bande (Spin up et Spin down) pour des composés (DyFe_2 , ErFe_2 , HoFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2) obtenu par GGA.





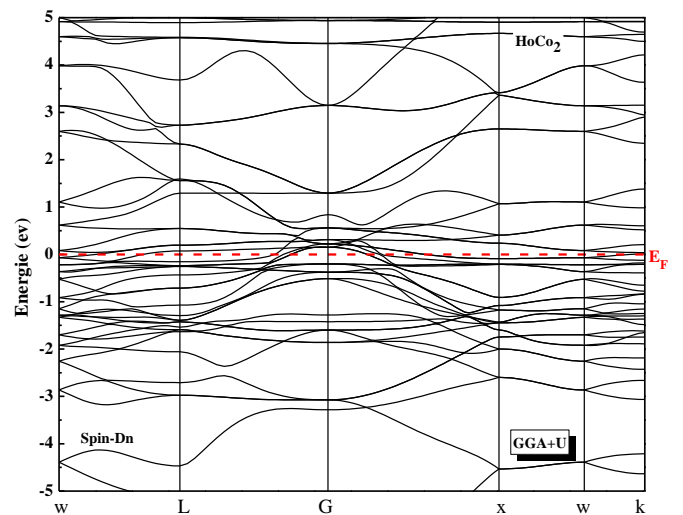
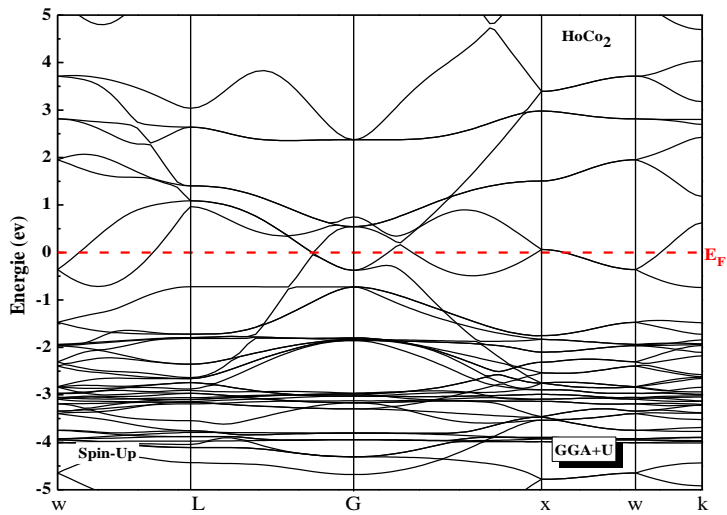
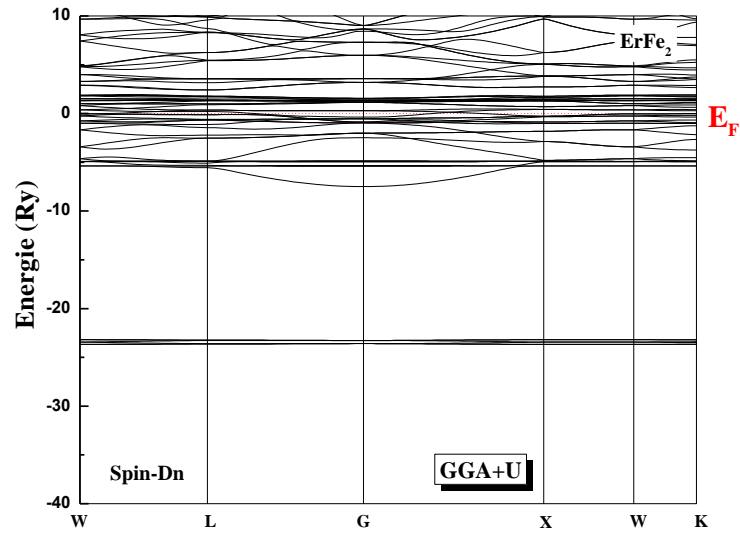
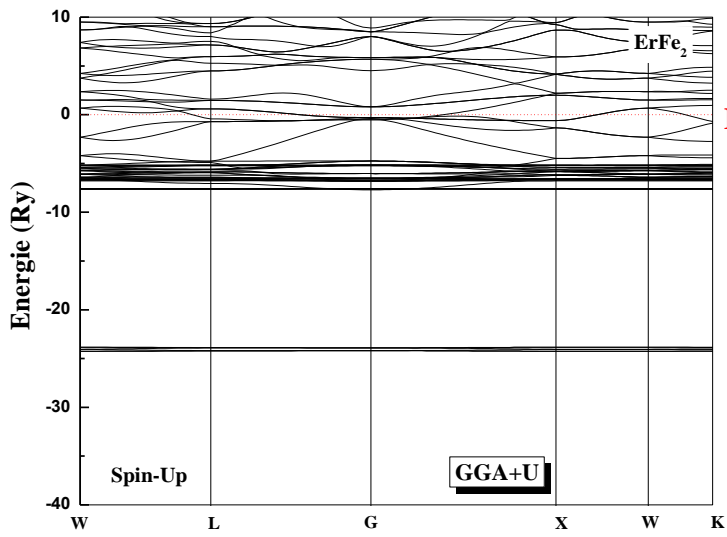


Figure III .4: Structure de bande (Spin up et Spin down) pour des composés DyFe₂, HoFe₂, ErFe₂, SmFe₂ et HoCo₂ obtenu par GGA+U.

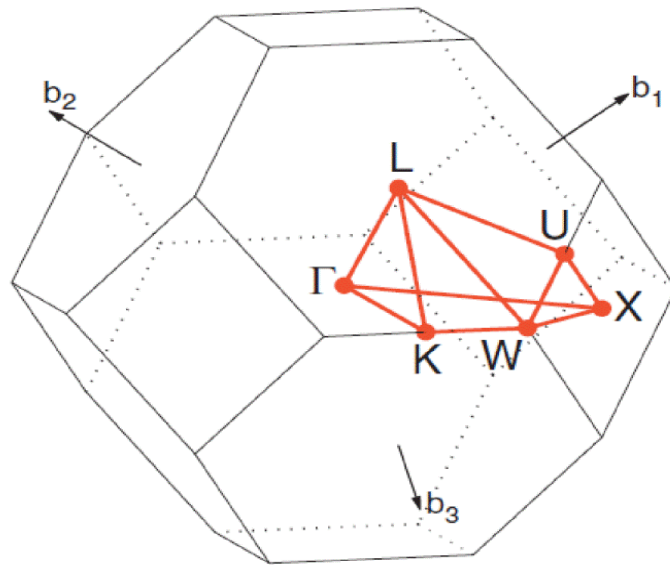


Figure III. 5: La zone de Brillouin pour cubique à face centrée: W ($1/2 \ 1/4 \ 3/4$), L ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$), Γ ($0 \ 0 \ 0$), X ($1/2 \ 0 \ 1/2$) et K ($3/8 \ 3/8 \ 3/4$).

III.2.2 La Densité d'état (DOS)

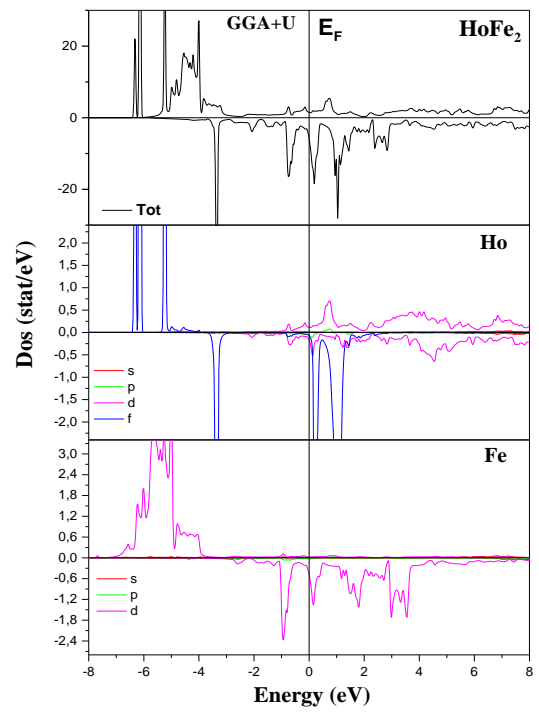
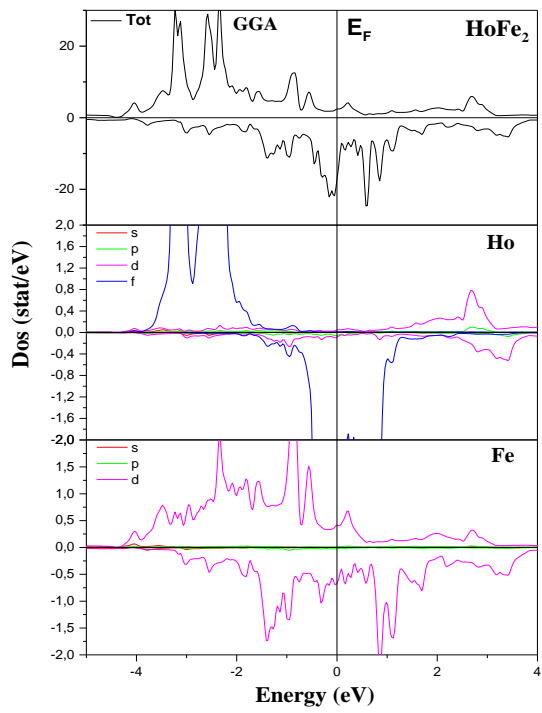
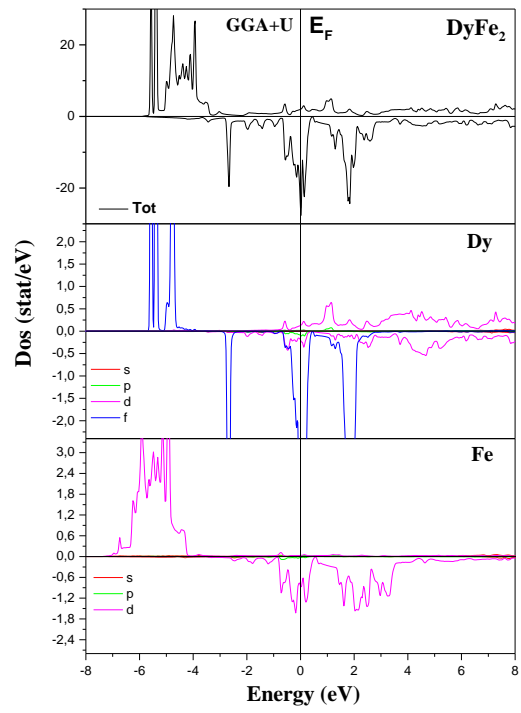
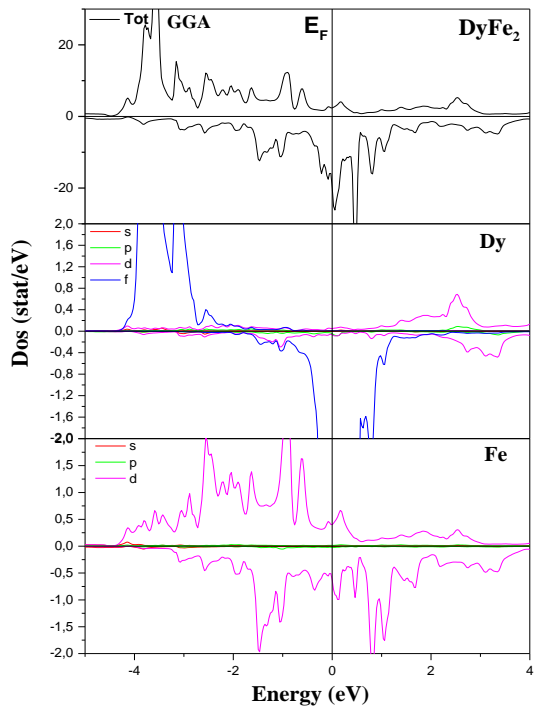
Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales (TDOS) et partielles (PDOS) obtenus par GGA et GGA + U des cinq composés. La densité d'état (TDOS) et (PDOS) du DyFe_2 , HoFe_2 , ErFe_2 , SmFe_2 , et HoCo_2 sont représentées dans les figures III .6 et III .7, On voit clairement que nos composés se sont révélés antisymétriques donc l'état du spin a joué un rôle très important sur l'allure de la TDOS de nos composés, ce qui indique qu'ils sont dans un état ferromagnétique. Ces résultats sont principalement dus aux électrons Fe-3d de l'atome de fer avec une contribution des états 4f des atomes RE (RE = Dy, Er, Ho et Sm), et donc pour la TDOS. Puisque le spectre de dispersion de l'énergie traverse le niveau de Fermi ($E_F = 0 \text{ eV}$), nous concluons que nos composés sont nécessairement électriquement conducteurs. D'autre part, on voit une forte domination des états 3d de l'atome Fe dans la région des basses énergies entre $-4,5$ et $-2,7 \text{ eV}$, et la majeure partie du TDOS (de $-2,7$ à $+1 \text{ eV}$) est principalement caractérisée par l'état

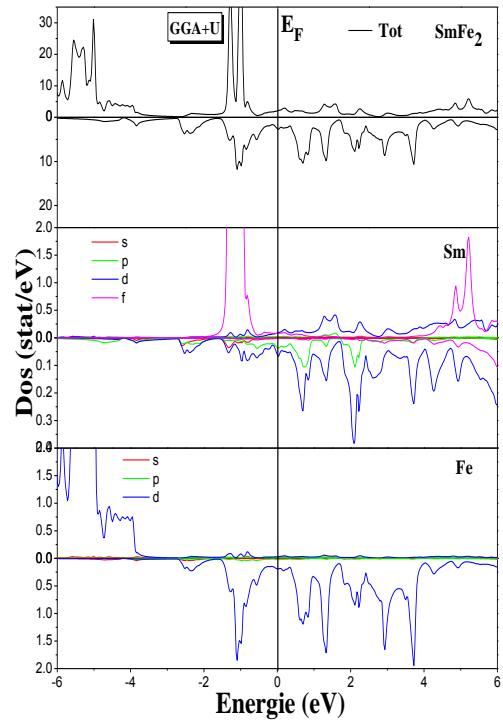
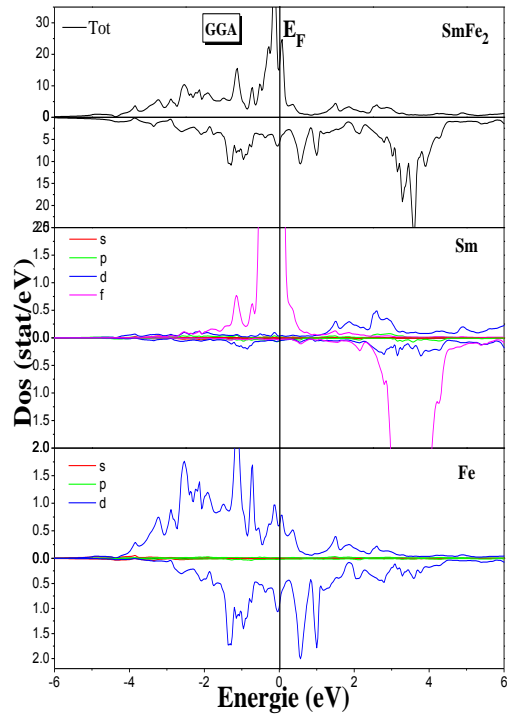
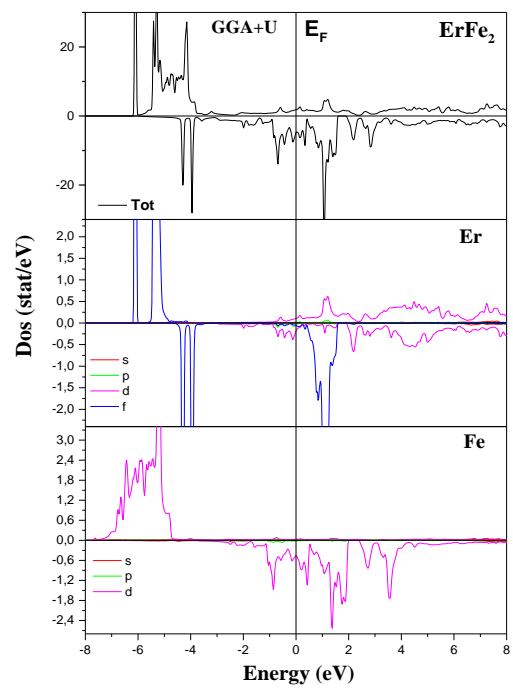
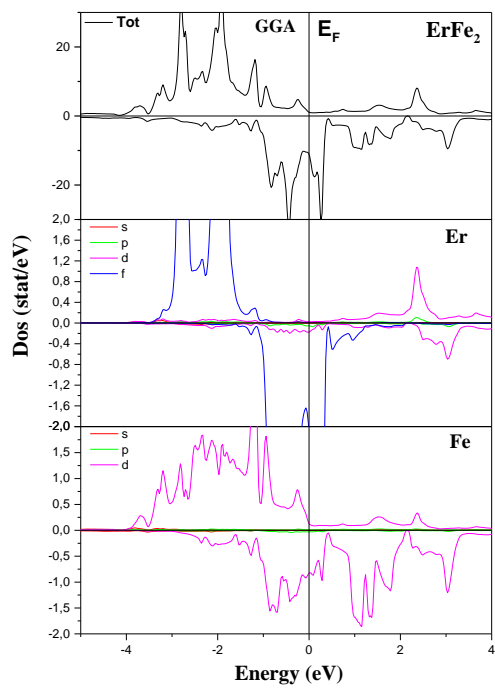
3d de Fe et par les états 4f des atomes RE, la région qui reste est dominée par la 3^{ème} des deux éléments des composés (RE et Fe). Il est bien illustrer d'prés les figure III .7 que la méthode GGA + U joue un rôle très important dans le traitement simultané des électrons des bandes de conduction délocalisées et des états électroniques 3d et 4f situés dans le même schéma de calcul. Nous avons ajouté la valeur U pour décaler - dans une certaine mesure - les états 3d et 4f vides les plus élevés vers la bande de conduction. Nous notons clairement qu'il existe un chevauchement entre les bandes de conduction et de valence au niveau de Fermi (E_F) pour les DOS obtenu. Ce chevauchement est assez important pour indiquer une base métallique avec différentes valeurs de DOS à E_F , $N(E_F)$ (Tableau III. 3). De plus, (γ) qui est le coefficient de chaleur spécifique électronique, fonction de la densité d'états, peut être calculée comme suit:

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 N(E_F) K_B^2$$

Ici, $N(E_F)$ est la densité d'états à l'énergie de Fermi (E_F), et k_B est la constante de Boltzmann. La DOS calculé à l'énergie de Fermi $N(E_F)$ nous a aidés à trouver le coefficient strict de la chaleur spécifique électronique (Tableau III. 3).

Les valeurs non nulles de $N(E_F)$ obtenues dans le (Tableau III. 3) confirment également la nature métallique de tous les composés étudiés. Les caractéristiques électroniques sont donc des aspects énormes pour différencier le type de conduisant des porteurs de charge (de type n ou de type p) autour de Fermi niveau.





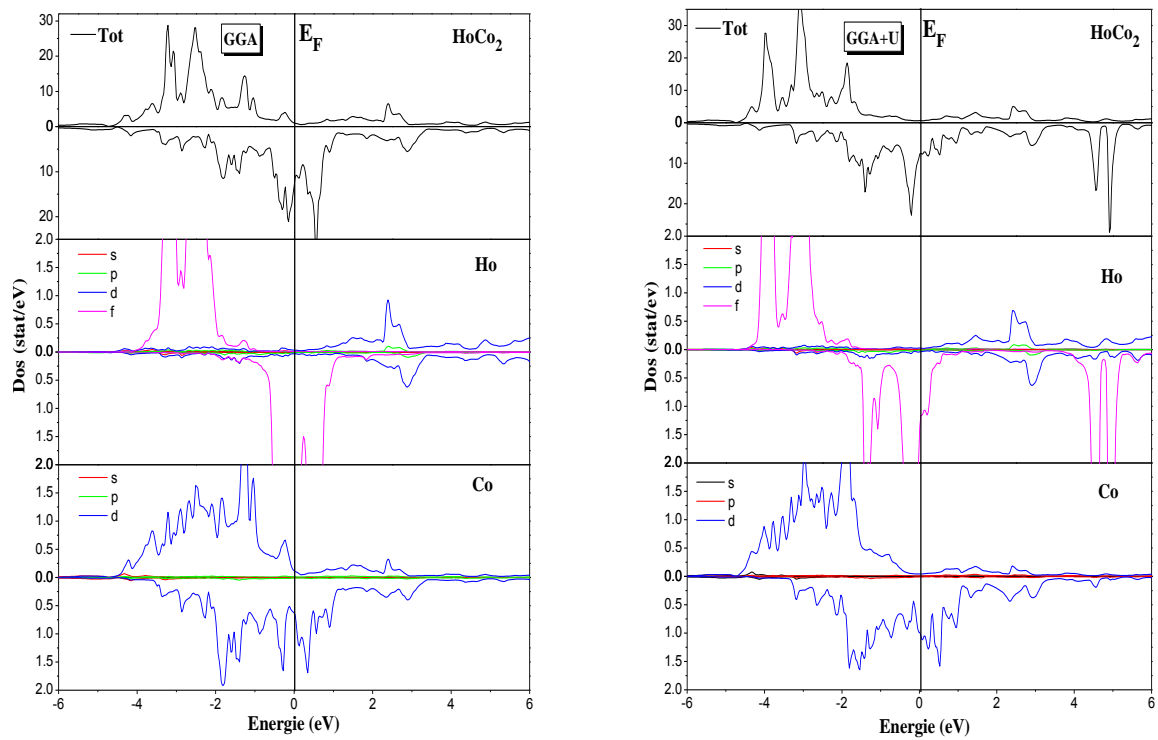


Figure III. 6: Densité d'états total TDOS et partielle PDOS (Spin up et Spin down) des composés DyFe_2 , HoFe_2 , ErFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2 obtenu par la (GGA et GGA+U).

	Spin Up		Spin Down	
	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U
DyFe₂				
N(E _F)	2.39	1.94	20.04	23.93
γ	0.40	0.33	3.46	4.13
HoFe₂				
N(E _F)	2.46	1.77	16.35	4.97
γ	0.42	1.59	2.82	0.85
ErFe₂				
N(E _F)	1.17	1.77	10.70	1.97
γ	0.20	0.30	1.85	0.34
SmFe₂				
N(E _F)	18.519	2.035	5.178	8.410
γ	3.166	0.347	0.885	1.438
HoCo₂				
N(E _F)	0.952	0.753	11.428	7.611
γ	0.162	0.128	1.954	1.301

Tableau III. 3 : La densité d'états à l'état des énergies de Fermi $N(E_F)$ état/ Ry et le Coefficient de chaleur spécifique électronique nue γ (mJ / mole.K²).

III.3. Propriétés magnétiques

III.3.1 Introduction

Cette partie est dédiée à l'étude des propriétés magnétiques des composés $REFe_2$, où RE est un élément de terre rare (RE = Dy, Ho, Er, et Sm).

Dans le but de caractériser ces composés du point de vue magnétique, nous avons utilisé des mesures magnétiques diverses. Nous avons choisi d'étudier des composés ferromagnétiques avec des terres rares lourdes de nature différente: Dy, Ho, Er, et Sm.

Nous avons rassemblé dans le tableau III .4 quelques données magnétiques issues de la littérature et de nos travaux sur quelques systèmes de référence. Les moments magnétiques totaux et partiels et les valeurs d'aimantation à saturation des composés étudiés dans cette thèse sont aussi synthétisés dans le tableau III .4. Ces caractéristiques seront évaluées dans les paragraphes suivants.

Le tableau III .4 récapitule les valeurs magnétiques totaux et partielles du moment magnétique par atome des composés $DyFe_2$, $ErFe_2$, $HoFe_2$, $SmFe_2$ et $HoCo_2$ calculés en utilisant les approximations GGA et GGA + U. En comparaison, nous avons inclus quelques résultats expérimentaux de la réf [16] qui ont été obtenus par analyse (DRX) diffraction des rayons X. De plus, nous avons constaté que la contribution des terre rare (RE = Dy, Er, Ho et Sm) aux moments magnétiques totaux est plus élevée que que les atomes Co et Fe, qui est probablement due à l'état d- (Fe et Co) qui montre une fragmentation d'échange. Par conséquent, nous notons que le moment magnétique est principalement situé dans l'atome RE pour tous les composés. Il est clairement mentionné que le GGA + U donne de plus grandes valeurs de moments magnétiques que ceux obtenus par la méthode GGA, car le PDOS de RE et les atomes de des métaux de transitions ont été déplacés en raison de la corrélation électron-électron. Il est également important de noter que le calcul du moment magnétique total M_t des cinq composés est réalisé par l'intégration sur la cellule entière. À notre

connaissance, il n'existe aucune donnée expérimentale des composés DyFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2 pour comparer les résultats obtenus des moments magnétiques.

À travers les résultats du tableau III .4, nous remarquons que le composé HoCo_2 a une propriété magnétique plus faible que le composé HoFe_2 , et cela dû à l'atome de Fe.

DyFe₂		M_{tot}	M_{Dy}	M_{Fe}	M_{int}
Our work	GGA	7.533	4.696	1.545	-0.253
	GGA+U	9.949	4.694	3.363	-1.471
Exp.					
HoFe₂		M_{tot}	M_{Ho}	M_{Fe}	M_{int}
Our work	GGA	6.351	3.580	1.534	-0.297
	GGA+U	10.392	3.865	3.348	-0.169
Exp.		5.11a	-	-	-
ErFe₂		M_{tot}	M_{Er}	M_{Fe}	M_{int}
Our work	GGA	6.568	2.481	2.175	-0.263
	GGA+U	7.925	2.688	3.403	-1.569
Exp (μ_B /f.u.)		4.75 ^a	-	-	-
SmFe₂		M_{tot}	M_{Sm}	M_{Fe}	M_{int}
Our work	GGA	8.926	5.192	1.532	0.670
	GGA+U	13.137	5.739	3.283	0.832
HoCo₂		M_{tot}	M_{Ho}	M_{Co}	M_{int}
Our work	GGA	5.509	3.546	1.202	-0.441
	GGA+U	5.525	3.332	1.492	-0.791

^aRef.[16]

Tableau III .4 : Les moments magnétiques totaux et partiels calculés (μ_B) des composés DyCo_2 ,

HoFe_2 , ErFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2 .

III.4. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques des matériaux ont un intérêt capital en science et technologie. Ces propriétés représentent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est cruciale pour le domaine de la science de l'ingénierie. Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Le domaine dans lequel la relation entre force et déformation est linéaire et changeable est dit domaine d'élasticité où les déformations sont petites et le solide revient à sa forme initiale. Ce comportement observé pour tous les matériaux est dit élastique. Si la déformation dépasse un certain seuil, on constate deux type de matériaux fragiles ou ductiles, pour le premier modèle la rupture est évidente, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage on cite comme exemple les cristaux cubiques à basse température, pour les matériaux ductiles se déforment de manière irréversible. Ceci est la conséquence du glissement des plans atomiques les uns sur les autres. Ce glissement de plans atomiques se fait à l'aide du déplacement de défauts linéaires appelés dislocations. La relation entre les contraintes et les déformations dans les cristaux s'identifier à partir des constantes élastiques. Donc l'objectif de cette partie de ce chapitre est de déterminer les constantes élastiques et de présenter l'évolution de ces constantes sous l'effet de la pression et la température.

Afin de calculer les constantes élastiques d'un matériau, on déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée $R = (a, b, c)$ en une autre, déformée, $R' = (a', b', c')$. Pour une structure cubique on a seulement trois constants élastiques tels que C_{11} , C_{12} , et C_{44} nous adoptons une approche fondée sur les travaux de Mehl [22-23], Par ailleurs, le module de compressibilité B est lié aux constantes élastiques C_{11} et C_{12} par la formule suivante :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3. \quad (\text{IV.22})$$

La stabilité mécanique d'un système cubique faite par Born et Huang suscite que les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} se conforment aux conditions suivantes :

$$C_{44} > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0; \text{ et } C_{11} > |C_{12}|.$$

Les constantes élastiques C_{11} - C_{12} d'un matériau sont déterminées à compter du calcul de l'énergie à volume conservé par l'application du tenseur de contraintes orthorhombiques données par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.23})$$

où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte a un effet sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V_0 \delta^2 + O(\delta^4) + \dots, \quad (\text{IV.24})$$

Avec $E(0)$ l'énergie du cristal sans contrainte et V_0 le volume du cristal avant l'application de la contrainte.

Pour le module d'élasticité C_{44} est estimée par un tenseur de contraintes monocliniques à volume conservé par l'expression suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\delta & 0 \\ \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.25})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{IV.26})$$

La stabilité des propriétés mécaniques des composés (DyFe_2 , ErFe_2 , HoFe_2 , SmFe_2 et HoCo_2) est traité par le calcul de leur constantes élasticité C_{ij} . Ces constantes sont calculées en utilisant la variation de l'énergie totale en fonction du volume qui brise la symétrie (Le calcul

est détaillé dans la référence [24]). Les phases stables des matériaux dépendent essentiellement de la définition positive de la matrice de rigidité [25]. Pour la structure cubique, les conditions de stabilité suivantes, appelés critères de Born Huang [26], sont définis comme suit: $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} > C_{12}$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$

Les constantes élastiques C_{ij} sont estimées à partir des calculs des premiers principes pour les composés REFe₂. Ensuite, en utilisant ce qui suit relations standard [27-28]:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (4)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (5)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (6)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (7)$$

Nous avons également calculé le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν , le module d'Young E , le facteur d'anisotropie A et le facteur de Pugh B / G . Le tableau III. 5 résume les modules d'élasticité et les constantes élastiques obtenus pour les composés sous étude calculés selon la méthode GGA. On peut noter que les constantes élastiques obtenues répondent aux critères de stabilité mécanique de la structure cubique [29], et par conséquent, ces composés sont considérés mécaniquement stables. De plus, une valeur positive de la pression de Cauchy ($p_c = C_{12} - C_{44}$) [30-31] a été calculée et attribuée à ces matériaux, en outre, le rapport de module de Pugh B / G [32-33] était supérieur à 1.75, ce qui indique clairement un caractère ductile des cinq composés étudiés. Les valeurs calculées de C_{44} se sont révélés très petites par rapport à celles de C_{11} , qui ont à leur tour une relation significative avec la compression unidirectionnelle le long de la direction cristallographique principale,

indiquant de ce fait une forte résistance à la compression unidirectionnelle en comparaison à la déformation de cisaillement. En outre, nous avons noté que la valeur plus élevée du module de masse et du module de Young ont montré une forte incompressibilité pour les cinq composés étudiés. De plus, les valeurs du coefficient de Poisson obtenues pour tous nos composés sont supérieures à 0.25, ce qui indique aussi une contribution dans la liaison interatomique [34]. Pour un cristal isotrope, le facteur A prend la valeur 1, tandis que toute autre valeur qui n'est pas égal à l'unité le cristal possède une un degré d'anisotropie élastique [35]. En effet, nous avons remarqué que les résultats trouvés sont relativement différente de l'unité, ce qui montre que composés binaires ont une faible anisotropie avec une faible probabilité de défauts de structure au cours de leur processus de croissance. À notre connaissance, aucune données expérimentales ou valeurs théoriques des modules d'élasticité pour le REFe₂ (RE = Dy, Er et Ho) et HoCo₂ sont disponibles dans la littérature, et par conséquent, nos résultats actuels pourraient servir comme référence.

	C₁₁	C₁₂	C₄₄	G	E	v	A
DyFe₂	178.23	108.02	71.34	61.64	156.65	0.270	0.432
HoFe₂	168.31	105.47	90.98	67.15	166.36	0.238	0.543
ErFe₂	171.87	103.71	86.20	65.35	162.71	0.244	0.529
SmFe₂	167.14	106.23	79.64	59.96	148.88	0.264	2.615
HoCo₂	170.53	104.33	84.17	63.742	164.91	0.294	2.54

Tableau III. 5 : Les constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa) et polycristallines, module d'élasticité (module de cisaillement G (en GPa), module de Young E (en GPa), Coefficient de Poisson (v) facteur de cisaillement anisotrope et rapport B / G des composés DyFe₂, HoFe₂, ErFe₂ SmFe₂ et HoCo₂.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D.J. Kvasnicka, WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties vol. 2001, Karlheinz Schwarz, Technische Universitat, Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031 1-2.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.
- [3] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [6] D.C. Langreth, J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5469.
- [7] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1990) 3865.
- [8] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [9] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. (London)* 276 A (1963) 238–257.
- [10] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam, A.V. Lukoyanov, *J. Alloy. Compd.* 640 (2015) 56–71.
- [11] G.K.H. Madsen, P. Novak, *Euro. Phys. Lett.* 69 (2005) 777–783.
- [12] V.I. Anisimov, J. Zaane, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [13] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [14] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 244.
- [15] M.J. Bentall, R.C. Ward, E.J. Grier, M.R. Wells, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 6493–6512.
- [16] D.M. Gualtieri, K.S.V.L. Narasimhan, W.E. Wallace, *AIP Conf. Proc.* 29 (1976) 592, <https://doi.org/10.1063/1.30470>.
- [17] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *Int. J. Refrig.* 37 (2014) 223.

- [18] M.C. Grijalva-Castillo, C.R. Santillán-Rodríguez, R. J. Sáenz-Hernández, M.E. Botello-Zubiate and J.A. Matutes-Aquino, *Materials* 2018, 11, 1804.
- [19] H. Samata, N.Fujiwara, Y. Nagata, T.Uchida, M.Der Lan, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol 37 (1998) 5544.
- [20] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux. / *Journal of Alloys and Compounds* 455 (2008) 73–76.
- [21] S Khmelevskiy and P Mohn, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 9453–9464. Printed in the UK.
- [22] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493
- [23] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311.
- [24] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, M. Rabah, *Phys. Status Solidi B* 246 (7) (2009) 1580.
- [25] F.I. Fedoras, *Theory of Elastic Waves in Crystals*, Oxford University Press, New York, 1985.
- [26] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory and Experiment I*, Springer Verlag, Berlin, 1982.
- [27] H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, A.H. Reshak, *Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 3515.
- [28] W. Voigt, (1928), Eds. B.G. Teubner, Leipzig, Berlin, (1928).
- [29] J. Wang, S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4182.
- [20] D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992) 345.
- [31] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, Y. Ma, Y. Xie, A. Svane, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 125108.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode ab-initio dite méthode linéaire des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) dans la cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code de calcul Wien2k.

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude de la stabilité magnétique, structurale, propriétés électroniques et élastiques des cinq composés intermétalliques DyFe_2 , HoFe_2 , ErFe_2 , SmFe_2 , et HoCo_2 dans la phase de Laves de structure cubique C15. Pour calculer les différentes propriétés de ces composés, nous avons utilisé l'approximation GGA et GGA+U implémentée dans le code utilisé.

Nous avons étudié les propriétés structurales des composés terres rares binaires DyFe_2 , HoFe_2 , ErFe_2 , SmFe_2 , et HoCo_2 à savoir le paramètre de maille, le module de compression et sa dérivé première en utilisant les deux approximations GGA et GGA + U. Les résultats obtenus montrent que la GGA + U améliore les paramètres structuraux par rapport au GGA et nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

L'examen de l'évolution des structures électroniques, nous a permis de constater que les atomes de Fer (Fe) sont les premiers responsables de la métallicité de DyFe_2 , HoFe_2 , ErFe_2 , SmFe_2 . L'origine de la dureté peut être principalement attribuée à la liaison entre atomes du même type des métaux de transitions (Dy - Dy, Er - Er, Ho - Ho et Sm - Sm). La différence d'électronégativité qui existe entre les atomes de types différents (Fe,Co) et (Dy, Er, Ho, Sm) est responsable de la polarité de la liaison donnant lieu à la rigidité intrinsèque. On a étudié également les propriétés électroniques à savoir la densité d'états à l'énergie de Fermi et le coefficient de chaleur spécifique électronique.

Nous avons étudié les propriétés magnétiques des cinq composés dans l'état ferromagnétique ou Le calcul du moment magnétique total, partiel et interstitiel pour ces binaires est en bon accord avec les travaux qui existent dans la littérature.

De même, l'étude réalisée sur les composés REFe₂ montre que la substitution du Fer (Fe) par le cobalt (Co) maintient le caractère ferromagnétique, conduit à une diminution du moment magnétique sur les sites des éléments magnétiques.

on s'est intéressé aussi aux propriétés élastiques tel que le module de cisaillement G, le coefficient de Poisson ν , le module d'Young E, le facteur d'anisotropie A et le facteur de Pugh B / G. nos composés répondent aux critères de stabilité mécanique de la structure cubique, et donc ils sont considérés mécaniquement stables, le facteur de Pugh B / G indique un caractère ductile des composés.

Cette analyse a montré que les phases de Laves ont une bonne ductilité, une haute dureté et une rigidité très intéressante.

Ce travail en perspective devrait aider à l'intégration de l'informatique de matériaux dans la conception de nouveaux matériaux et augmenter aussi nos chances de découvrir des nouvelles propriétés qui ne sont pas obtenues. Par ailleurs, ce travail peut être poursuivi en appliquant une autre technique de datamining qui soit prédictive.

ABSTRACT

In this study, the structural, magnetic and electronic characteristics of the cubic MgCu₂-type binary Laves phases REFe₂ (RE = Dy, Er, Ho et Sm) and HoCo₂ compounds have been investigated. To describe the correlation effects with high accuracy, the spin density functional theory (DFT) was used within the generalized gradient approximation (GGA) to estimate the exchange correlation potential and the GGA + U (U: Hubbard parameter) calculations. The parameter of the lattice and magnetic moments at the equilibrium state were found to be in good agreement with the available experimental data. We have calculated the magnetic moments of RE (RE = Dy, Er, Ho et Sm) and Fe and Co in their binary compounds, by using GGA and GGA + U methods. The value of the Fe magnetic moments was found to be higher than that of RE. The obtained results have also shown that the GGA + U method is the best to describe our systems. We have also projected the electronic structures and the spin-polarized density of states (DOS) of the RE-4f and Fe-3d orbital. The REFe₂ compound has shown to exhibit a metallic behavior with a small spin-down electronic density of states at the Fermi level in both the GGA and GGA + U approximations.

Keywords : Binary Laves phases Density of states GGA Magnetic properties

Résumé :

Dans cette étude, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques, électroniques et élastiques des composés intermétalliques terre rares REFe₂ (RE = Dy, Er, Ho et Sm) et HoCo₂ dans la phase de Laves de structure cubique MgCu₂ (C15).

Pour décrire les effets de la corrélation avec une grande précision, et pour estimer le potentiel de d'échange et de corrélation, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) et GGA + U (U: paramètre Hubbard). Les paramètres du réseau et les moments magnétiques à l'état d'équilibre calculés sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles. Nous avons calculé les moments magnétiques de RE (RE = Dy, Er, Ho et Sm) et Fe et Co dans leurs composés binaires, en utilisant les méthodes GGA et GGA + U. La valeur des moments magnétiques de Fe s'est avérée supérieur à celui de RE. Les résultats obtenus ont également montré que la méthode GGA + U est la meilleure pour décrire nos systèmes. Nous avons également projeté les structures électroniques et la densité d'états polarisés en spin (DOS) des orbitales RE-4f et Fe-3d.

Le composé REFe₂ a montré un comportement métallique avec une petite densité électronique d'états au niveau de Fermi dans les approximations GGA et GGA + U.

Les mots clés : phases de Laves binaires, Densité d'états GGA, Propriétés magnétiques

الملخص:

في هذا العمل ، قمنا بدراسة الخصائص البنيوية ، المغناطيسية ، الإلكترونية و المرورية لعناصر الارض النادرة لأطوار الموجات الثنائية من النوع $MgCu_2$ المكعبة للمركبات (RE = Dy, Er, Ho et Sm) لوصف تأثيرات الارتباط بدقة كبيرة ، ولتقدير إمكانات ارتباط التبادل ، استخدمنا نظرية الدالة الكثافية (DFT) مع تقريب التدرج المعمم (GGA) و (GGA + U). كما تبين أن ثوابت الشبكة والعزوم المغناطيسية تتوافق جيداً مع القيم التجريبية المتاحة وفقاً لتقريب الانحدار المعمم. قمنا بحساب اللحظات المغناطيسية لـ (RE = Dy, Er, Ho et Sm) و Co و Fe في مركباتهم الثنائية ، باستخدام طرق GGA و GGA + U. قيمة العزوم المغناطيسية للعنصر Fe وجدناها أعلى من العنصر ، كما أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن طريقة GGA + U هي أفضل لوصف أنظمتنا. قمنا أيضاً بإسقاط الهياكل الإلكترونية والكثافة المستقطبة للدوران (DOS) لمداري RE-4f و Fe-3d. أظهر مركب $REFe_2$ سلوكاً معدنياً مع كثافة إلكترونية صغيرة متدرجة للحالات على مستوى Fermi في كل من تقديرات GGA و GGA + U.

الكلمات المفتاحية : السبائك المسماة Laves الثنائية ، كثافة الحالة GGA ، الخصائص المغناطيسية

LISTE DES ABREVIATIONS

<i>a, c</i>	Paramètres de maille élémentaire.
<i>e</i>	Relatif aux électrons.
<i>m</i>	Masse des électrons.
<i>M</i>	Masse des noyaux.
<i>n</i>	Relatif aux noyaux.
<i>fond</i>	Relatif à l'état fondamental.
<i>MT</i>	Muffin-Tin.
<i>F</i>	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
<i>H.K</i>	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
<i>K.S</i>	Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
<i>DFT</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<i>LDA</i>	Approximation de la densité local.
<i>LSDA</i>	Approximation de la densité locale avec polarisation du spin
<i>LSDA+U</i>	Approximation de la densité locale avec polarisation du spin avec la correction du Hubbard
<i>GGA</i>	Approximation du gradient généralisé.
<i>GGA+U</i>	Approximation du gradient généralisée avec la correction du Hubbard
<i>APW</i>	Ondes planes augmentées.
<i>IBZ</i>	Zone de Brillouin Irréductible.
<i>EXC</i>	Energie d'échange-corrélation.
<i>LAPW</i>	Ondes planes augmentées linéarisations.
<i>FP-LAPW</i>	Ondes planes augmentées linéarisations à potentiel total.
<i>LAPW+lo</i>	Ondes planes augmentées linéarisations en orbitales locales.
<i>APW+lo</i>	Ondes planes augmentées en orbitales locales.

<i>P.P</i>	Relatif à une méthode pseudo-potentielle.
EOS	Equation d'état.
SB	Structures des Bandes.
DOS	Densités des Etats.
TDOS/PDOS	Densité d'états totale / partielle.
MT	Métaux de transition
M_{tot}	Moment magnétique total
Tc	Température de Curie

NOMENCLATURE

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans cette thèse sont listées ci-dessous:

E_g	Largeur de la bande interdite (gap).
E_v	Energie maximale de la bande de valence.
E_c	Energie minimale de la bande de conduction.
μ	Déplacement de l'anion de sa position idéal.
α	Ecart des longueurs de liaisons.
\acute{r}	Vecteur position pour les électrons.
\acute{R}	Vecteur position pour les noyaux.
t	Variable de temps.
\acute{K}	Vecteur d'onde.
\acute{k}	Point de la première zone de Brillouin.
\acute{G}	Vecteur du réseau réciproque.
λ	Longueur d'onde.
E_{xc}	Energie d'échange-corrélation
H	Hamiltonien d'un système.
\hat{H}	L'opérateur hamiltonien du cristal
E	L'énergie totale du système.
Ψ	Fonction d'onde décrivant l'état du système.
T_n	énergiecinetiquedesnayaux
T_e	énergiecinetiquedesélectrons
V	Energie potentiel Muffin-tin.
V_{n-n}	énergiepoteield'interactionentrelesnoyaux
V_{n-e}	énergiepoteield'atracionentrenoyaulelectrons

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

M_e La masse de l'électron.

M_n La masse du noyau.

V_{eff} Potentiel extérieur effectif.

V_{Hartree} Potentiel de Hartree.

V_{xc} Potentiel d'échange et corrélation.

$V_{X\alpha}$ Potentiel local.

W Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.

U_i Répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$.

$F_{\text{H-K}}$ Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

φ_j Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de Kohn-Scham).

ε_j Valeur propre correspondant à la fonction propre φ_j .

$C_{j\alpha}$ Fonctions de l'expansion.

S Matrice de recouvrement.

α Paramètre de mixage.

R_α Rayon de sphère.

E_l Energie de linéarisation.

Y_l^m Harmonique sphérique.

ρ Densité électronique d'un système.

ρ_{fun} Densité électronique de l'état fondamental

ε Fonction diélectrique d'un système.

ε_1 Partie réelle de la fonction diélectrique d'un système.

ε_2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique d'un système.

∇ Opérateur gradient (en coordonnées cartésiennes).

Δ Opérateur Laplacien (en coordonnées cartésiennes).

Quelques constantes

- h*** Constante de Planck : $6,626\ 18(4) \cdot 10^{-34}$ J.s ($\hbar = h/2\pi$)
- m_e*** Masse de l'électron : $9,109\ 53(5) \cdot 10^{-31}$ kg
- e*** Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5) \cdot 10^{-19}$ Coulomb
- a₀*** Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5) \cdot 10^{-10}$ m
- c*** Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s⁻¹

Accepted Manuscript

SPIN

Article Title: DFT study on the electronic structure and the magnetic properties of SmFe₂ and HoCo₂ binary cubic C15-Laves phases

Author(s): Toufik Benmedjahed, Ali Bentouaf, Mokhtar Berrahal, Mohammed Ameri

DOI: 10.1142/S2010324720500204

Received: 30 December 2019

Accepted: 20 May 2020

To be cited as: Toufik Benmedjahed *et al.*, DFT study on the electronic structure and the magnetic properties of SmFe₂ and HoCo₂ binary cubic C15-Laves phases, *SPIN*, doi: 10.1142/S2010324720500204

Link to final version: <https://doi.org/10.1142/S2010324720500204>

This is an unedited version of the accepted manuscript scheduled for publication. It has been uploaded in advance for the benefit of our customers. The manuscript will be copyedited, typeset and proofread before it is released in the final form. As a result, the published copy may differ from the unedited version. Readers should obtain the final version from the above link when it is published. The authors are responsible for the content of this Accepted Article.

DFT study on the electronic structure and the magnetic properties of SmFe_2 and HoCo_2 binary cubic C15-Laves phases.

Toufik Benmedjahed^{1,2}, Ali Bentouaf^{1,3*}, Mokhtar Berrahal¹ and Mohammed Ameri^{1,2}

¹Laboratory of Physico-chemistry of advanced materials, University Djillali Liabès, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria.

²Physic Department, Faculty of Science, University of Djillali Liabès, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria.

³Faculty of Technology, University of Dr Moulay Tahar, 20000 Saida, Algeria.

Abstract

In this study, we report the electronic structure properties of SmFe₂ and HoCo₂ binary Laves phases compounds using the density functional theory (DFT) method. We treated the exchange correlation potential with generalized gradient approximation (GGA), in addition, GGA+U (U: Hubbard correction) calculations was applied to describe the correlation effects. At the equilibrium state, the lattice parameter a_0 is found in favorable agreement with the available data. We also treated the magnetic properties of SmFe₂ and HoCo₂, respectively, it is shown that the magnetic moments values of Sm and Ho atoms are larger than those of Fe and Ho elements. We note that the GGA with Hubbard correction (U) provides the best description of our systems. We also illustrated the band structures, the total and the partial densities of states (DOS) of the Rare Earth -4f (Sm and Ho) and Transition Metals-3d (Fe and Co) orbitals. For both approximations used, the SmFe₂ and HoCo₂ binary compounds have a metallic character at the Fermi level. This investigation shows the importance of the treatment of correlated electrons for a clear and accurate description of these binary compounds of the Laves phases family.

Keywords: Binary Laves phases; DOS; Hubbard; GGA; Electronic properties; Metallic character.

* Corresponding author: (Ali BENTOUAF)

E-mail: lilo.btf@gmail.com

1. Introduction

Heavy rare earth elements (RE) are found in a wide range of new innovative materials in different fields of application. Important examples can be found in the cubic Laves phases compounds like SmFe_2 and HoCo_2 , which has outstanding permanent magnet properties [1]. It is noted that there exist intermetallic compounds based on rare earth "RE" (Sm and Ho) with transition metals "TM" (Co and Fe) of the Laves phases binary REX_2 which represent materials interesting in multiple fields of research in different foci, ranging from new technology applied to the most fundamental aspects of the electronic structure of solids due to their important electronic and magnetic properties as well as their high Curie temperature, but also to their reliability in high technological applications [2-3]. Recently, SmFe_2 and HoCo_2 binary compounds in the cubic Laves phases have been studied by several experimental and theoretical research groups. C.M. Bonilla and coworkers measured experimentally the X-ray magnetic circular dichroism (XMCD), transverse (TS) magnetic susceptibility and longitudinal (χ_{ac}) in the HoCo_2 binary compound as a function of applied magnetic field and temperature [4]. In another paper, J. Prchal *et al.* studied the magnetism in RCO_2 (R = Dy, Ho, Er and Tm) under hydrostatic pressure [5]. María C. Grijalva-Castillo and coworkers used the first order reversal curve method for the analysis of magnetic hysteresis in SmFe_2 melt spun ribbons, revealing the dominant interactions in the systems [6]. Finally, Mn substitution of Fe in SmFe_2 is investigated and the structure, magnetic anisotropy, and magnetostriction of $\text{Sm}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2$ ($0 < x < 0.20$) alloys are reported by Y. Wang *et al* [7]. In this investigation, we have studied the electronic structure characteristics and their magnetic properties of HoCo_2 and SmFe_2 Laves phase compounds. To understand the magnetic and electronic phenomena spatially at the Fermi level of the rare earth atoms (Sm, Ho) and the transition metal elements (Co, Fe), we applied the Hubbard correction (U) added to the GGA. To the best of our knowledge, no detailed theoretical study have been yet performed on these compounds

The remainder of this paper is planned as follows: in Sec. 2, the method used in the calculations has been well described and explained. The calculated results are discussed in Sec. 3. Finally, we finished our work with a conclusion in Sec. 4.

2. Method of calculations

The calculations of the physical properties were performed using the DFT [8,9] theory based on (FP-LAPW) method [10] as embodied in the Wien2k code [10-12]. The electronic exchange-correlation functional was described by GGA [13] and GGA+U (U: Hubbard correction) [14,15]. For strongly correlated systems where the electrons are very localized, the GGA scheme does not give correctly the fundamental state of these systems. For this, Coulomb repulsion must be taken into account between electrons in open layers. To solve this phenomenon, we used a simple approach by adding at the level of the 3d transition metal and 4f rare earth, the Hubbard site interaction correction (U) [16]. For GGA+U calculations, the Coulomb parameters U are taken as 5.4 eV [17,18] for Ho, 7 eV for Sm, 1.6 eV [19] for Co and 5.91 [20] eV for Fe. We used a number of basic FP-LAPW functions up to $R_{MT} * K_{max} = 8$ to ensure the convergence of computed total energy. The muffin-tin sphere radius (R_{MT}) for Sm and Ho are slated to be 2.2 and 1.8 (a.u) for Fe and Co, respectively. The charge density and potential can be augmented up to $L_{max}=10$ by using a plane wave in the interstitial region. The G_{max} value was fixed at 12 (a.u)^{-1} . We also tested the Monkhorst-Pack (MP) meshes of the reciprocal lattice space integration and we found that the special k-points should be performed using 47 special k-points in the Brillouin zone for the two compounds under study [21]. The cut-off energy that distinguishes between the valence state from the core state was taken at -6.0 Ry . During self consistency cycles, the value of the charge convergence when the total energy was stable is selected as 0.0001e.

3. Results and discussion

3.1 Structural properties

The binary Laves phases SmFe_2 and HoCo_2 compounds are stable in the ordered crystal structure C15 with space group 227 (Fd-3m). The Sm and Ho atoms occupy the tetrahedral 8a Wyckoff site (0.125, 0.125, 0.125) while the Co and Fe elements occupy the octahedral 16d site (0,5,0, 5,0,5) as projected in **Fig. 1**. The structural equilibrium properties were initialized by a minimization of E-V data in C15 structure for our compounds. We have computed the lattice constants a_0 , the bulk moduli B_0 , and its pressure derivative B'_0 by fitting the E-V data, using the Murnaghan's [22] equation of state (EOS) given as follows:

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

Table 1 shows the calculated a_0 , B_0 and B'_0 for the both intermetallic compounds. As compared with the available experimental ones [23-26]. We obtained a favorable results with a slight difference between the calculated lattice constants and the experimental values. However, it's worth noting here that the lattice parameter (a_0) tends to increase when we use the GGA +U approach, while the bulk modulus (B) decreases as a consequence of its inverse proportionality to the lattice constant. We plotted the variation of the total energies in dependence on the primitive cell volume for SmFe_2 and HoCo_2 compounds as shown in **Fig. 2**. In order to study the structural stability of our compounds, we have also made a calculation of the formation energy E_f which can be expressed by:

$$E_f = E_{\text{total}}(\text{RE-MT}_2) - [2 E_{\text{Bulk}}(\text{RE}) + 4 E_{\text{Bulk}}(\text{MT})] \quad (2)$$

here $E_{\text{total}}(\text{RE-MT}_2)$ is the total energy per unit cell of SmFe_2 and HoCo_2 compounds, and $E_{\text{Bulk}}(\text{RE} = \text{Sm and Ho})$ and $E_{\text{Bulk}}(\text{MT} = \text{Fe and Co})$ represent the total energies per atom of RE and TM, respectively, in pure solid state. **Table 1** regrouped the calculated results formation energies of SmFe_2 and HoCo_2 compounds. The negative values of E_f for our compounds mean that they are thermodynamically stable, which confirms that they can be synthesized experimentally under equilibrium conditions

3.2 Electronic properties:

Figs. 3-6 show the computed spin-polarized band structures (BS) and density of states (DOS) for the HoCo_2 and SmFe_2 at the calculated equilibrium lattice constants, by using GGA and GGA+U methods. It is clearly noted that the band structure of the two compounds does not show a band gap around the Fermi level E_F , due to the overlap of the valence and conduction bands, which confirms the metallic nature and shows the good conductivity of these materials. To better understand the electronic properties of solids of our compounds, it is necessary to study the distribution of the electron energies of the valence and conduction bands, where the total and partial atomic DOS are calculated. The obtained results by GGA and GGA+U are presented in **Fig. 5** and **6**. We found that the minority and the majority spin of these compounds are anti-symmetric, which confirms the result obtained by the calculated band structures, this remark also shows that we are in the ferromagnetic state. These results are mainly due to the electrons of the 3d states of the transition metals (Fe and Co) and to the contribution of the 4f-(Sm, Ho) states.

For both compounds in GGA approximation, the lower valence band is mostly dominated by the 3d states of Co and Fe atoms, and the upper valence band principally is governed by the 3d- Co and Fe with a small contribution of 4f -(Sm, Ho) states, the remaining region is driven by the 3d of rare earth (Ho and Sm) and transition metal (Co and Fe) elements. However, the

conduction band is governed by the 3d states of transition metals with a visible contribution from the 3d state of Sm and Ho atoms.

It is well known that the application of the Hubbard potential (U) is important for the simultaneous processing of the electronic states 3d, 4f and the electrons of the delocalized conduction bands in the same computation scheme. Since our compounds contain strongly correlated elements, we added the U value to shift the highest states 3d and 4f empty to the conduction band. From the obtained DOS, we clearly observe an overlap between the valence (VB) and conduction (CB) bands around the Fermi level (E_F).

This overlap explains the metallic basis of these intermetallic binary compounds with different values from DOS to E_F , $N(E_F)$ (**Table 2**). Note that the electron specific heat coefficient (γ), which represents a function of the density of states (DOS), was computed by:

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 N(E_F) k_B^2, \quad (3)$$

Here, $N(E_F)$ is the density of states at Fermi energy, and k_B is the Boltzmann constant. The DOS values which cut by the Fermi level (E_F) helped us to find the bare electronic specific heat coefficient (**Table 2**). From the values ($\neq 0$) of $N(E_F)$ obtained in **Table 2**, we confirmed the metallic character of the compounds under study. These electronic properties have enormous and important aspects to know the nature of the type of conducting charge carrier n from the p-type around the E_F .

3.3 Magnetic properties

The computed total and local magnetic moments for SmFe₂ and HoCo₂ intermetallic compounds within the GGA and GGA+U are listed in **Table 3**. In addition, we noted that the contribution of the rare earth elements (Sm and Ho) to the total magnetic moments is higher

compared to the contribution of the transition metal atoms (Fe and Co), which probably come from the d states of these atoms. Consequently, the magnetic moment comes mainly from rare earth atoms [27-28]. It should be noted as well that the calculation of the M_{tot} - which is the total spin magnetic moment of the compound- is performed by the integration over the entire cell. Therefore, it is not only the combination of the moments at the Co, Fe (2 times), Sm and Ho sites, but also that of the moment related to interstitial between these sites. Note that according to the results obtained, the GGA + U gives an important total and partial magnetic moments than those calculated by the GGA approximation, due to the shift of the partial state densities of the Sm and Ho atoms caused by the electron-electron correlation. It is very important to note that we have not found in the literature any experimental or theoretical values for these materials presented in our paper.

4. Conclusion

The electronic structure and magnetic properties of the ferromagnetic cubic MgCu_2 -type binary Laves phases HoCo_2 and SmFe_2 intermetallic materials have been investigated using the FP-LAPW method within GGA and GGA+U schemes based on the DFT. Our calculated lattice parameters were found to be in favorable agreement with the experimental values. We also make a study of the correlation effects on the electronic structure of these materials by applying the Coulomb Hubbard (U) exchange correlation potential. A clear increase of magnetic moments was observed due to the energy shift of the partial densities of Ho, Sm, Co and Fe atoms by the electron-electron correlation. After an analysis of the band structure and the density of states of each compound, it was found that these materials have a purely metallic behavior. Moreover, it should be emphasized that these compounds could be useful for hydrogen storage applications.

Acknowledgments

This work is supported by the Algerian University research project (**PRFU**) under No. **B00L02UN200120200001** and the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (**DGRSDT**), Algeria.

References

- [1] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.* **58**, 2078 (1984).
- [2] S. Khmelevskiy, P. Mohn, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 9453 (2000).
- [3] E. Gratz, A.S. Markosyan, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 385 (2001).
- [4] C. M. Bonilla, J. Herrero-Albillos, A. I. Figueroa, C. Castán-Guerrero, J. Bartolomé, I. Calvo-Almazán, D. Schmitz, E. Weschke, L. M. García and F. Bartolomé, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 156001 (2014).
- [5] J. Prchal, J. ebesta, J. Valenta, M. Mířek, D. Turčínková, L. Lapčák, J. Proklečka, M. Kratochvílová and V. Sechovský, *Proceedings of the 15th Czech and Slovak Conference on Magnetism, Košice, Slovakia, June 17-21 (2013)*.
- [6] María C. Grijalva-Castillo, Carlos R. Santillán-Rodríguez, Renee J. Sáenz-Hernández, María E. Botello-Zubiate and José A. Matutes-Aquino, *Materials* **11**, 1804 (2018).
- [7] Y. Wang, W. J. Ren, Z. H. Wang, Y. Q. Zhang, J. Li, and Z. D. Zhang, *J. Appl. Phys.* **111**, 07A901 (2012).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. J. Kvasnicka, (2001) “WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local orbitals program for calculating crystal properties” (Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001), ISBN 3-9501031 1-2.

- [11] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [12] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* **147**, 71 (2002).
- [13] D. C. Langreth, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **21**, 5469 (1980).
- [14] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1990).
- [15] J. P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1996).
- [16] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. (London)* **276 A**, 238 (1963).
- [17] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K Nigam and A.V. Lukoyanov, *J. Allo. Comp.* **640**, 56 71 (2015).
- [18] G. K. H. Madsen and P. Novak, *Euro. Phys. Lett.* **69**, 777 (2005).
- [19] P. Söderlind, A. Landa, I. L. M. Locht, D. Aberg, Y. Kvashnin, M. Pereiro, M. Däne, P. E. A. Turchi, V. P. Antropov, and O. Eriksson, *Physical Review B* **96**, 100404(R) (2017).
- [20] V. I. Anisimov, J. Zaane, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [21] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [22] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [23] M. C. Grijalva-Castillo, C. R. Santillán-Rodríguez, R. J. Sáenz-Hernández, M. E. Botello-Zubíate and J. A. Matutes-Aquino, *Materials* **11**, 1804 (2018).
- [24] H. Samata, N. Fujiwara, Y. Nagata, T. Uchida, M. Der Lan, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5544 (1998).
- [25] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, *Journal of Alloys and Compounds* **455**, 73 (2008).
- [26] S. Khmelevskiy and P. Mohn, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 9453 (2000).
- [27] A. Bentouaf, T. Benmedjahed, R. Mebsout, B. Aissa, *Solid State Communications* **296**, 42 (2019).
- [28] A. Bentouaf, R. Mebsout, H. Rached, S. Amari, A. H. Reshak, B. Aissa, *Journal of Alloys and Compounds* **689**, 885 (2016).

Table captions

Table 1: Equilibrium parameters of the SmFe₂ and HoCo₂: lattice constant a , bulk modulus B and formation energy E_f .

Table 2: The density of states at Fermi energy $N(E_F)$ states/Ry cell and the bare electronic specific heat coefficient γ (mJ/mole-K²).

Table 3: The calculated total and partial magnetic moments of the SmFe₂ and HoCo₂ compounds.

Table 1

	Lattice parameter a (Å°)		Bulk modulus B (GPa)	E_f (Ry)
	Our work	Exp.	Our work	Our work
SmFe₂				
GGA	7.123	7.415 ^a	95.946	- 2.710
GGA+U	7.913	7.425 ^b	58.452	- 1.020
HoCo₂				
GGA	6.985	7.1512 ^c	133.156	- 2.306
GGA+U	7.095	7.166 ^d	109.778	- 1.551

^aRef.[23]

^bRef.[24]

^cRef.[25]

^dRef.[26]

Table 2

	Spin Up		Spin Down	
	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U
SmFe₂				
$N(E_F)$	18.519	2.035	5.178	8.410
γ	3.166	0.347	0.885	1.438
HoCo₂				
$N(E_F)$	0.952	0.753	11.428	7.611
γ	0.162	0.128	1.954	1.301

Table 3

SmFe₂		M_{tot}	M_{Sm}	M_{Fe}	M_{int}
Our work	GGA	17.185	5.192	1.532	0.670
	GGA+U	25.443	5.739	3.283	0.832
HoCo₂		M_{tot}	M_{Ho}	M_{Co}	M_{int}
Our work	GGA	11.521	3.546	1.202	-0.441
	GGA+U	11.843	3.332	1.492	-0.791

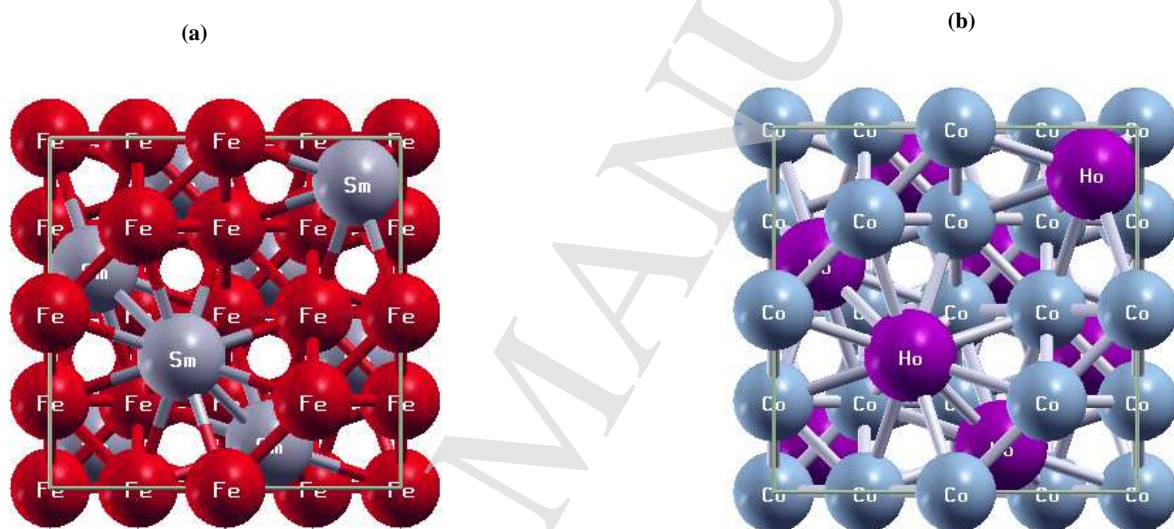


Figure 1: Schematic of unit cell structure of the (a) SmFe₂ and (b) HoCo₂ intermetallic compounds.

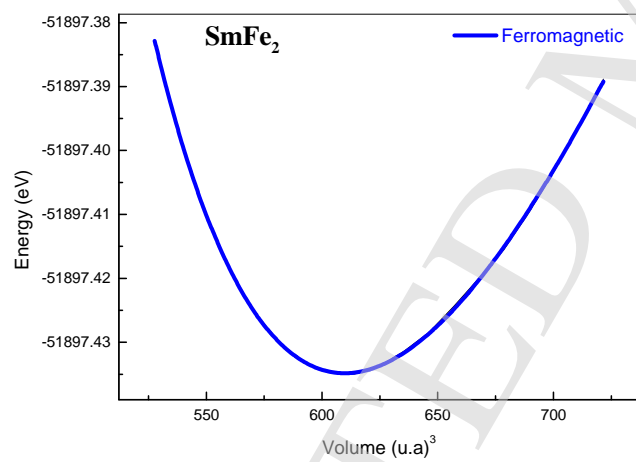
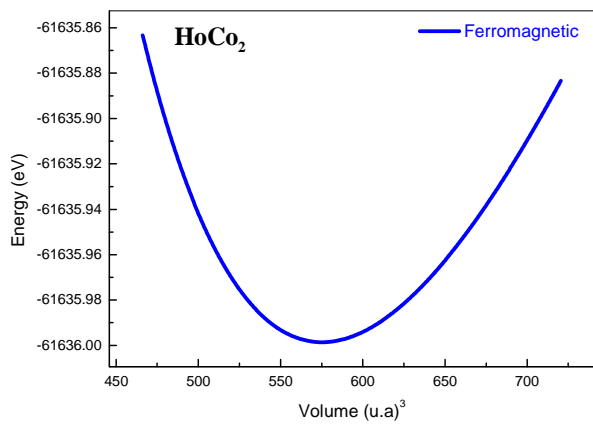


Figure 2: The total energy E_{tot} of the compounds studied as a function of the volume with GGA calculation adjusting by Murnaghan equation.

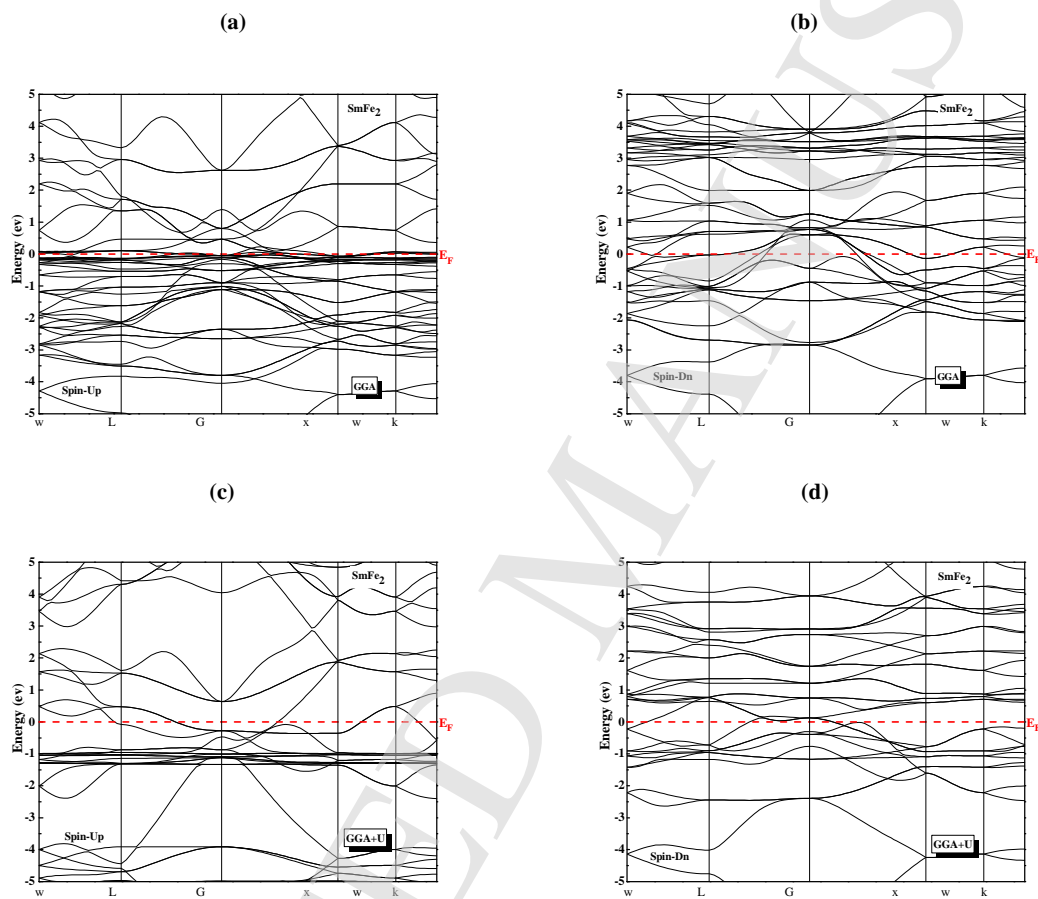


Figure 3: The calculated band structure of SmFe_2 as obtained within (a-d) GGA and GGA+U for spin-up and spin-down.

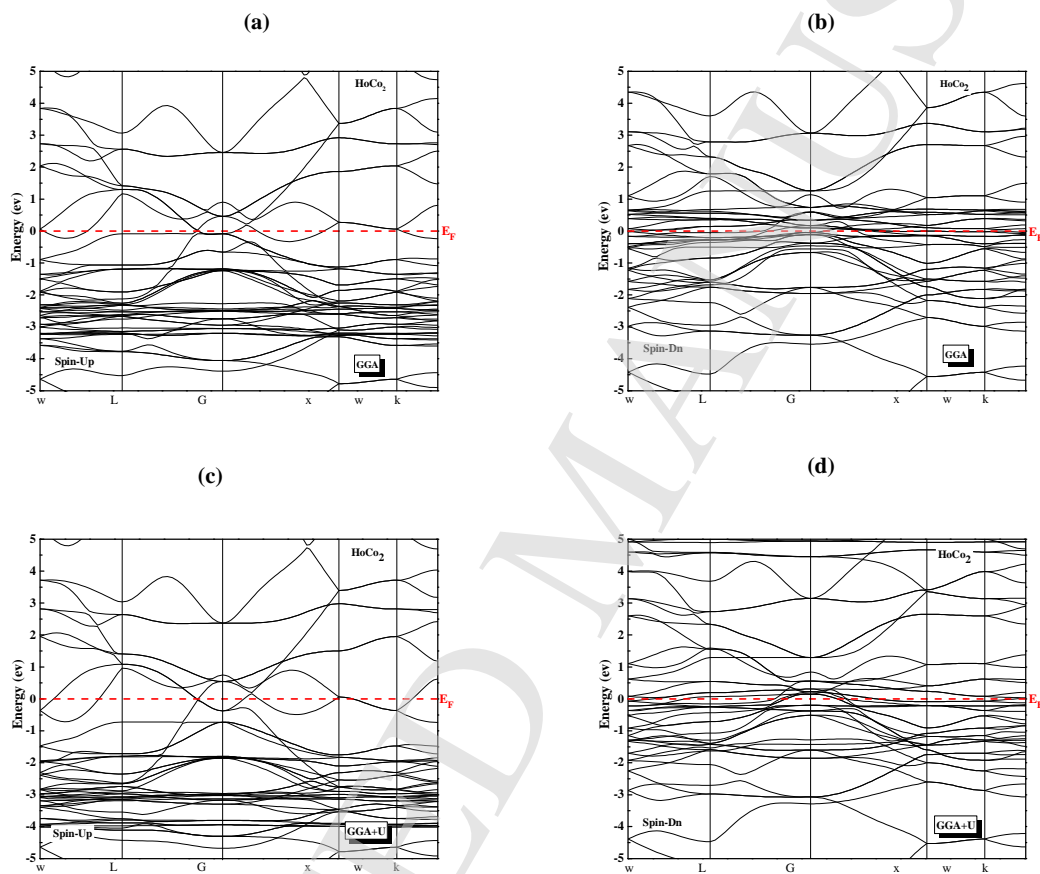


Figure 4: The calculated band structure of HoCo_2 as obtained within (a-d) GGA and GGA+U for spin-up and spin-down.

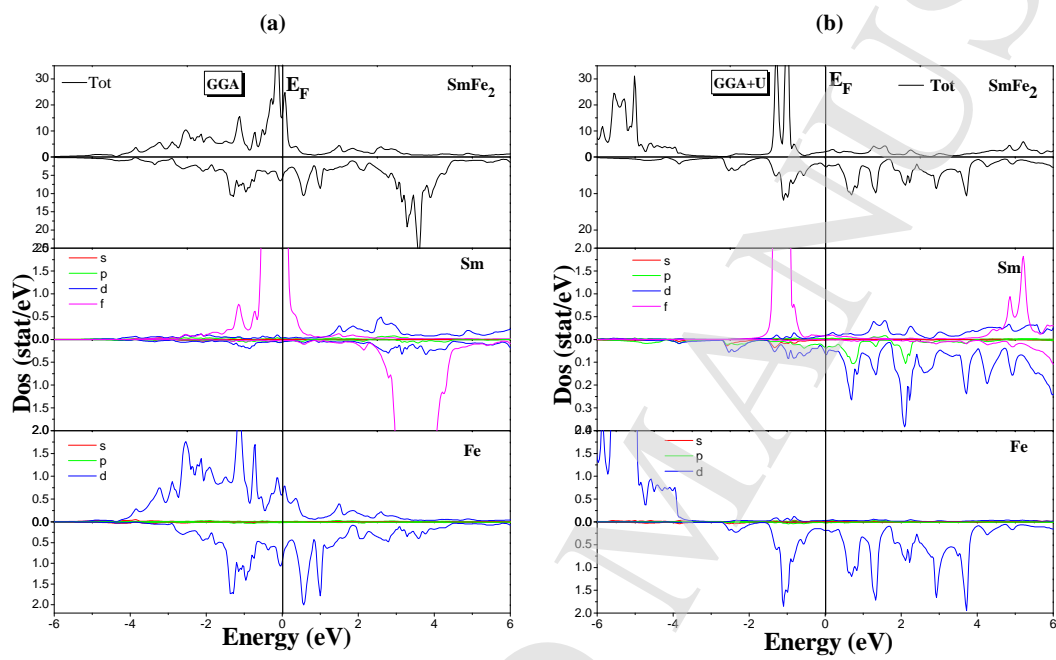


Figure 5: The calculated spin-projected total and partial DOS plots for SmFe_2 compound as obtained within (a) GGA and (b) GGA+U.

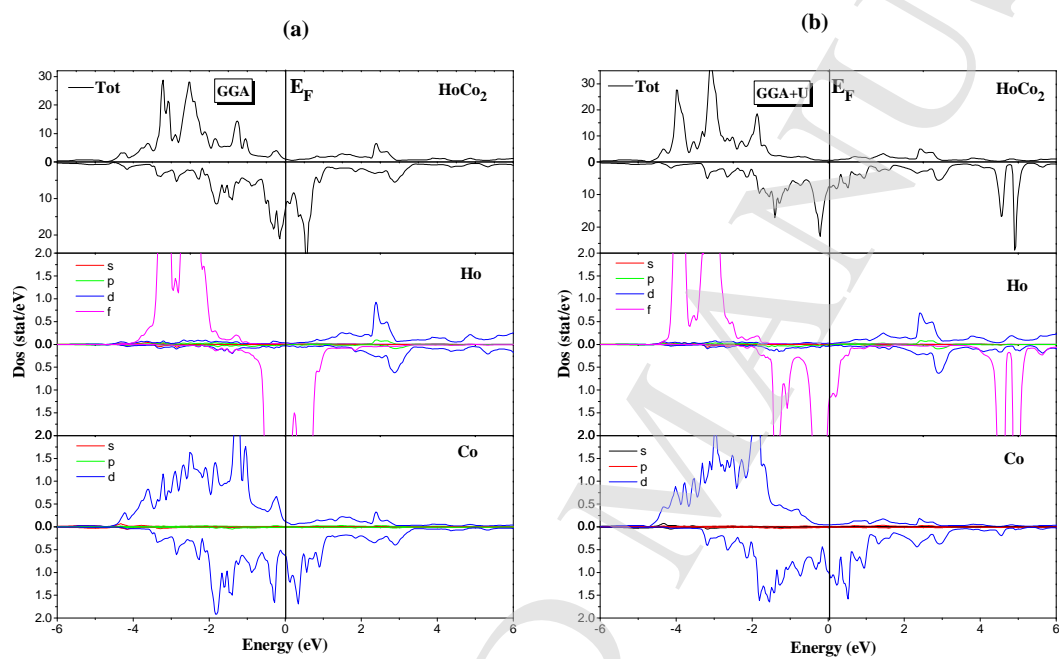


Figure 6: The calculated spin-projected total and partial DOS plots for HoCo_2 compound as obtained within (a) GGA and (b) GGA+U.



Electronic structure of REFe₂ (RE = Dy, Ho and Er) intermetallic compounds: Ab initio spin-density functional theory

Ali Bentouaf^{a,b,*}, Toufik Benmedjahed^{b,c}, Rezki Mebsout^c, Brahim Aïssa^{d,e}

^a Faculty of Technology, Dr Moulay Tahar University, 22000 Saida, Algeria

^b Laboratory of Physico-Chemistry of Advanced Materials, Djillali Liabès University, Sidi Bel-Abbes, Algeria

^c Physics Department, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabès University, Sidi Bel-Abbes, Algeria

^d Qatar Environment and Energy Research Institute (QEERI), Hamad Bin Khalifa University, Qatar-Foundation, P.O. Box 5825, Doha, Qatar

^e MPB Technologies Inc., Department of Smart Materials and Sensors for Space Missions, 151 Hymus Boulevard, Pointe Claire, Quebec, Canada



ARTICLE INFO

Communicated by J. R. Chelikowsky

Keywords:

Binary Laves phases
Density of states
GGA
Magnetic properties

ABSTRACT

In this study, the structural, magnetic and electronic characteristics of the cubic MgCu₂-type binary Laves phases REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compounds have been investigated. To describe the correlation effects with high accuracy, the spin density functional theory (DFT) was used within the generalized gradient approximation (GGA) to estimate the exchange correlation potential and the GGA + U (U: Hubbard parameter) calculations. The parameter of the lattice and magnetic moments at the equilibrium state were found to be in good agreement with the available experimental data. We have calculated the magnetic moments of RE (RE = Dy, Er and Ho) and Fe in their binary compounds, by using GGA and GGA + U methods. The value of the Fe magnetic moments was found to be higher than that of RE. The obtained results have also shown that the GGA + U method is the best to describe our systems. We have also projected the electronic structures and the spin-polarized density of states (DOS) of the RE-4f and Fe-3d orbital. The REFe₂ compound has shown to exhibit a metallic behavior with a small spin-down electronic density of states at the Fermi level in both the GGA and GGA + U approximations.

1. Introduction

Binary rare earth iron REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compounds in the cubic Laves phase exhibit interesting physical properties due to the metamagnetic REX₂ transition attributed on the one hand to the instability of the metal transition moment [1–3], and to their robust internal order with localized *f*-electron of RE elements, on the other hand. Of the various rare earth (RE) intermetallic compounds with transition-metals (TM), the REX₂ binary Laves phase compounds with ferromagnetic iron element (Fe) have been particularly attractive for the fundamental study that includes their magnetic and electronic properties and the high Curie temperature, but also for their potential technological applications [4,5].

Several experimental and theoretical investigations have been carried out to date to study various characteristics of REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compounds. Jacek Cwik and coworkers [6] established through X-ray diffraction analysis that the crystal structure of the ErFe_{2-x}Al_x Laves phases can be appropriately illustrated by the C15 type (space group Fd-3 m) in the samples with Al content of 0.36 < *x* < 0.75 and 1.4 < *x* < 2.0. In another work, M. J. Bentall et al. [7] studied the

structural properties of a series of high quality Laves phase superlattice samples including DyFe₂ grown by molecular beam epitaxy process. H. Pawar [8] investigated the thermo-electric properties of RENi₂ (RE = Dy, Ho and Er) Laves phase compounds via the first principle calculations using FP-LAPW method with LSDA + U approximation for exchange and correlation effect and using the equation of Boltzmann transport. Finally, the electronic structures of the ferromagnetic Laves-phase RFe₂ (R = Y, Ce, Gd, Yb and Lu) compounds were calculated by J. Yull [9] to obtain the diagonal (σ_{xx}) and off-diagonal (σ_{xy}) components of the optical-conductivity tensor by using an all-electron FP-LAPW method.

In this work, we mainly focus on the structural, electronic and magnetic characteristics of the cubic MgCu₂-type binary Laves phases REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compounds.

To get a proper understanding of the magnetic and electronic properties, we have employed the Hubbard parameter (U) with the GGA + U approach. The rest of this paper is organized as follows: in Section 2 we describe the computational techniques employed along with details of the calculations. The calculated structural, electronic and magnetic properties of REFe₂ are discussed in Section 3. Finally, the

* Corresponding author. Faculty of Technology, Dr Moulay Tahar University, 22000 Saida, Algeria.
E-mail address: lilo.btf@gmail.com (A. Bentouaf).

conclusion is given in Section 4. Its worth mentioning here that to the best of our knowledge, no detailed theoretical study has been yet conducted on these alloys, which constitutes the main objective of our work.

2. Method of calculations

The structural, magneto-electronic and elastic properties are studied through the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [10] within the DFT [11,12] as implemented in the WIEN2k code [13–15]. The exchange-correlation functional was treated using GGA [16] and GGA + U (U-Hubbard Hamiltonian) [17,18] in the scheme of Perdew et al. [18]. For highly correlated compounds where electrons are highly localized, GGA is known not to be able to give the correct ground state of these systems. Coulomb repulsion between electrons in open shells must then be taken into account. For this reason, we have used a simple approach to add the Hubbard U: on-site interaction correction at the 4f rare earth and atoms 3d transition metal. In our work, the values of the effective parameter $U_{\text{eff}} = U - J$ (where U is Coulomb interaction (Hubbard) parameter, and J is exchange parameter) are taken for different atoms of REFe₂ compounds (RE = Dy, Ho and Er). The localized 4f electrons of the rare earth atoms (Dy, Er and Ho) and 3d orbitals of the Fe behavior result from electron correlation effects caused by the Coulomb interaction [19]. In our GGA + U, we have adopted the effective U (U_{eff}) values of 5.1 eV for Dy, 5.4 eV for Ho, 5.8 eV for Er [20,21] and 5.91 eV Fe [22].

It is well known that, for steadily correlated electron materials, the drawback of the standard DFT calculation can be compensated by using other approaches that are beyond the DFT, including the hybrid functional (which is somewhat computationally expensive). The hybrid functional implicate the DFT correlation and a mixing of the non-local Hartree–Fock (HF) exchange with the local or semi-local DFT exchange in a certain part to minimize the self-interaction error of DFT. Indeed, it is confirmed that the hybrid functional, such as HSE06 functional, is useful for describing correctly the bands of non bonding Ln 4f electrons [23,24]. The degree of satisfactory convergence is obtained by using a number of FP-LAPW basis function up to $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$. The muffin-tin sphere radii R_{MT} for Dy, Ho, and Er are chosen to be 2.2 and 1.8 (a.u) for Fe. Within the spheres, and by using a plane wave in the interstitial region, the charge density and potential can be augmented up to $L_{\text{max}} = 10$. The value of the G_{max} was taken to be 12 (a.u)⁻¹. For the Brillouin zone integration, a mesh of 47 special k-points is used to ensure the convergence of all the compounds under study [25]. The cut-off energy that distinguishes between the valence state from the core state was taken at -6.0 Ry. The self-consistent calculations were estimated to be converged when the total energy was stable within 10^{-1} mRy.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The binary Laves phases REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compound crystallizes in the ordered structure C15 with space group 227 (*Fd-3m*). The RE atoms REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) occupy the tetrahedral 8a Wyckoff site (0.125, 0.125, 0.125) and the Fe atom occupy the octahedral 16d site (0.5,0.5,0.5) as illustrated in Fig. 1. The structural properties have been analyzed by the optimization of the total energy versus the volumes of the compounds under study. We have computed the lattice constants, the bulk moduli B_0 , the first pressure derivatives of the bulk moduli B'_0 and the equilibrium volume V_0 by fitting the total energies versus the volume, according to the Murnaghan's [26] equation of state (EOS) given by:

$$E_{\text{T}}(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B_0}}{B_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B_0 - 1} \quad (1)$$

The obtained results along with the available experimental ones [27,28] and the other theoretical values [29] are summarized in Table 1. We have observed a little difference between our calculated equilibrium lattice parameters and the experimental data. However, it should be noted that the lattice parameter (a_0) tends to increase when we employ the GGA + U approach with the decrease in bulk modulus (B) because of its inverse proportionality to the lattice parameter. Fig. 2 displays the total energies in dependence on primitive cell volume for REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compounds. The formation energy (E_f) refers here to the stability of the alloys with respect to its decomposition into bulk elements.

The formation energy is presented as:

$$E_f = E_{\text{total}}(\text{REFe}_2) - [2 E_{\text{Bulk(RE)}} + 4 E_{\text{Bulk(Fe)}}] \quad (2)$$

where $E_{\text{total}}(\text{REFe}_2)$ is the ground state total energy of REFe₂ (RE = Dy, Ho and Er) binary compounds, and $E_{\text{Bulk(RE)}}$ and $E_{\text{Bulk(Fe)}}$ are associated to the total energy per atom for RE and Fe elements, respectively. The computed formation energies of REFe₂ compounds are listed in Table 1. The negative values of the obtained formation energy show that these compounds are thermodynamically stable and can then be experimentally synthesized.

3.2. Electronic properties

Figs. 3 and 4 show the computed band structures (spin up and spin down) for the REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compounds at the calculated equilibrium lattice parameters along the high symmetry directions $W \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right)$, $L \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right)$, $\Gamma(0,0,0)$, $X \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$ and $K \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{4} \right)$ in the first Brillouin zone (shown in Fig. 3-(g)), by using both of GGA and GGA + U methods. It is clearly seen that there is no band gap at the Fermi level because of the overlap between the valence and conduction bands, which confirms that the compounds studied here are only conductive materials. In order to give a good explanation of the major contribution of the orbit in the obtained band structure and bonding characteristics, the partial and total densities of states (PDOS and TDOS) obtained by GGA and GGA + U of these three compounds are computed and presented in Figs. 5 and 6, respectively. By employing the GGA and GGA + U approximations, the spin-up and spin-down TDOS of these three compounds are found to be anti-symmetric, which indicates that they are in a ferromagnetic state. These results are predominantly due to Fe-3d electrons of iron atom and to the contribution of the 4f states of RE atoms (RE = Dy, Er and Ho), and thus for the TDOS. Since the energy dispersion spectrum crosses the Fermi level ($E_f = 0$ eV), we conclude that our compounds are necessarily electrically conductive.

On the other side, the low-energy region that is located between -4.5 and -2.7 eV is mostly dominated by the 3d-Fe states, and the major part of the TDOS (from -2.7 to $1 +$ eV) is principally driven by the 3d-Fe and by the 4f -RE states, the remaining region is dominated by the 3d of the two elements of the compounds (RE and Fe).

It is well established that the GGA + U method plays a central role in simultaneously treating the electrons of delocalized conduction bands and electron states 3d and 4f located in the same calculation scheme. We have added the U value to shift – to some extent – the higher empty 3d and 4f states to the conduction band. We note clearly that there is an overlap between the conduction and valence bands at Fermi level (E_f) for the obtained DOS. This overlap is strong enough to indicate a metallic basis with different DOS values at E_f , $N(E_f)$ (Table 2). Furthermore, (γ) which is the electronic specific heat coefficient, function of density of states, can be calculated using the following expression:

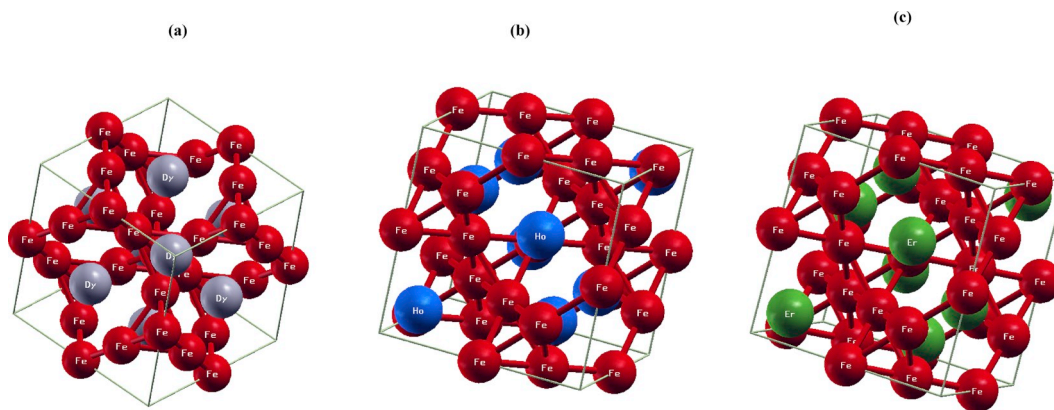


Fig. 1. Schematic of unit cell structure of the (a) DyFe₂, (b) HoFe₂ and (c) ErFe₂ intermetallic compounds.

Table 1

Equilibrium parameters of the DyCo₂, HoFe₂ and ErFe₂: lattice constant *a*, bulk modulus *B*, bulk modulus *B*.

	Lattice parameter <i>a</i> (Å)			Bulk modulus <i>B</i> (GPa)	<i>E_f</i> (Ry)
	Our work	Exp.	Other Works		
DyFe₂					
GGA	7.0247	7.325 ^a		113.8019	-5.525
GGA + U	7.639			43.0411	-0.656
HoFe₂					
GGA	7.0326	7.824 ^b		112.6817	-2.449
GGA + U	7.700			49.7191	-0.712
ErFe₂					2.525
GGA	7.4145	7.282 ^b	7.280 ^c	115.0162	-2.447
GGA + U	7.6261			73.7853	-0.809

^a Ref. [27].

^b Ref. [28].

^c Ref. [29].

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 N(E_F) k_B^2 \quad (3)$$

Here, $N(E_F)$ is the density of states at Fermi energy, and k_B is the Boltzmann constant. The computed DOS at Fermi energy $N(E_F)$, has assisted us to find the bare electronic specific heat coefficient (Table 2). The non zero values of $N(E_F)$ obtained in Table 2 also confirm the metallic nature of all compounds under study. The electronic characteristics are hence of tremendous aspects to differentiate the type of conducting charge carriers (n-type versus p-type) around the Fermi level.

3.3. Magnetic properties

Table 3 summarizes the values of the total and partial magnetic

moments per atom of REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compounds, computed by using the GGA and GGA + U approximations. For comparison purposes, we have included some experimental results from ref. [28] that were obtained by X-ray diffraction analysis. Furthermore, we have found that the contribution of the rare earth (RE = Dy, Er and Ho) compounds sites to the total magnetic moments is higher as compared to the iron (Fe) atom, which is most likely due to the d-Fe state that show an exchange splitting. Therefore, we note that the magnetic moment is principally located in the RE atom for all compounds. It is clearly seen that the GGA + U gives larger values of magnetic moments than those obtained by the GGA method, because the PDOS of RE and Fe atoms have been shifted due to the electron-electron correlation. It is also important to note that the computation of the total magnetic moment M_t of the three compounds is realized by the integration on the entire cell. To the best of our knowledge, there is no experimental data available for DyFe₂ to compare the obtained results of magnetic moments.

3.4. Elastic properties

The stability of the mechanical properties of the REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compounds is explored via the computation of their elastic constants C_{ij} . These constants are essential for describing the elastic characteristics of different materials as they have an important relation with different fundamental solid-state phenomena, such as the interatomic bonding, the equations of state and the phonon spectra. The elastic constants C_{ij} are calculated using the variation of the total energy versus the volume conserving strains that break the symmetry (Details of the calculation could be found in Ref. [30]). The stable phases of the materials depend essentially on the positive definition of the stiffness matrix [31]. For the cubic structure, the following conditions, called Born Huang criteria [32], are defined as follows:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > C_{12}, (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

The elastic constants C_{ij} are estimated from the calculations of the

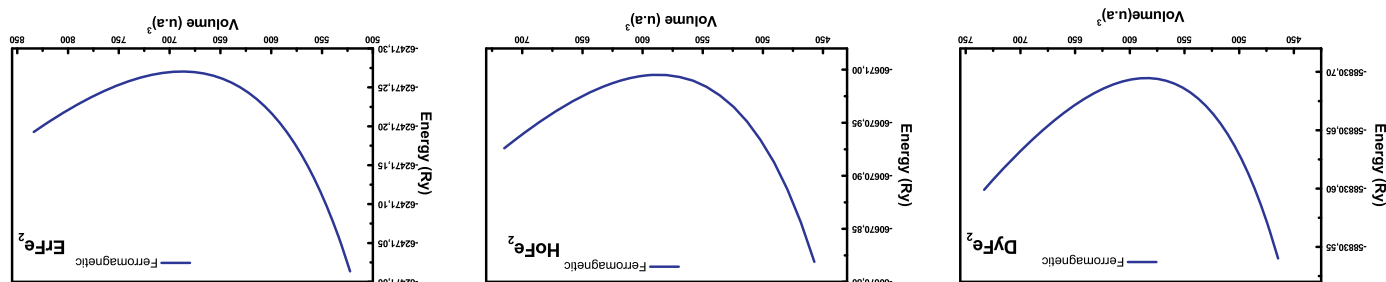


Fig. 2. The total energy E_{tot} of the compounds studied as a function of the volume with GGA calculation adjusting by Murnaghan equation.

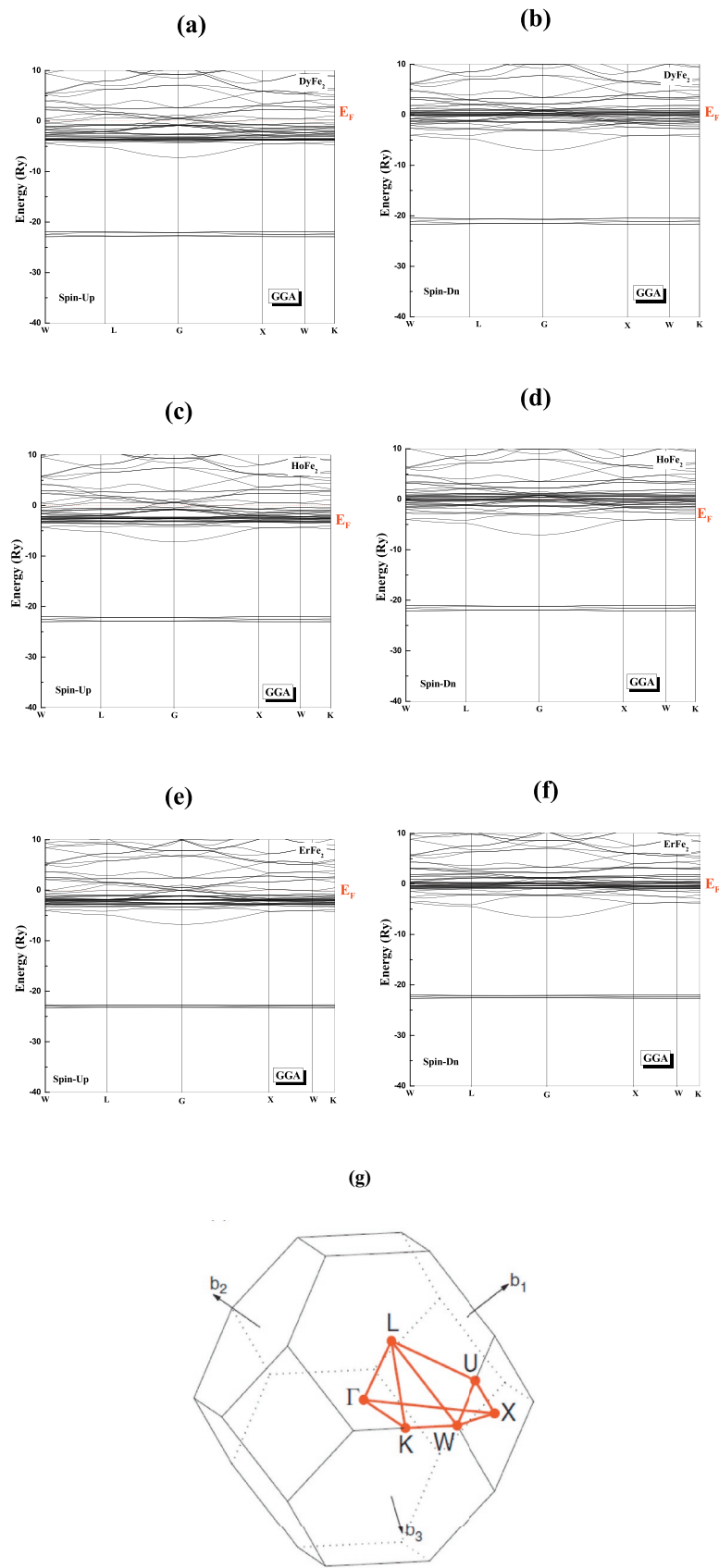


Fig. 3. The calculated band structure of DyFe₂, HoFe₂ and ErFe₂ as obtained within (a–f) GGA for spin-up and spin-down, (g) The Brillouin zone of FCC lattice. Path: W (1/2 1/4 3/4), L (1/2 1/2 1/2), Γ (0 0 0), X (1/2 0 1/2) and K (3/8 3/8 3/4).

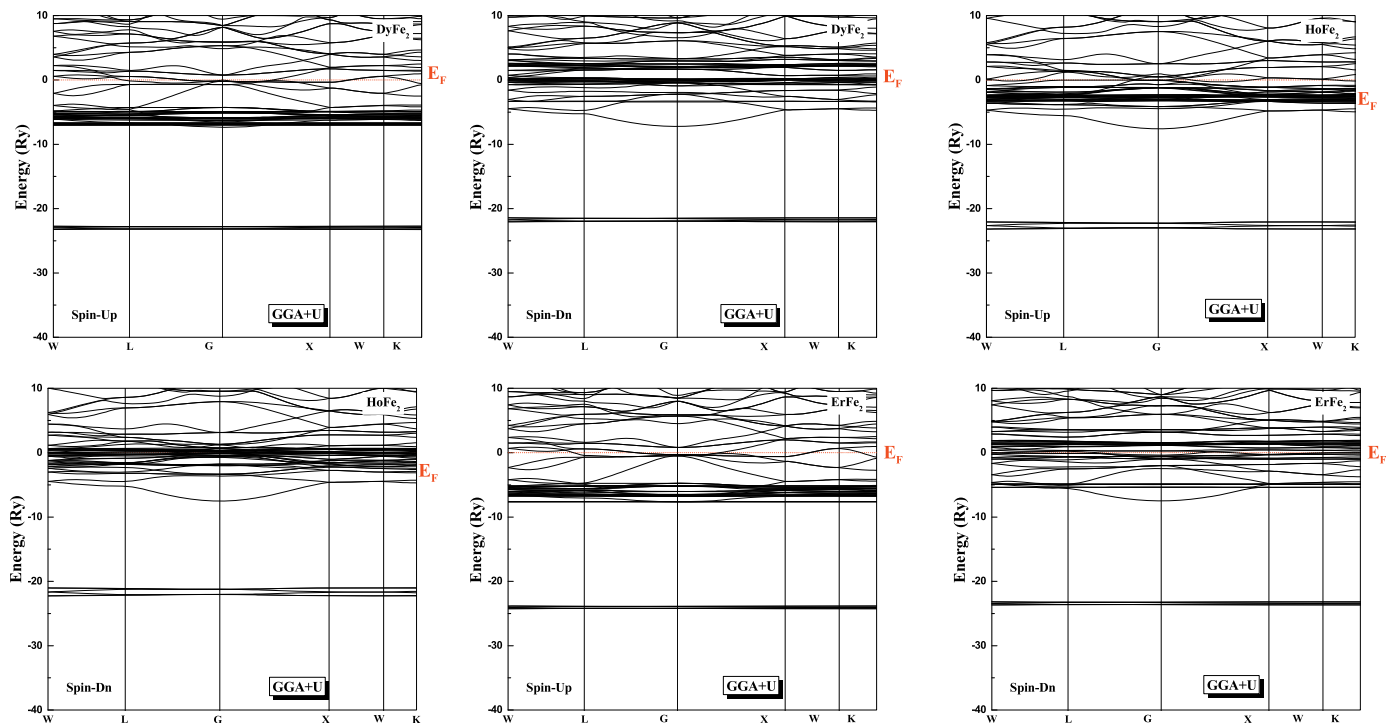


Fig. 4. The calculated band structure of DyFe_2 , HoFe_2 and ErFe_2 as obtained within (a–f) GGA + U for spin-up and spin-down.

first-principles for REFe_2 compounds. Then, by using the following standard relations [33,34]:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (4)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (5)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (6)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (7)$$

We have also computed the shear modulus G , the Poisson's ratio ν , the Young's modulus E and shear anisotropic factor and the Pugh's B/G , which represent the elastic moduli for the polycrystalline types. Table 4 summarizes the elastic moduli and elastic constants obtained for REFe_2 compounds calculated using the GGA method. It is noted that the obtained elastic constants meet the criteria of the mechanical stability of a cubic structure [35], and consequently, the REFe_2 compounds are considered mechanically stable. Moreover, a positive value of the

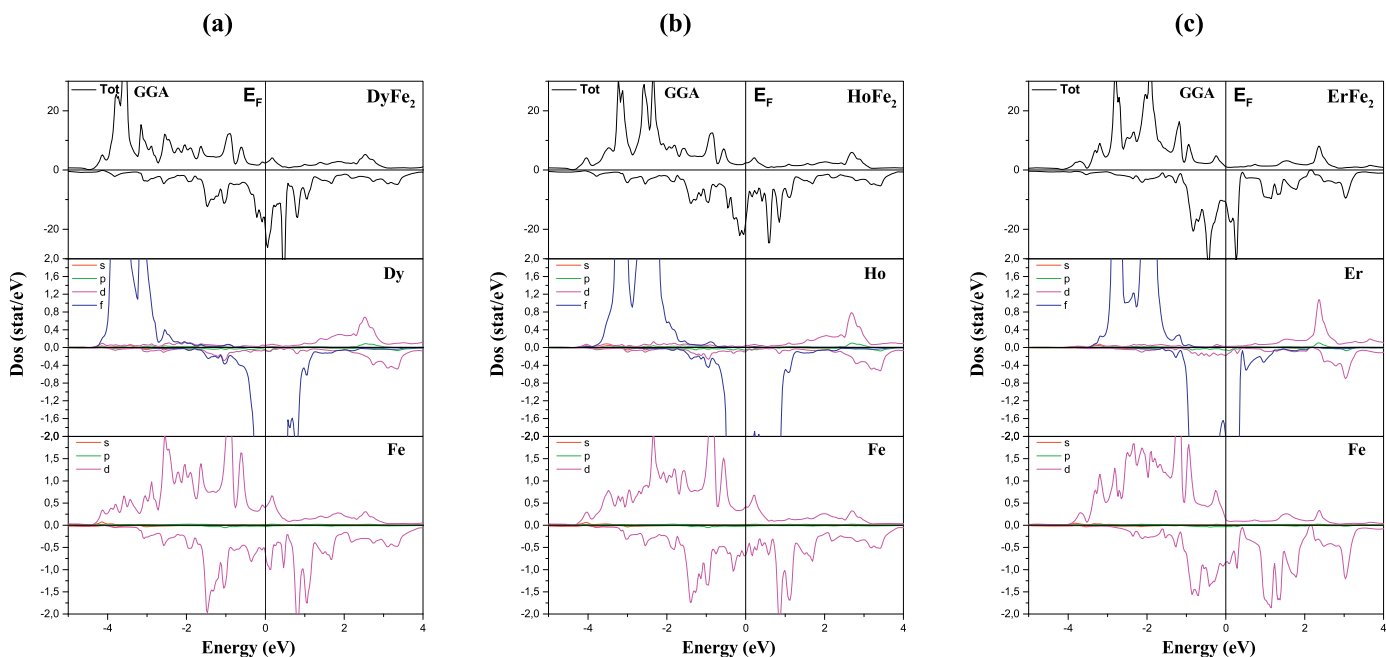


Fig. 5. The calculated spin-projected total and partial DOS plots for (a) DyFe_2 , (b) HoFe_2 and (c) ErFe_2 compounds as obtained within GGA.

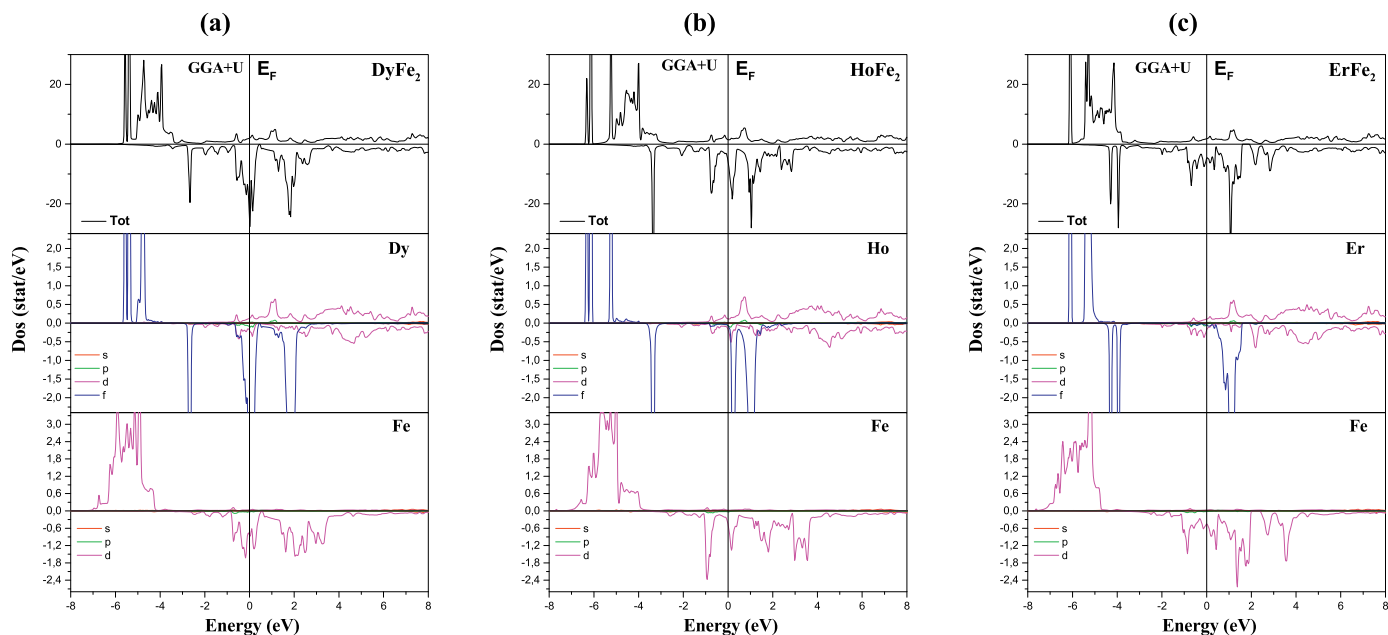


Fig. 6. The calculated spin-projected total and partial DOS plots for (a) DyFe₂, (b) HoFe₂ and (c) ErFe₂ compounds as obtained within GGA + U.

Table 2

The density of states at Fermi energy $N(E_F)$ states/Ry cell and the bare electronic specific heat coefficient γ (mJ/mole-K²).

	Spin Up		Spin Down	
	GGA	GGA + U	GGA	GGA + U
DyFe₂				
$N(E_F)$	2.39	1.94	20.04	23.93
γ	0.40	0.33	3.46	4.13
HoFe₂				
$N(E_F)$	2.46	1.77	16.35	4.97
γ	0.42	1.59	2.82	0.85
ErFe₂				
$N(E_F)$	1.17	1.77	10.70	1.97
γ	0.20	0.30	1.85	0.34

Table 3

The calculated total and partial magnetic moments (μ_B) of the DyCo₂, HoFe₂ and ErFe₂ compounds.

DyFe ₂		M_{tot}	M_{Dy}	M_{Fe}	M_{int}
Our work	GGA	15.322	4.696	1.545	-0.253
	GGA + U	21.374	4.696	3.363	-1.471
HoFe ₂		M_{tot}	M_{Ho}	M_{Fe}	M_{int}
Our work	GGA	13.002	3.580	1.534	-0.297
	GGA + U	20.954	3.865	3.348	-0.169
Exp		5.11 ^a	-	-	-
ErFe ₂		M_{tot}	M_{Er}	M_{Fe}	M_{int}
Our work	GGA	13.399	2.481	2.175	-0.263
	GGA + U	17.423	2.688	3.403	-1.569
Exp		4.75 ^a	-	-	-

^a Ref. [28].

Cauchy pressure ($pc = C_{12} - C_{44}$) [36,37] was calculated and attributed to these materials, in addition, their Pugh's modulus ratio B/G [38,39] was found to be greater than 1.75, which constitutes a clear indication of the ductile character of the three compounds under study. The computed values of C_{44} are found to be much smaller than those of C_{11}

Table 4

The calculated single crystal elastic constants C_{ij} (in GPa) and polycrystalline elastic modulus (shear modulus G (in GPa), Young's modulus E (in GPa), Poisson's ratio (ν) shear anisotropic factor and B/G ratio for DyCo₂, HoFe₂ and ErFe₂ compounds.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	ν	A	B/G
DyFe ₂	178.23	108.02	71.34	61.64	156.65	0.270	0.432	1.84
HoFe ₂	168.31	105.47	90.98	67.15	166.36	0.251	0.543	1.82
ErFe ₂	171.87	103.71	86.20	65.35	164.83	0.261	0.529	1.76

values, which in turn have a significant relation with unidirectional compression along the principal crystallographic direction, indicating thereby a strong resistance to the unidirectional compression in comparison to the shear deformation. Furthermore, we have noted that the value of the higher mass modulus and Young's modulus have shown a strong incompressibility for the three compounds we have studied. Also, the Poisson's ratio values obtained for the three intermetallic compounds are found to be higher than 0.25, which indicates a metallic contribution in the inter-atomic bonding [40]. For an isotropic crystal, the A factor takes the value of 1, while any other value which is not equal to unity is a measure of the degree of elastic anisotropy possessed by the crystal [41]. Indeed, we have noticed that the results found are relatively different from the unity, which shows that the REFe₂ compounds have a low anisotropy with a weak probability of structural defects during their growth process. To the best of our knowledge, no experimental data or theoretical values of elastic moduli for the REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compounds are available in literature, and hence, our current results could serve as a reference in this matter for future investigations.

4. Conclusion

By using the FP-LAPW method within the GGA and GGA + U, we have reported theoretical studies on the structural, magnetic, electronic and elastic properties of the cubic binary Laves phases REFe₂ (RE = Dy, Er and Ho) compounds. The results obtained on the lattice parameters were found to be in good agreement with the available experimental data. We have also investigated the correlation effects on the electronic characteristics and emphasized them when the on-site Coulomb

interaction is caused by the GGA + U. The magnetic moments were found to increase as a consequence of the energy shift of the PDOS of the Dy, Ho, Er and Fe atoms through the electron-electron correlation applying the Coulomb exchange correlation term “U”. The density of states analysis has indicated a purely metallic behavior with a small spin-down electronic density of states at the Fermi level for the three compounds under study.

Acknowledgments

This work is supported by the Algerian University Research Project (CNEPRU), under No. B00LO2UN02012015001.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2019.04.014>.

References

- [1] M.I. Batashevich, H.A. Katori, T. Goto, H. Wada, T. Maeda, T. Mori, M. Shiga, *Physica B* 229 (1997) 315.
- [2] T. Goto, H.A. Katori, T. Sakakibara, H. Mitamura, K. Fukamichi, K. Murata, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6682.
- [3] T. Goto, K. Fukamichi, H. Yamada, *Physica B* 300 (2001) 67.
- [4] S. Khmelevskiy, P. Mohn, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 9453.
- [5] E. Gratz, A.S. Markosyan, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 385.
- [6] J. Cwik, Y. Koshkid'ko, A. Mikhailova, N. Kolchugina, K. Nenkov, A. Hackamer, M. Miller, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 123912.
- [7] M.J. Bentall, R.C. Ward, E.J. Grier, M.R. Wells, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 6493–6512.
- [8] H. Pawar, M. Aynyas, S.P. Sanyal, *J. Magn. Magn. Mater.* 468 (2018) 123–131.
- [9] J.Y. Rhee, *J. Korean Phys. Soc.* 44 (2004) 741–744.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864–871.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [12] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D.J. Kvasnicka, WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties vol. 2001, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031 1-2.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.
- [15] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [16] D.C. Langreth, J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5469.
- [17] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1990) 3865.
- [18] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [19] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. (London)* 276 A (1963) 238–257.
- [20] S. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam, A.V. Lukoyanov, *J. Alloy. Compd.* 640 (2015) 56–71.
- [21] G.K.H. Madsen, P. Novak, *Euro. Phys. Lett.* 69 (2005) 777–783.
- [22] V.I. Anisimov, J. Zaane, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 943.
- [23] I.A.M. Ibrahim, Z. Lenčič, P. Šajgalik, L. Benco, *J. Lumin.* 164 (2015) 131.
- [24] I.A.M. Ibrahim, Z. Lenčič, L. Benco, P. Šajgalik, *J. Lumin.* 172 (2016) 83.
- [25] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [26] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 244.
- [27] M.J. Bentall, R.C. Ward, E.J. Grier, M.R. Wells, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 6493–6512.
- [28] D.M. Gualtieri, K.S.V.L. Narasimhan, W.E. Wallace, *AIP Conf. Proc.* 29 (1976) 592, <https://doi.org/10.1063/1.30470>.
- [29] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *Int. J. Refrig.* 37 (2014) 223.
- [30] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, M. Rabah, *Phys. Status Solidi B* 246 (7) (2009) 1580.
- [31] F.I. Fedoras, *Theory of Elastic Waves in Crystals*, Oxford University Press, New York, 1985.
- [32] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory and Experiment I*, Springer Verlag, Berlin, 1982.
- [33] H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, A.H. Reshak, *Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 3515.
- [34] W. Voigt, (1928), Eds. B.G. Teubner, Leipzig, Berlin, (1928).
- [35] J. Wang, S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 4182.
- [36] D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992) 345.
- [37] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, Y. Ma, Y. Xie, A. Svane, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 125108.
- [38] S.F. Pugh, *Philos. Mag. A* 45 (1954) 823.
- [39] H. Niu, X. Chen, P. Liu, W. Xing, X. Cheng, D. Li, Y. Li, *Sci. Rep.* 2 (2012) 718.
- [40] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [41] Z. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 32 (2014) 345.