

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT

Présentée par :

MBAREK BOUHARKAT

Pour l'obtention le grade de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Sciences Physiques

Option : Physique et Chimie des Matériaux

Intitulée

*Etude des propriétés structurales, électroniques
et magnétiques des composés intermétalliques
par la méthode FP- LAPW.*

Soutenue le :30/06/2021.

Devant le jury composé de :

Président : BOUKLI HACENE Mohammed El Amine Professeur UDL Sidi Bel-Abbès.

Examineurs :

ARBOUCHE Omar Professeur Université de SAIDA.

RACHED Habib Professeur Université de CHLEF.

Directeur de thèse : BENTOUAF Ali Professeur Université de SAIDA.

Co-Directeur de thèse :

AMERI Mohammed Professeur UDL Sidi Bel-Abbès.

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Je remercie en premier lieu mon grand Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer l'achèvement de ce modeste travail.

*Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **BENTOUAF ALI**, Professeur à l'université de SAIDA, en acceptant d'être rapporteur de ma thèse, et mon co-oncadrreur **AMERI Mohammed** Professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbès je leur exprime toute ma sincère reconnaissance pour son guide et ces suggestions tout au long des ces quatre années de thèse ainsi pour le temps et l'intérêt qu'il m'a apporté à ce travail notamment ces critiques constructives. Son savoir scientifique, son extrême gentillesse et le soutien permanent qu'il m'a témoigné m'ont permis d'obtenir des riches connaissances en sciences des matériaux et de conduire ce travail vers le bon sens.*

*J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur (**BOUKLI HACENE MOHAMMED EL AMINE**, Professeur de UDL SBA., pour l'honneur qui m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens a exprimé toute ma gratitude à Monssieur **ARBOUCHE OMAR**, Professeur de l'Université de SAIDA, **RACHED HABIB**, Professeur de l'Université de CHLEF, pour leurs accord d'avoir accepté examiner mon travail et pour leurs honorables participations à mon jury de thèse.*

*Ce manuscrit est dédié à **MAHROUZ AEK**, **BOUHARKAT MOHAMMED**, **YOUNES NACEUR**, **LARBI M'HAMED** et d'autres personnes ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse.*

Merci

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À ma très chère mère

À mes très chers enfants (AYMEN, YACINE, IDRIS, MOHAMMED et ADEL)

À mes très chères sœurs

À mes très chers frères

À tous mes amis.



Bouharkat Mbarek

Résumé :

Dans cette étude, nous avons étudié les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés intermétalliques terre rares RECo_2 ($\text{RE} = \text{Gd}; \text{Eu}$) dans la phase de Laves de structure cubique MgCu_2 (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 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}$) et Co dans leurs composés binaires, en utilisant les méthodes GGA et GGA + U. La valeur des moments magnétiques de Co 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 RECo_2 a montré un comportement métallique avec une petite densité électronique d'états au niveau de Fermi dans les approximations GGA et GGA + U.

Mots clés : phases de Laves binaires, Densité d'états, GGA, Propriétés magnétiques.

الملخص :

في هذه الدراسة، لقد قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والمغناطيسية والإلكترونية للمركبات بين المعادن الأرضية النادرة $(RECo_2)$ ($RE = Gd, Eu$) في طور Laves للبنية المكعبة $(C15)MgCu_2$. لوصف تأثيرات الارتباط بدقة كبيرة، ولتقدير إمكانية التبادل والارتباط، استخدمنا نظرية الكثافة الدالية (DFT) مع تقريب التدرج المعمم (GGA) و ($GGA + U$) (معلمة Hubbard). تتوافق معلمات الشبكة والعزوم المغناطيسية المحسوبة للحالة المستقرة جيدًا مع القيم التجريبية المتاحة. حسبنا العزوم المغناطيسية لـ RE ($RE = (Eu, Gd)$) و Co في مركباتهم الثنائية، باستخدام طرق GGA و $GGA + U$. تم العثور على قيمة العزوم المغناطيسية لـ Co أكبر من قيمة RE . أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أيضًا أن طريقة $GGA + U$ هي الأفضل لوصف أنظمتنا. لقد توقعنا أيضًا الهياكل الإلكترونية وكثافة حالات الاستقطاب الدوراني (DOS) لمداري $RE-4f$ و $Fe-3d$. أظهر المركب $RECo_2$ سلوكًا معدنيًا مع كثافة إلكترون صغيرة للحالات عند مستوى فيرمي في تقريب $GGA + U$.

كلمات مفتاحية: السبائك المسماة Laves الثنائية، كثافة الحالة، GGA ، الخصائص المغناطيسية.

Abstract:

In this study, we investigated the structural, magnetic and electronic of rare earth intermetallic compounds RECo_2 ($\text{RE} = \text{Gd}; \text{Eu}$) in the Laves phase of cubic structure MgCu_2 (C15). To describe the effects of correlation with great precision and to estimate the exchange and correlation potential, we have used the density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (GGA) and GGA + U (U: Hubbard parameter). The lattice parameters and the calculated steady-state magnetic moments are in good agreement with the available experimental values. We calculated the magnetic moments of RE ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Eu}$) and Co in their binary compounds, using the GGA and GGA+U methods. The value of the magnetic moments of Co was found to be greater than that of RE. The results obtained also showed that the GGA+U method is the best to describe our systems. We also projected the electronic structures and the density of spin polarized states (DOS) of the RE-4f and Fe-3d orbital's. The compound RECo_2 showed metallic behavior with a small electron density of states at Fermi level in the GGA and GGA + U approximations.

Keywords: Binary Laves phases; Density of states, GGA; Magnetic properties.

Table des Matières

Nomenclature

\hat{H}	L'opérateur hamiltonien du cristal.
E	L'énergie totale du cristal.
Ψ	La fonction d'onde du système.
T_e	L'énergie cinétique totale des électrons.
T_z	L'énergie cinétique totale des noyaux.
CAO	Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.
OPW	La méthode des ondes planes orthogonalisées.
APW	Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées.
KKR	La méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker.
LAPW	Méthodes linéarisées mises au point par Andersen à savoir Ondes planes augmentées linéarisées orbitales «muffin-tin » linéarisées (LMTO).
Ψ_{HF}	La fonction d'onde polyélectronique.
$V_{ext}(\mathbf{r})$	Champ externe.
$\rho_0(\mathbf{r})$	La densité électronique de l'état fondamental.
$V_{eff}(\mathbf{r})$	Potentiel effectif.
$V_{ext}(\mathbf{r})$	Le potentiel externe créé par les noyaux.
$V_H(\mathbf{r})$	Le potentiel de Hartree.
(LDA)	L'approximation de la densité locale.
GGA	L'approximation du gradient généralisé.
E_{xc}^{LDA}	L'énergie d'échange-corrélation.
ϵ_{xc}	L'énergie d'échange corrélation par particule.
ϵ_x^{hom}	L'énergie d'échange d'un système homogène.
KS	L'équation de Kohn-Sham.
$\phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$	Les fonctions de base.
C_{ij}	Les coefficients du développement.
H	La matrice Hamiltonienne.

S	La matrice de recouvrement.
Ω	Volume de la maille élémentaire.
A_{lm}	Coefficients de développement harmonique sphérique.
C_G	Coefficients de développement en ondes planes.
$U_l(\mathbf{r})$	La solution régulière de l'équation de Schrödinger.
$V(\mathbf{r})$	Représente le potentiel Muffin-tin.
E_l	L'énergie de linéarisation.
MT	La surface de la sphère.
$U_l(r)$	Les fonctions radiales est le volume de la cellule élémentaire.
\mathbf{k}_n	Vecteur du réseau réciproque.
V_{eff}	Potentiel d'échange.
V_{xc}	Corrélation.
FFT	Une transformation de Fourier rapide.
RE-T	Les composés intermétalliques.
RE	Les métaux de terre rare.
T	Les éléments de transition.
χ_r	Leur susceptibilité magnétique.
C	Est la constante de Curie.
L	Le moment orbital.
S	Le moment de spin.
λ_{LS}	Couplage spin-orbite.
H	Hamiltonien effectif de Heisenberg.
\mathbf{m}_i	Moments magnétiques de l'atome i
\mathbf{r}	Est la distance entre atomes.
\mathbf{S}_i	Moments intrinsèques de spins.
(Co)	Le cobalt.
(U)	Le paramètre de Hubbard.
R_{MT}	Le plus petit rayon des sphères de muffin tin.
L_{max}	Les moments angulaires.

a_0	Le paramètre de réseau.
$E_{\text{tot}}(V)$	d'énergie totale en fonction du volume.
E_0	L'énergie totale à l'équilibre.
V_0	Le volume d'équilibre.
B_0	Le module de compressibilité.
(E_f)	L'énergie de formation.
$E_{\text{total}}(\text{RECo}_2)$	L'énergie totale des composés en phase Laves GdCo_2 et EuCo_2 .
$E_{\text{Bulk}}(\text{RE})$ et $E_{\text{Bulk}}(\text{Co})$	L'énergie totale pour chaque atome constituant. Les composés binaires.
DOS	La densité d'états électroniques.
$N(E)$	La densité d'états.
TDOS	Les densités totales des états.
PDOS	Les densités partielles des états.
E_F	L'énergie de Fermi.
γ	Le coefficient thermique spécifique électronique.
$N(E_F)$	Densité d'états à l'énergie de Fermi.
K_B	Constante de Boltzmann.
M_{tot}	Moment magnétique de spin total.

Liste des figures

Figure I.1: L'organigramme du cycle auto-cohérent utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham	36
Figure I.2: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	40
Figure I.3: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation	51
Figure I.4: Structure du code Wien2k.....	54
Figure II.1: Environnement de l'atome A dans les phases de Laves	63
Figure II.2: Structure type $MgCu_2$ ou C15.....	64
Figure II.3.: Structure type $MgZn_2$ ou C14.....	65
Figure II.4: Structure type $MgNi_2$ ou C36	66
Figure II.5: Réseau de spins et variation thermique de $1/\chi$ correspondant aux différents comportements magnétiques	69
Figure II.6: Structure cubique phase de laves de type $MgCu_2$ (C15) dans laquelle cristallisent les composés (R- Co_2)	71
Figure II.7: Représentation schématique de la variation de l'interaction d'échange en fonction du rapport entre la distance entre 2 atomes (r_a) et le rayon de l'orbitale 3d (r_{3d}).....	73
Figure II.8: Représentation schématique de l'oscillation de l'interaction d'échange de type RKKY entre deux moments magnétiques de R distants de r	74
Figure II.9: Représentation schématique des interactions entre un atome de métal de transition MT et un atome de terre-rare TR (TR légère (a) et TR lourde (b)).....	75
Figure III.1: Schéma de la structure des cellules unitaires des composés intermétalliques (a) $GdCo_2$ et (b) $EuCo_2$	85
Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $EuCo_2$ et $GdCo_2$ En utilisant l'approximation GGA-08.....	86
Figure III.3: Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi	90
Figure III.4: Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant [19]	90
Figure III.5: La zone de Brillouin de réseau FCC. Chemin: W ($1/2 \ 1/4 \ 3/4$), L ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$), G (0 0 0), X ($1/2 \ 0 \ 1/2$) et K ($3/8 \ 3/8 \ 3/4$)	91

Figure III. 6: La structure de bande calculée de (a, b) GdCo ₂ et (c, d) EuCo ₂ comme obtenue dans GGA pour le spin -up et le spin-down.....	93
Figure III.07: La structure de bande calculée de (a, b) GdCo ₂ et (c, d) EuCo ₂ comme obtenue dans GGA + U pour le spin-up et le spin-down.....	94
Figure III.8: Densité d'état des spins majoritaires et minoritaires de GdCo ₂ (a) GGA (b) GGA+U.....	96
Figure III.9: Densité d'état des spins majoritaires et minoritaires de EuCo ₂ (a) GGA (b) GGA+U.....	97

Liste des tableaux

Tableau II.1: Données cristallographiques de la structure de type MgCu ₂	64
Tableau II.2: Données cristallographiques de la structure de type MgZn ₂	66
Tableau II.3: Données cristallographiques de la structure de type MgNi ₂ ou C36.....	67
Tableau III.1: Le paramètre de maille a ₀ , le module de compressibilité B ₀ , et l'énergie de formation (Ry).....	88
Tableau III 2: La densité des états à l'énergie de Fermi N (EF) états/cellule Ry et le coefficient de chaleur spécifique électronique γ (mJ / mole-K ²)	98
Tableau.III.3: Les moments magnétiques totaux et partiels calculés (μ B) des composés GdCo ₂ et EuCo ₂	99

Sommaire

Remerciements	01
Dédicaces.....	02
Résumé.....	03
Nomenclature.....	06
Liste des figures.....	09
Liste des tableaux.....	11
Sommaire.....	12
Introduction générale	16

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction	23
I.2 Equation de Schrödinger pour un cristal.....	24
I.3 Les différentes approximations	25
I.3.a L'approximation de Born-Oppenheimer	25
I.3.b Approche de Hartree.....	26
I.3.c Approximation de Hartree-Fock	29
I.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	30
I.4.a Introduction	30
I.4.b Théorème de Hohenberg-Kohn.....	30
I.4.c Les équations de Kohn et Sham	31
I.4.d Echange et corrélation	32
I.4.e Approximation de la densité locale (LDA).....	33
I.4.f Approximation du gradient généralisé (GGA).....	34
I.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule	35
I.6 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées	37
I.6.1 Introduction.....	37
I.6.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	38
I.6.2.a. Introduction.....	38
I.6.2.b. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	38
I.6.2.c. La méthode LAPW.....	42
I.6.2.c.1. La méthode LAPW+lo	44
I.6.2.d. Les fonctions de base	45

I.6.2.d.1. Les fonctions radiales non relativistes.....	46
I.6.2.d.2. Les fonctions radiales relativistes.....	47
I.6.2.e. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	47
I.6.2.f. Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	49
I.6.2.f.1. Le potentiel coulombien	49
I.6.2.f.2. Le potentiel d'échange et de corrélation	50
I.7 Le code Wien2k.....	51
Références	55

Chapitre II : Généralité sur les intermétalliques

Introduction	59
II.1 Les composés de type AB.....	60
II.2 Les composés de types AB_5	60
II.3. Les composés de type AB_3	60
II.4 .Composés de type ABC.....	61
II.5. Composés de type A_2B	62
II.6 .Les composés de types AB_2	62
II.6.1 Définition	62
II.6.2. Les structures cristallographiques des phases de laves de type AB_2 ...	63
II.6.2.A. Structure type $MgCu_2$ ou C15	64
II.6.2.B. Structure type $MgZn_2$ ou C14	65
II.6.2.C. Structure type $MgNi_2$ ou C36.....	66
II.2. Caractéristiques magnétiques.....	67
II.2.1.Le diamagnétisme	67
II.2.2.Le paramagnétisme	67
II.2.3.Le ferromagnétisme	68
II.2.4.L'antiferromagnétisme	68
II.2.5.Le ferrimagnétisme	69
II.3.Propriétés magnétiques de composés intermétalliques	70
II.3.1.Interactions d'échange	71
II.3.1.1 Interactions d'échange dans les T	72
II.3.1.2 Interactions d'échange dans les RE	73
II.3.1.3 Interactions d'échange entre RE et T	74
II.4. Propriétés et domaine d'application des phases de laves	76

Applications des matériaux à base de terres rares et métaux de transition.....	77
Références	79

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction.....	82
III.2 Méthode de calcul	83
III.3 Propriétés structurales	84
III.4 Propriétés électroniques	89
III.4.1 Structures de bandes	89
III.4.2 Densité d'états électroniques	95
III.5 Coefficient de chaleur spécifique électronique	97
III.6 Propriétés magnétiques.....	98
Références	100
Conclusion générale.....	103
Publication.....	106

Introduction Générale

La science des matériaux a une place distincte dans la pensée humaine, car elle a été affectée un impact décisif dans certains autres domaines cognitifs et scientifiques tels que la philosophie, les mathématiques et la biologie. La plupart des évolutions apportées dans la pratique se retrouvent dans plusieurs secteurs de la technologie et de la médecine. Par exemple, les progrès dans la compréhension de l'électromagnétisme ont conduit à une utilisation généralisée des appareils électriques tels que la télévision et les ordinateurs ; ainsi que des applications de la thermodynamique au développement étonnant dans le domaine des moteurs et des moyens de transport modernes ; la mécanique quantique pour inventer des équipements comme la microscopie électronique. En plus de ses effets dévastateurs, l'âge du maïs avait des utilisations importantes dans le traitement du cancer, le diagnostic des maladies et la production d'énergie. Nous n'avons peut-être pas besoin de faire de gros efforts pour explorer les horizons de la recherche scientifique et nous attendre à son avenir.

Les métaux rares sont utilisés dans de nombreux produits civils et militaires, tels que les téléphones iPhone, les moteurs et batteries de voitures électriques et à hydrogène, les lasers et les satellites, et de nombreux autres produits. Parmi eux se trouvent les moniteurs, les fibres optiques, les supraconducteurs, les dispositifs médicaux et les trains à grande vitesse. C'est un point d'entrée important dans de nombreuses industries de haute technologie [1].

De plus, certains métaux rares sont essentiels aux industries militaires, tels que les moteurs pilotes, les systèmes d'entraînement et les systèmes anti-missiles. Par exemple, le lanthane est essentiel dans les dispositifs militaires de vision nocturne.

D'une vision économique ; La Chine possède la plupart des capacités de production mondiale de métaux rares. (En 2017, la Chine a contribué à 81% de la production mondiale). Elle possède 37% des réserves mondiales de minéraux rares et elle produit plus de 80% de la production mondiale [2], ce qui est considéré comme l'une des raisons de sa force économique.

Depuis longtemps La Chine cherche à déclencher une guerre commerciale avec les États-Unis. Elle recourt à chaque fois en menaçant d'augmenter les taxes sur les exportations de métaux rares, voire de cesser d'en fournir certains aux États-Unis. qui dépendent de 80% de leurs besoins en minéraux rares qui entrent dans la plupart des industries de haute technologie et militaires de la Chine.

Parmi les matériaux qui ont été largement étudiés au cours de cette dernière décennie citons les composés intermétalliques RE-T *(James FRIAUF en 1927 [3.4])* ; Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30 [5]. Leur appellation dérive donc des noms de ces deux chercheurs : « les phases de FRIAUF Laves » ou généralement « les phases de Laves ».

Les composés intermétalliques RE-T combinent deux types d'atomes différents, les lanthanides (RE) d'une part et les éléments de transition, dont le cobalt, d'autre part. Les lanthanides (RE) sont les éléments chimiques caractérisés par une

structure électronique incomplète au niveau 4f ($[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$). Le cobalt (Co), c'est un élément de transition 3d ($[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$).

Dans le système binaire RE-Co il se forme 14 composés intermétalliques (R_3Co , R_5Co_2 , $\text{R}_{24}\text{Co}_{11}$, R_{12}Co_7 , R_4Co_3 , $\text{RCo}_{0,85}$, R_2Co_3 , RCo_2 , RCo_3 , R_2Co_7 , R_5Co_{19} , RCo_5 , R_2Co_{17} , RCo_{13}) qui ont des structures assez diverses [6]; plusieurs études étaient faites dans le cadre de la compréhension et de développement du magnétisme de ces composés les propriétés magnéto-élastiques [7,8], les interactions d'échanges [9,10], la structure électronique [11,12] ou l'anisotropie magnéto cristalline [13,14]. Les phases cubiques de Laves RECo_2 font l'objet d'un intérêt particulier en physique du solide. La raison principale en est que la série RECo_2 répond bien aux exigences que l'on peut souhaiter pour un véritable matériau de modèle. Les RECo_2 présentent des propriétés magnétiques intéressantes pour les applications technologiques (aimants permanents, enregistrement magnétique à haute densité, réfrigération magnétique...).

Diverses études expérimentales et théoriques ont été menées jusqu'à présent pour étudier les différentes propriétés des composés RECo_2 (RE = Gd et Eu), y compris les calculs DFT sur la structure électronique des composés binaires intermétalliques GdT_2 (T = Fe, Co et Ni) [15]. En fait, les constantes d'anisotropie extraites de GdCo_2 comparées à celles du cobalt suggèrent que dans ce composé avec l'interaction Co-Co; les interactions RE-RE et RE-Co ont une influence sur l'augmentation de l'anisotropie [16]. Dans un autre travail, les mesures de l'aimantation et des champs hyperfins au niveau des noyaux ^{59}Co ont été réalisées dans GdCo_2 et ses hybrides par K. Fujiwara [17]. Ruqian Wu [18] a étudié le magnétisme et la magnétostriction des composés GdFe_2 et GdCo_2 en utilisant la méthode de l'onde plane

augmentée linéarisée à potentiel complet de la fonction de densité. Dans un autre travail, WM McCall et ses collaborateurs [19] ont synthétisé le RCO_2Ge_2 pour lequel $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Th}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ et Y composés par induction fondant dans une eau - bateau en cuivre refroidi sous une atmosphère purifiée d'argon gazeux au-delà de l'approximation de la densité locale proposée par Perdew et al. De plus, Gratz et ses collègues [20] ont étudié les propriétés structurales, magnétiques et l'effet magnétocalorique des composés $\text{GdCo}_{2-x}\text{Al}_x$ pour différentes concentrations par X – ray diffraction des rayons (XRD) et des techniques de mesure magnétique.

Ce travail est stimulé par les récents développements dans la recherche de nouveaux matériaux magnétiques tels que les composés de phase de laves type AB_2 (MgCu_2) de terre rare (4f) et des métaux de transition (3d) le cobalt Co ; avec des propriétés paramagnétiques et ferromagnétiques ou d'échange améliorées et avoir une meilleure compréhension du magnétisme des éléments 3d et 4f.

Les applications des intermétalliques RE-T sont multiples dans le monde moderne et vont de la mise en œuvre de la magnétostriction pour les actionneurs et détecteurs à l'utilisation de la coercitivité pour les matériaux magnétiques durs, mais des nouvelles applications sont aussi envisagées, par exemple dans l'électronique de spin. Actuellement, les aimants permanents les plus performants au monde appartiennent aussi à cette classe de matériaux. Nous rappelons ici les aimants de type $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et les aimants de type SmCo [21].

Actuellement la modélisation et la simulation numérique, permet décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations

expérimentales, grâce à l'outil informatique qui sert à effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» et peut prédire le comportement des matériaux où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum. Nous utilisons une méthode ab-initio basée sur l'approximation du potentiel total «tout électron», est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système fortement corrélé, c'est la FP-LAPW implémentée dans le code Wien2K.

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques et magnétiques 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) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où le potentiel d'échange-corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisée PBE-SOL(2008), GGA plus le terme de corrélation Hubbard (GGA + U). Nous allons effectuer le calcul avec spin polarisé dans le but d'étudier la phase magnétique, prédire les propriétés structurales, électroniques et faire la comparaison avec d'autres matériaux.

L'organisation de cette thèse est comme suit :

- Dans le premier chapitre on présentera la méthode de calculs utilisée, en l'occurrence la théorie de la fonctionnelle de densité et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

- Le deuxième chapitre est dédié à une brève revue bibliographique dans laquelle sont exposés tour à tour les composés intermétalliques, leurs différents types, leurs structures, leurs domaines d'applications, et à la fin nous étudions en détail les phases de laves et leurs propriétés.
- Dans le troisième chapitre on présentera en détail les calculs effectués ainsi que les résultats obtenus à l'aide du Wien2K telles que les propriétés structurales (énergie minimale, paramètre de réseau), les propriétés électroniques (structure des bandes, densité d'états électronique, densité de charge, l'énergie de formation), propriétés magnétiques, faire la comparaison avec d'autres matériaux. et enfin, on achèvera cette thèse par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Références:

- [1] <https://kassioun.org/economic/item/62617-2019-08-12-12-29-18>
- [2] <https://kassioun.org/economic/item/62617-2019-08-12-12-29-18>
- [3] J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 3107;
- [4] J. B. Friauf, *Phys. Rev.* 29 (1927) 34.
- [5] F. Laves et H. Witte, *Metallwirt.* 14 (1935) 645;
- [6] E. Burzo, A. Chelkowski et H.R.Kirchmayr « *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Tehnology* » New series, Group III, Vol. 19, subvolume d2, Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin, (1990)
- [7] H. Rosner, D. Koudela, U. Schwartz, A. Handstein, M. Hanfland, I. Opahle, K. Kopernik, M. D. Kuz'min, K.-H. Muller, J. A. Mydosh, M. Richter, *Nature Physics*, 2 (2006) 469
- [8] D. Koudela, U. Schwartz, H. Rosner, U. Burkhardt, A. Handstein, M. Hanfland, M. D. Kuz'min, I. Opahle, K. Kopernik, K.-H. Muller, M. Richter, *Phys. Rev.B* 77 (2008) 024411
- [9] Y. Skourski, M. D. Kuz'min, K. P. Skokov, M. Richter, D. Eckert, I. S. Tereshina, K.-H. Muller, *J. Magn. Magn. Mater.*, 290-291 (2005) 435
- [10] M. D. Kuz'min, Y. Skourski, D. Eckert, M. Richter, K.-H. Muller, K. P. Skokov, I. S. Tereshina, *Phys. Rev.B*, 70 (2004) 172412

- [11] G. I. Miletic, Z. Blazina, *J. Solid State Chem.*, 180 (2007) 604
- [12] S. Yehia, S. H. Aly, A. E. Aly, *Comp. Mater. Science*, 41 (2008) 482
- [13] P. Larson, I.I. Mazin, *J. Magn. Magn. Mater.*, 264(1) (2003) 777.
- [14] I. Opahle, M. Richter, M. D. Kuz'min, U. Nitzche, K. Kopernik, L. Schramm, *J. Magn. Magn. Mater.*, 290-291 (2005) 374.
- [15] Y. Ahmadizadeh, *Adv. Stud. Theor. Phys.* 3 (2009) 265.
- [16] M. Huq, Magnetic anisotropy in GdCo, *Comp. Phys. Stat. Sol.* 7 (4) (1982) 667.
- [17] K. Fujiwara, K. Ichinose, A. Tsujimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) 2149.
- [18] Ruqian Wu, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6217.
- [19] W.M. McCall, K.S.V.L. Narasimhan, R.A. Butera, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 4724.
- [20] E. Gratz, A.S. Markosyan, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 385.
- [21] Ancuta-Ioana Laslo Propriétés structurales et magnétiques de composés intermétalliques à base de terres rares, cobalt et métalloïdes. Thèse soutenue publiquement le 19 décembre 2013. Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France / Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP.

Chapitre I:

Théorie de la fonctionnelle de la
densité

I.1 Introduction

L'un des objectifs de la physique et de la chimie de la matière condensée est de comprendre et d'exploiter des systèmes constitués d'électrons et de noyaux en interaction. Les différentes propriétés d'un groupe de particules ont été étudiées, à l'aide de la mécanique quantique, par l'équation de Schrödinger.

Il existe des solutions analytiques à cette équation pour des systèmes simples et des solutions numériques exactes pour un très petit nombre d'atomes et de molécules.

Puisque le calcul de l'état fondamentale d'un système avec N corps formant un cristal est impossible à résoudre directement, car chaque particule interagit avec toutes les autres particules; De plus, la réaction de Coulomb est de grande envergure et est examinée, en raison de la forte association entre les électrons, et ainsi l'équation de Schrödinger devient mathématiquement insoluble.

Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement. Nous nous intéressons ici à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory), développée en 1964 par Hohenberg et Kohn qui, a acquis aujourd'hui, grâce à son efficacité, ses lettres de noblesse. C'est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides ordonnés, il est donc possible de décrire ce système de façon ab-initio [1].

I.2 Equation de Schrödinger pour un cristal

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H} \Psi(r_i, R_\alpha) = E \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{I.1})$$

1)

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle, des noyaux et des électrons. E est l'énergie totale du cristal et Ψ est la fonction d'onde du système qui est fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{I.2})$$

r_i , ($i=1\dots N_e$) représente les coordonnées spatiales des électrons où N_e est le nombre d'électrons et R_α , ($\alpha=1\dots N_a$) sont les coordonnées spatiales des noyaux où N_a est le nombre d'ions dans le système.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ} \quad (\text{I.3})$$

3)

Ou bien :

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \\
 & - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}
 \end{aligned} \tag{I.4}$$

T_e et T_z sont respectivement l'énergie cinétique totale des électrons et des noyaux, les termes restants désignent les énergies d'interaction coulombiennes électron-électron, noyau-noyau, noyau-électron. Avec m la masse de l'électron et M_α la masse du noyau. L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$\begin{aligned}
 (\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \\
 = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots)
 \end{aligned} \tag{I.5}$$

Cette équation contient $3(Z+1) N_\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer dite aussi l'approximation adiabatique [2].

I.3 Les différentes approximations

I.3.a L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on

simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction entre ions devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $\hat{T}_Z = \mathbf{0}$ et $\hat{U}_Z = \text{Cst}$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donné par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (\text{I.6})$$

6)

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^i \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.7})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.8})$$

)

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{I.9})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , le R_α^0 figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

E_e Représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ crée par des ions fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien

impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à *l'approximation de Hartree*.

I.3.b Approche de Hartree

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

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

(I.10)

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

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \langle \Psi | \Psi \rangle \rangle} \quad (\text{I.11})$$

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

particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar=m_e=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}=1$) avec la correspondance **1 u.a.** de longueur = **0.529177 Å** et **1 Ry** = **13.605814 eV**.

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

Le premier terme $W(\mathbf{r})$ représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les ions du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme est appelé potentiel moyen auto cohérent et qui représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_{i(r')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (\text{I.13})$$

avec, pour densité électronique au point \mathbf{r}' :

$$\rho_{i(r')} = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{I.14})$$

Il existe N équations de la forme **(I.12)** (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait une auto-cohérence des solutions trouvées. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger:

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (**LCAO**), utilisables pour les électrons quasi-liés, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.
- la méthode des ondes planes orthogonalisées (**OPW**) [5] qui est mieux adaptée aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (**APW**) [6] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (**KKR**) [7] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen à savoir Ondes planes augmentées linéarisées (**LAPW**) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (**LMTO**), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

II.3.c Approximation de Hartree-Fock :

En 1927, Hartree proposa une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques [3].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N)$$

(I.15)

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde lorsqu'il s'agit des fermions [8]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [4] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde polyélectronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé d'orbitales de spins mono électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(\mathbf{r}_1) & \Psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (I.16)$$

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

I.4.a. Introduction :

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité consiste à exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée

ancienne datant principalement des travaux de Thomas et Fermi [9] exprimant toutes les contributions d'énergie totale (cinétique aussi bien que électrostatique) en termes de la densité électronique. Cette approche consiste à subdiviser le système inhomogène en un comportement d'un gaz homogène de densité constante.

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [1] ainsi que ceux de Kohn et Sham en 1965 [10] et qui ont présenté la meilleure procédure de réalisation de la DFT. Les équations de Kohn-Sham traitent le problème à N corps à l'aide d'un système d'équations de Schrödinger et le transformant en un problème à un seul corps dans un champ effectif, prenant en compte toutes les interactions et fournissent une base théorique principale pour le calcul de la structure de bandes.

I.4.b Théorème de Hohenberg-Kohn :

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [1] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants:

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

système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

- **Théorème 2:** L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E(\rho)$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système magnétique est faisable, à condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin : $E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$.

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité ρ , dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter ρ .

II.4.c Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [10], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante:

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\Psi_i(\mathbf{r})$.

Ce système de particules a l'état fondamental possède la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

$$H_{KS}\Psi_i(\mathbf{r}) = [T_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.17})$$

où $T_e(\mathbf{r})$ est l'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état $\Psi_i(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

$V_{ext}(\mathbf{r})$ est le potentiel externe créé par les noyaux, $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et $V_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux derniers termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (\text{I.19})$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho](\mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.20})$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ainsi que le développement amenant aux équations mono-particules de Kohn et Sham sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à des approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$ qui apparaît dans les équations rend toute résolution exacte impossible, du fait que sa forme analytique étant inconnue.

I.4.d Echange et corrélation :

L'énergie d'échange–corrélacion est simplement l'énergie d'interaction électrostatique entre l'électron et le trou d'échange–corrélacion qui l'entoure. Le trou d'échange–corrélacion sert à traduire la diminution de densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Le trou d'échange–corrélacion est créé par trois effets:

- Un effet de correction de "Self-interaction", c'est un effet classique qui stipule qu'un électron ne peut pas interagir avec lui-même.
- Le principe d'exclusion de Pauli, qui tend à éloigner dans l'espace deux électrons possédant des spins parallèles.
- La répulsion de coulomb, qui maintient deux électrons quelconques séparés en termes de distance.

Les deux premiers effets sont responsables de l'énergie d'échange, tandis que le troisième terme est responsable de l'énergie de corrélacion.

L'expression exacte du potentiel d'échange corrélacion est inconnue. Elle est déterminée à partir des approximations qui traitent l'effet d'échange et de corrélacion entre les électrons. Les approximations les plus commodes sont:

- L'approximation de la densité locale (**LDA**, Local Density Approximation)
- L'approximation du gradient généralisé (**GGA**, Generalized Gradient Approximation).

I.4.e Approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approche on considère la densité électronique du solide semblable à celle d'un gaz d'électrons homogène, ce qui implique que les effets

d'échange et de corrélation ont un caractère local. Dans ce cas, l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous cette forme:

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

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons de densité uniforme ρ , qui a été paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique [11].

I.4.f Approximation du gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de l'approximation du gradient généralisé (**GGA**), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale $|\nabla\rho|$.

Une première approche (**GGA**) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et *al.* [12]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la **LDA**, aboutissant à de faux résultats.

La notion d'approximation du gradient généralisé (**GGA**) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{hom}] d^3\mathbf{r} \equiv \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho|\vec{\nabla}_\rho] d^3\mathbf{r} \quad (\text{I.2})$$

2)

Où ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$. Il existe de nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [11], Perdew et Wang (PW91) [13] et Perdew, Burke et Ernzerhof [12].

I.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.23})$$

où $\varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure (I.1)**.

On commence par introduire la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$H - \varepsilon_i S = 0 \quad (\text{I.24})$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S représente la matrice de recouvrement. Ensuite la nouvelle densité électronique ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les

calculs ne concordent pas, on mélange la densité électronique ρ_{out} avec la densité électronique initiale ρ_{in} pour construire une nouvelle densité électronique de départ de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha \quad (I.25)$$

i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mélange, la procédure itérative se poursuit jusqu'à ce que la convergence souhaitée soit obtenue.

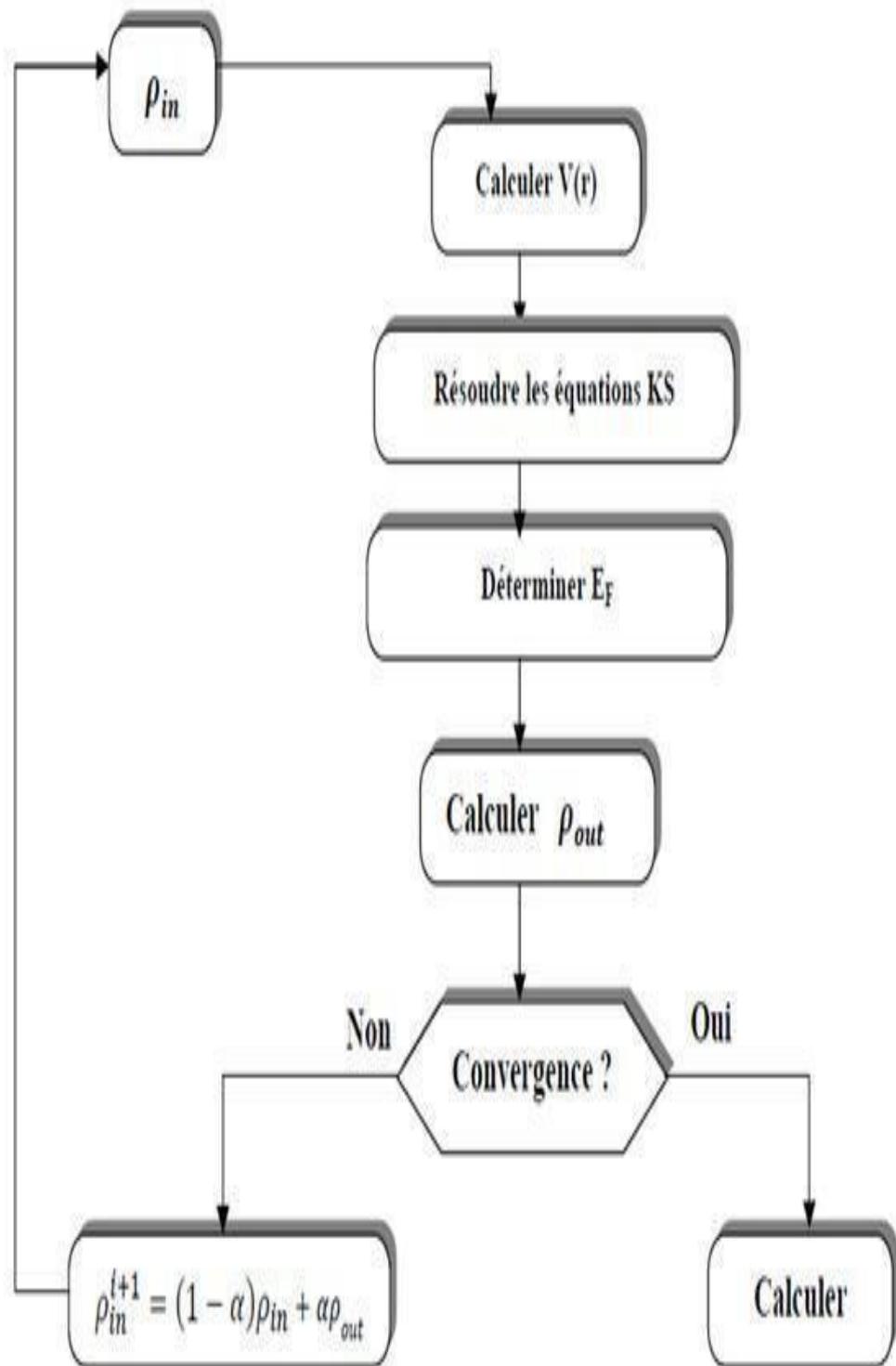


Figure I.1 : L'organigramme du cycle auto-cohérent utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham.

I.6. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées :

I.6.1. Introduction :

Toutes les propriétés de la matière solide sont gouvernées par le comportement des électrons et des phonons dans le réseau cristallin. Plusieurs méthodes théoriques ont été conçues pour décrire le comportement des électrons à l'aide de la mécanique quantique en résolvant l'équation de Schrödinger. Elles sont classées en trois catégories:

- i. Les méthodes empiriques sont celles qui sont basées sur des données expérimentales.
- ii. Les méthodes semi-empiriques sont celles qui utilisent un minimum de données expérimentales avec des données fondamentales.
- iii. Les méthodes *ab-initio* utilisent uniquement quelques données fondamentales sans utiliser des paramètres ajustables ou empiriques.

C'est cette dernière catégorie qui nous intéresse dans ce travail, elle est aussi formée de plusieurs méthodes qui se différencient entre elles par le choix de la base des fonctions d'onde et du potentiel qui règne dans le réseau cristallin par exemple:

- i. La méthode **ASW** (Augmented Sphere Waves) fait appel à des ondes sphériques.
- ii. L'approximation **ASA** (Atomic Sphere Approximation) consiste à faire un recouvrement des sphères de manière à remplir tout l'espace, supprimant ainsi la zone interstitielle du calcul.

- iii. La méthode **FP-LMTO** (Full-Potential Linearized Muffin-tin Orbitales) utilise des produits de fonctions de Hankel et d'harmoniques sphériques.
- iv. La méthode **FP-LAPW** (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves) utilisée dans cette thèse sera présentée d'une manière détaillée dans le paragraphe suivant.

I.6.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

I.6.2.a. Introduction :

En 1937, Slater [14] a développé la méthode des ondes planes augmentées (**APW**), suivi de plusieurs améliorations faites par Anderson [15]. Actuellement elle est devenue la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (**FP-LAPW**), elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**).

I.6.2.b. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

L'objectif de la méthode des ondes planes augmentées (**APW**) consiste à résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans le potentiel périodique du cristal. Pour faciliter la résolution de cette équation, Slater proposa une procédure radiale en introduisant l'approximation muffin-tin dans la description du potentiel cristallin [14].

Elle consiste à diviser le cristal en deux régions, une région sphérique de rayon R_{MT} et une autre interstitielle (**Figure: I.1**).

Le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$\mathbf{V}(\vec{r}) = \begin{cases} \mathbf{V}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \leq R_{MT} \\ \mathbf{0} & \mathbf{r} > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{I.26})$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée.

- Ondes planes dans la région interstitielle.
- Solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin.

Donc la fonction d'onde peut être écrite sous la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \leq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{I.27})$$

Ω : Volume de la maille élémentaire.

A_{lm} : Coefficients de développement harmonique sphérique Y_{lm} .

$C_{\mathbf{G}}$: Coefficients de développement en ondes planes.

$U_l(\mathbf{r})$: La solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{I.28})$$

$V(\mathbf{r})$: Représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation.

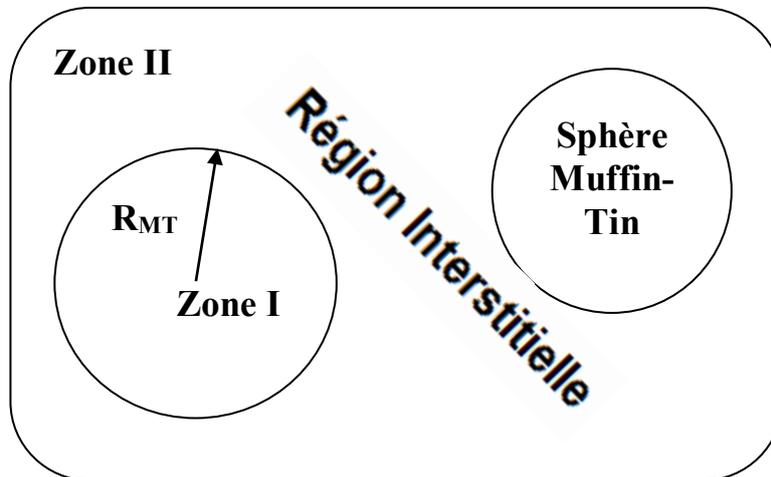


Figure I.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation (I.28), elles sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{I.29})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales correspondant aux énergies E_1 et E_2 . Le choix des fonctions d'ondes par Slater, consiste à prendre les fonctions type ondes planes pour la région interstitielle car les électrons évoluent dans un potentiel constant donc sont considérés libres. Par contre à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin ou règne un potentiel sphérique ce sont les fonctions radiales qui peuvent-être solution de l'équation de Schrödinger mais lorsque l'énergie de linéarisation se confond avec la valeur propre E .

Cette approximation est satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais elle devient de moins en moins correcte avec la diminution de la symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère \mathbf{MT} , les coefficients \mathbf{A}_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients $\mathbf{C}_{\mathbf{G}}$ des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que:

$$\mathbf{A}_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(\mathbf{R})} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \mathbf{R}) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{I.30})$$

J_l : sont les fonctions de Bessel sphériques.

Où l'origine est prise au centre de la sphère, de rayon \mathbf{R} . Les coefficients \mathbf{A}_{lm} sont complètement déterminés par ceux des ondes planes. Les paramètres d'énergie E_l sont les coefficients variationnels de la méthode (APW).

Donc les solutions II-2 deviennent:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l,m} i^l \frac{J_l(|\vec{\mathbf{K}} + \vec{\mathbf{G}}| \vec{\mathbf{r}})}{U_l(E, \mathbf{r})} U_l(E, \mathbf{r}) Y_{lm} \dot{Y}_{lm}(\theta_{\vec{\mathbf{g}}} + \varphi_{\vec{\mathbf{g}}}) \quad (\text{I.31})$$

$(\theta_{\vec{\mathbf{g}}} + \varphi_{\vec{\mathbf{g}}})$ sont les coordonnées sphériques du vecteur $(\vec{\mathbf{K}} + \vec{\mathbf{G}})$

Ensuite les \mathbf{A}_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes $\mathbf{C}_{\mathbf{G}}$ et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice \mathbf{G} et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients \mathbf{A}_{lm} contiennent le terme $U_l(\mathbf{R})$ au dénominateur. Il est

possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l , à la surface de la sphère **MT** pour lesquelles la fonction $U_l(\mathbf{R})$ s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

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

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode **APW**, notamment celles proposées par Koelling [16] et Anderson [15].

I.6.2.c. La méthode **LAPW**

Dans la méthode **FP-LAPW**, les fonctions de base dans les sphères **MT** sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(\mathbf{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode **APW** (II.3) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(\mathbf{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{I.32})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère **MT**, la continuité du potentiel avec les ondes planes de l'extérieur. Ainsi les fonctions d'onde sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement et deviennent les fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r \leq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{I.33})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l ils sont de même nature que les coefficients A_{lm} . 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 légèrement de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions **APW**. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + \mathcal{O}[(E - E_l)^2] \quad (\text{I.34})$$

Où $\mathcal{O}((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

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

généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En générale, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l' sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [17] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que la méthode FP-LAPW standard. Singh [18] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

I.2.c.1. La méthode LAPW+lo

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états de semi cœur et les états de valence. Les états de cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme étant dans un atome libre mais soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence.

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère «Muffin-tin» et participent à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre les états de cœur et de valence. Ils ont une énergie plus grande que celle des états de cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. 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 et en considérant les états " $4s$ " comme états de valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique «Muffin-tin» 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 « Muffin-tin », 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 le traitement des états " $3p$ " et " $4p$ " dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [5] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (**LOs**).

I.6.2.d. Les fonctions de base

Dans la méthode **FP-LAPW** les différentes bases utilisées sont :

- Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(\mathbf{r}, \mathbf{E})$ et de leurs dérivées multiples par les harmoniques sphériques.
- Dans la région interstitielle, les fonctions de base sont des ondes planes.

La construction des fonctions de base de la méthode **FP-LAPW** revient à déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$ et leur dérivée par rapport à l'énergie $U_l(r)$, et les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites. Il existe deux types de fonctions radiales:

II.6.2.d.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans ce cas, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour le potentiel sphérique $V(r)$ dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$ et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{I.35})$$

Où la condition aux limites est respectée $rU_l(0) = 0$

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{I.36})$$

En appliquant la condition de normalisation pour les solutions radiales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{I.37})$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (I.26), de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E U_l = U_l$$

$$(\text{I.38})$$

R_α est le rayon de la sphère Muffin-tin.

L'orthogonalité entre $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ nous donne :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0$$

$$(\text{I.39})$$

La norme de $\dot{U}_l(r)$, soit ($\|\dot{U}_l\|$), indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l .

Les erreurs sur l'énergie E_l sont acceptables quand : $\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$ Si un tel choix n'est pas vérifié, on peut faire d'autres démarches.

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de U_l .

I.6.2.d.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes deviennent importantes uniquement lorsque l'énergie cinétique des électrons est importante. Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont petites, ceci signifie que les effets relativistes

sont pris en compte dans les régions où le potentiel est fortement négatif (à proximité du noyau). Dans la méthode **FP-LAPW**, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle [19], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des k .

En fait, la modification relativiste consiste à remplacer les équations (I.35) et (I.36) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie, et de retenir les termes relativistes lors de l'évolution de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne. Koelling et Harmon [20], Macdonald et ses collaborateurs, ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

I.6.2.e. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être contenues aux limites des sphères muffin-tin. Pour les obtenir on utilise:

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur de la fonction radiale U_l et de sa dérivée U_l' à la limite de la sphère.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle:

$$\varphi(\mathbf{k}_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}}$$

Ω est le volume de la cellule élémentaire et \mathbf{k}_n est un vecteur du réseau réciproque:

$$\varphi(\mathbf{k}_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_{lm}(E_l) + B_{lm} U(E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.40})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh .

$$\varphi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(\mathbf{k}_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K}_N) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{I.41})$$

Avec : $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) a_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{I.42})$$

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) b_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{I.43})$$

avec

$$\begin{cases} a_l(\mathbf{k}_n) = \frac{\dot{U}(\frac{d}{dr}) j_l(\mathbf{k}_n, R_\alpha) - (\frac{dU_l}{dr}) j_l(\mathbf{k}_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(\frac{dU_l}{dr}) \dot{U}_l - U_l (\frac{d\dot{U}_l}{dr}) \right]} \\ b_l(\mathbf{k}_n) = \frac{(\frac{dU_l}{dr}) j_e(\mathbf{k}_n, R_\alpha) - U_l (\frac{d}{dr}) j_e(\mathbf{k}_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[(\frac{dU_l}{dr}) \dot{U}_l - U_l (\frac{d\dot{U}_l}{dr}) \right]} \end{cases} \quad (\text{I.44})$$

I.6.2.f. Représentation de la densité de charge et du potentiel

La solution des équations de Kohn et Sham obtenue par la méthode **LAPW** est basée sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes, de la charge et du potentiel, on va considérer les cas suivants :

1. A l'intérieur des sphères, la densité possède la symétrie du site.
2. La densité dans la région interstitielle a la symétrie du groupe d'espace.
3. La densité est une quantité réelle.
4. Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par des opérations de symétrie, sont identiques.

Le potentiel, comprend le terme d'échange et de corrélation, le terme coulombien $V_H(\mathbf{r})$ et le potentiel nucléaire.

I.6.2.f.1. Le potentiel coulombien

Le terme coulombien $V_C(\mathbf{r})$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_C(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{I.45})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de pseudo charge, basée sur deux observations :

- ✓ La densité de charge est continue, elle varie rapidement dans la région sphérique et lentement dans la région interstitielle.
- ✓ Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

I.6.2.f.2. Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (**LDA**) ou l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) est non linéaire, de ce fait, il doit être calculé dans l'espace réel ou il est linéaire et diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, ce qui permet le calcul de V_{eff} qui contient le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , puis on le transforme à nouveau dans la représentation **LAPW** (la procédure est illustrée sur la figure **(I-2)**).

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier **[21,22]** pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Ensuite une transformation de Fourier rapide **FFT** est utilisée pour transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} en une représentation d'ondes planes, pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel et les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, alors le potentiel

d'échange et de corrélation V_{xc} peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la maille de l'espace réel.

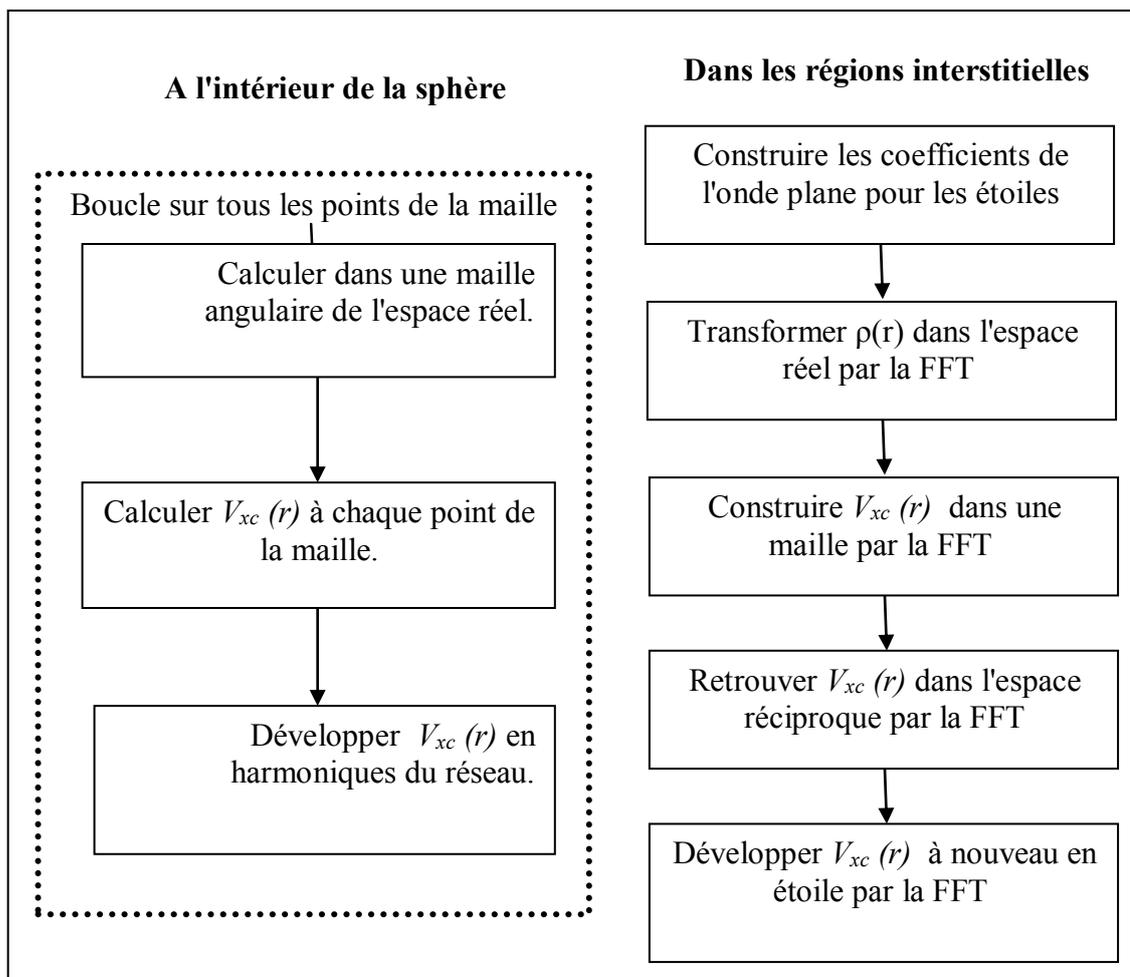


Figure I.3: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

I.7. Le code Wien2K

Le code **Wien2K** est une implémentation de la méthode **FP-LAPW**. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [23]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes

supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques.

Le code **Wien2K** est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (I.4)

Le calcul se fait en trois étapes :

1. Initialisation : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier **case.struct**. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle **SCF**. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin-tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

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

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

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

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

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

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire la nouvelle densité.

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

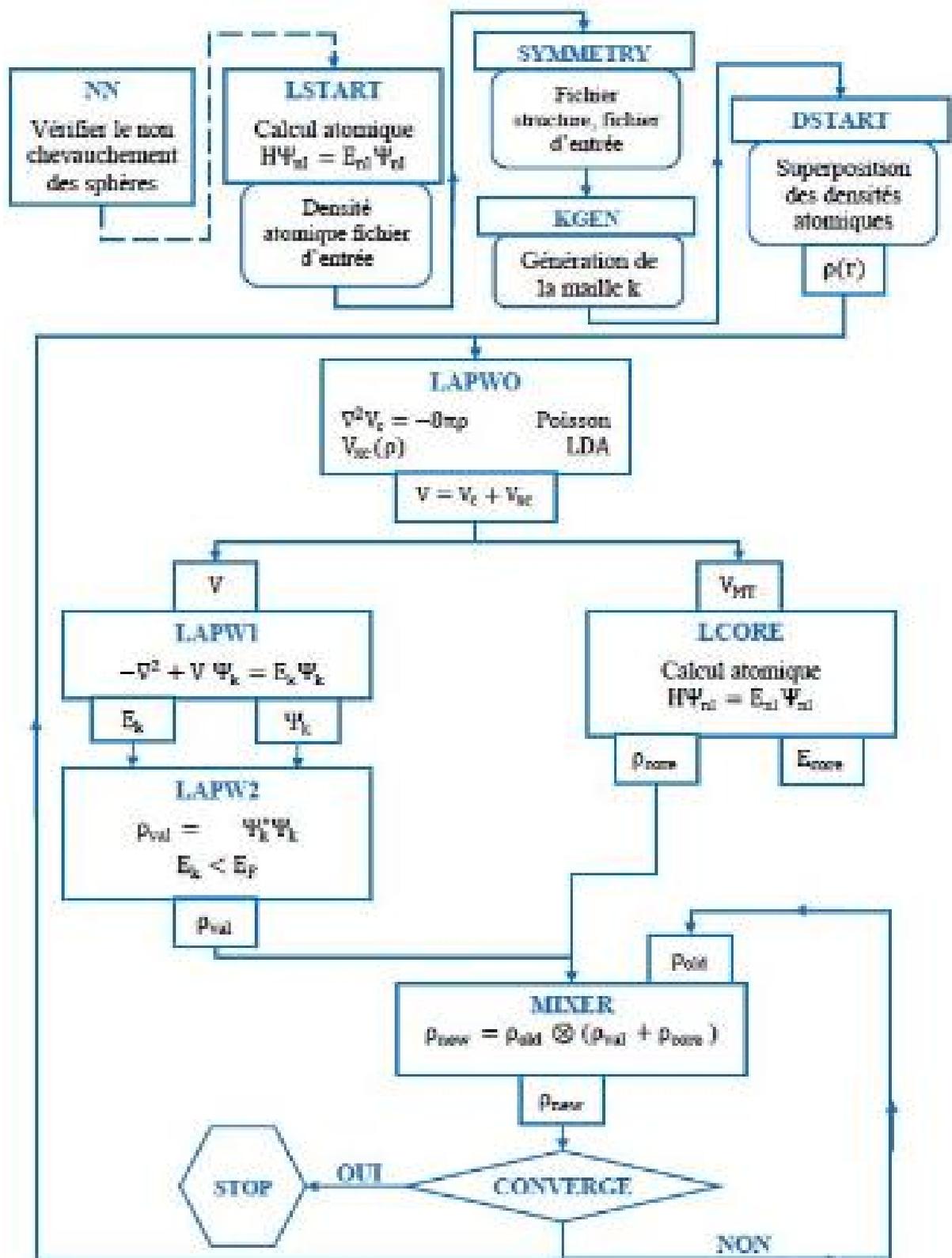


Figure I.4 : Structure du code Wien2K [16].

Références :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) 864–871..
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. (1927) 457–484..
- [3] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non - Coulomb Central Field . Part I . Theory, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89–110.
- [4] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys. Rev. 81 (1935) 385–390.
- [5] O. TRUMAN, Woodruff, On the orthogonalized plane wave method for calculating energy Eigen-values in a periodic potential, in: California Institute of Technology, 1956: pp. 368–411.
- [6] C. Ambrosch-Draxl, Augmented Planewave Methods, Phys. Scr. T109 (2004) 48.
- [7] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method I . Electronic Structure of Periodic Systems,. In Computational Nanoscience: Do It Yourself!, edited by I. Grotendorst, S. Bli'igel, and D. Marx, volume 31 ofNIC Series, 31 (2006) 85-129 ...
- [8] Leningrad, V. Fock, Naherungsmethode zur LSSung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems), (1930) 126–148.
- [9] R. Von I Fermi, Eine statistische Method e zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente., " Zeitschrift fur Physik , Vol . 48 . (1928) 73–79.
- [10] W. KOHN, L.J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 385 (1965).
- [11] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry . III . The role of exact exchange, 5648 (2001).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, (1996) 3865–3868.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Accnrate and simple analytic representation ofthe electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B. 45 (1992) 244–249.
- [14] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potentia, Phys. Rev. 51 (1937) 846–851.

- [15] O.K. Andersen, October 1975, *Weatherwise*. 28 (1975) 276–283.
- [16] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: Application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041–2054.
- [17] T. Takeda, J. Kubler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations, *J. Phys. F Met. Phys.* 9 (1979) 661–672.
- [18] D. Singh, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991).
- [19] P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, K. Schwarz, Electronic structure of the mixed valence system, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 235114.
- [20] D.D. Koelling, B.N. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) 3107–3114.
- [21] W. Watkins, R. Singleton, T. Poulter, Comments on “spectral analysis of the calls of the male Killer Whale,” *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* 16 (1968) 523.
- [22] A.D. McLaren, Optimal Numerical Integration on a Sphere, *Math. Comput.* 17 (2006) 361.
- [23] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg K. H. Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, Robert Laskowski, Fabien Tran, Laurence D. Marks WIEN2k An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties revised edition WIEN2k 21.1 (Release 04/14/2021) Prof. Dr. Karlheinz Schwarz. Vienna .University of Technology Institute of Materials Chemistry A-1060 Vienna, Austria

Chapitre II:

Généralités sur les intermétalliques

Introduction :

Les composés intermétalliques RE-T combinent deux types d'atomes différents, les métaux de terre rare RE (Lanthanides) d'une part et les éléments de transition T ou un élément de groupe II, III, ou IV du tableau Mendeleïev, d'autre part.

Les lanthanides (RE) sont les éléments chimiques caractérisés par une structure électronique incomplète au niveau **4f** ($4f^n 5d^1 6s^2$). Ils ont un numéro atomique (Z) compris entre 57 et 71 et possèdent un rayon atomique assez grand de l'ordre de 1.8 Å. Le rayon atomique diminue avec l'augmentation de Z, phénomène connu sous le nom de contraction des lanthanides. Comme la couche électronique externe (5d-6s) ne varie pas dans la série, les métaux de terre rare ont des comportements chimiques similaires.

Les éléments de terre rare se composent de 14 éléments (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) plus le Lanthane (La). Pour des raisons pratiques, la liste inclut souvent l'Yttrium (Y) et le Scandium (Sc) pour un total de 17, puisque ces deux éléments sont très semblables dans les caractéristiques aux lanthanides.

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.

II.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 Cmcmm 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 [1].

II.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.

II.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 [2].

Les composés AB_3 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.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 np^1 ou np^2 avec np^1 : les éléments qui se trouvent dans le groupe IIIA et np^2 : 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 [3].

II.5. Composés de type A_2B [4] :

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.

II.6. Les composés de types AB_2 :

II.6.1 Définition :

Ces composés intermétalliques ont été découverts par James FRIAUF en 1927 [5 ;6]. Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30 [7]. 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 conventionnels. Elles représentent des structures compactes ordonnées avec comme formule chimique AB_2 pour les composés stœchiométriques et un rapport idéal des rayons $r_A / r_B = (3/2)^{1/2}$. Ces phases cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques et des concentrations en électrons **5d** [8]. Ils existent trois structures type : $MgCu_2$ (C15), $MgZn_2$ (C14) ou $MgNi_2$ (C36) [9]. Ces structures sont caractérisées par des polyèdres de coordination identiques pour l'atome A appelés polyèdres de FRIAUF.

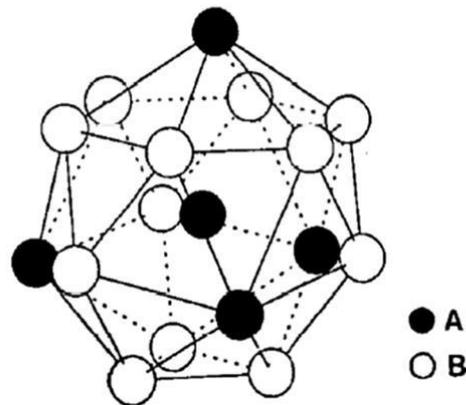


Figure II.1 : Environnement de l'atome A dans les phases de Laves [10]

Les trois structures peuvent être décrites comme un empilement de ces polyèdres ou empilement de couches identiques et décalées selon abc abc pour la structure MgCu_2 (C15) ab ab pour la structure MgZn_2 (C14) et abac abac pour la structure MgNi_2 (C36) [11]. Ces plans sont parallèles aux plans (111) de la structure cubique (C15) et parallèles aux plans des structures hexagonales (C36, C14). De nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles formant ainsi une très grande famille structurale des phases de Laves. Dans ce qui suit sont décrites les trois structures type de phases de Laves.

II.6.2. Les structures cristallographiques des phases de laves de type

AB_2 :

Comme nous l'avons mentionné, les composés AB_2 adoptent trois formes cristallographiques: la structure cubique C15 dite MgCu_2 , la structure hexagonal C14 dite MgZn_2 et la structure double hexagonal C36 appelée MgNi_2 .

1.6.2. A. Structure type MgCu_2 ou C15 :

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. Le réseau est cubique à faces centrées et il y a **8** motifs AB_2 par maille. La représentation de cette structure est présentée en *Figure [I.2]*.

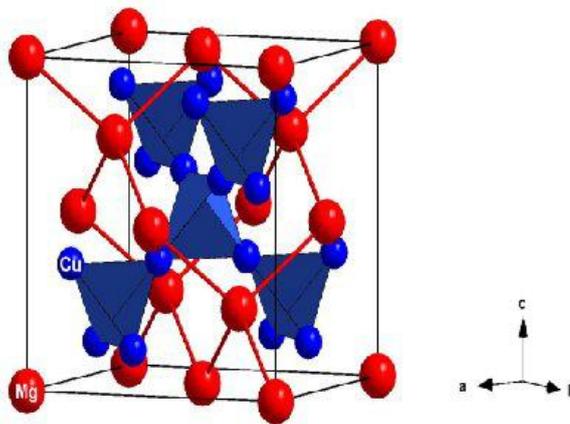


Figure II.2: Structure type MgCu_2 ou C15.

Les positions atomiques sont données dans **le tableau 1** en description centrosymétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée de $1/8$ $1/8$ par rapport à *Figure [II.2]*).

Tableau II.1 : Données cristallographiques de la structure de type $MgCu_2$.

Structure type : $MgCu_2$ (C15)

Paramètre de la maille : $a=b=c=6,990 \text{ \AA}$

Groupe d'espace: $F d -3 m$

<i>Atome</i>	<i>Site</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>A</i>	$8a$	$1/8$	$1/8$	$1/8$
<i>B</i>	$16d$	$1/2$	$1/2$	$1/2$

1.6.2. B. Structure type $MgZn_2$ ou C14:

Ce réseau est hexagonal. Les atomes **B** s'arrangent toujours en tétraèdres mais ces tétraèdres sont alternativement joints par les bases et par les sommets. Il y a cette fois 4 motifs par maille *Figure II.3*.

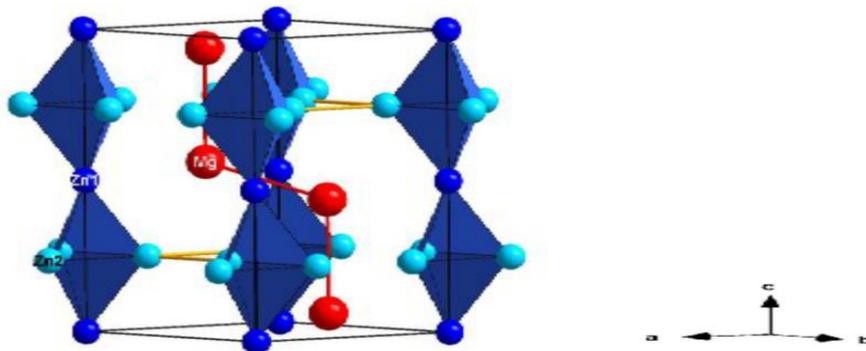


Figure II.3.: Structure type $MgZn_2$ ou C14.

Les positions atomiques idéales pour cette structure compacte sont données dans le tableau(II.2).

Tableau II.2 : Données cristallographiques de la structure de type $MgZn_2$.*Structure type :* $MgZn_2$ (C14)*Paramètre de la maille :* $a=b=5,2 \text{ \AA}$, $c=8,6 \text{ \AA}$ *Groupe d'espace:* $P63/mmc$

<i>Atome</i>	<i>Site</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>A</i>	<i>4f</i>	<i>1/3</i>	<i>2/3</i>	<i>1/16</i>
<i>B1</i>	<i>2a</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>B2</i>	<i>6h</i>	<i>-1/6</i>	<i>2/3</i>	<i>1/4</i>

1.6.2. C. Structure type $MgNi_2$ ou C36 :

Cette structure est une combinaison de deux structures hexagonales. Dans le réseau la maille est doublée selon 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 (figure II.4).

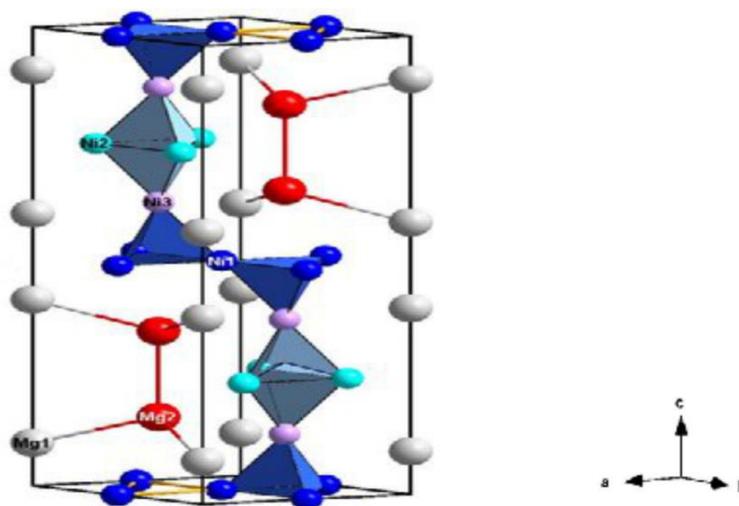
**Figure II.4:** Structure type $MgNi_2$ ou C36

Tableau II.3 : Données cristallographiques de la structure de type $MgNi_2$ ou C36.
Structure type : $MgNi_2$ (C36), Paramètre de la maille : $a=b=4,8 \text{ \AA}$, $c=15,8 \text{ \AA}$;
Groupe d'espace: $P63/mmc$

<i>Atome</i>	<i>Site</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>A1</i>	<i>4e</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>1/6</i>
<i>A2</i>	<i>4f</i>	<i>1/3</i>	<i>2/3</i>	<i>-1/6</i>
<i>B1</i>	<i>4f</i>	<i>1/3</i>	<i>2/3</i>	<i>1/8</i>
<i>B2</i>	<i>6g</i>	<i>1/6</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>B3</i>	<i>6h</i>	<i>1/6</i>	<i>1/3</i>	<i>1/4</i>

II.2. Caractéristiques magnétiques

Les matériaux magnétiques sont classés en fonction de leur susceptibilité magnétique. Parmi ces matériaux, on trouve:

II.2.1. Le diamagnétisme :

Les composés diamagnétiques sont constitués d'atomes ayant tous des couches électroniques complètes et qui ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Leur susceptibilité magnétique est petite, négative ($\chi_r = -10^{-6}$) et indépendante de la température. Le vecteur d'aimantation \mathbf{M} est de sens opposé à celui du vecteur champ magnétique \mathbf{H} appliqué. Un certain nombre de métaux (Cu, Ag), les non-métaux et la plupart des composés organiques sont diamagnétiques.

II.2.2. Le paramagnétisme :

Les composés paramagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité magnétique χ_r comprise entre 10^{-6} et 10^{-3} . Ce comportement est rencontré dans les

substances dont les atomes possèdent des moments magnétiques permanents qui ne sont pas couplés entre eux. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les moments ont tendance à s'aligner et à renforcer l'influence du champ extérieur ($M \uparrow \uparrow H$ sont de même sens). Cependant, la valeur de la susceptibilité magnétique reste petite car l'agitation thermique réoriente constamment les moments.

Le composé paramagnétique voit sa susceptibilité varier en fonction de la température suivant la loi de Curie : $\chi = C/T$ (II.1)

Où C est la constante de Curie. La susceptibilité paramagnétique est positive, supérieure en valeur absolue à celle des composés diamagnétiques.

II.2.3. Le ferromagnétisme :

Les matériaux ferromagnétiques (par exemple : fer, cobalt, nickel) ont une susceptibilité magnétique positive et assez importante. De ce fait, il existe un fort couplage entre les moments magnétiques propres qui sont orientés localement dans une même direction.

L'agitation thermique demeure impuissante à briser cet alignement tant que le matériau n'a pas atteint une certaine température dite température de Curie. Avec ce type de matériaux, on peut observer une orientation des moments magnétiques avec des champs magnétiques extérieurs faibles.

II.2.4. L'antiferromagnétisme :

Les moments magnétiques atomiques sont égaux et se disposent suivant un mode antiparallèle. Ces matériaux ne possèdent jamais de moment magnétique permanent et leur susceptibilité qui est faible, augmente avec la température jusqu'à

une température critique T_N (température de Néel). Au-dessus de cette température, les domaines sont détruits par agitation thermique et le matériau devient paramagnétique (χ_p faible et diminuant avec T). Le chrome et le manganèse, par exemple, ont un comportement antiferromagnétique.

II.2.5. Le ferrimagnétisme :

Un corps ferrimagnétique peut être vu comme un antiferromagnétique avec deux sous réseaux portant des moments non égaux. Il n'y a plus alors de compensation exacte de l'aimantation des deux sous réseaux.

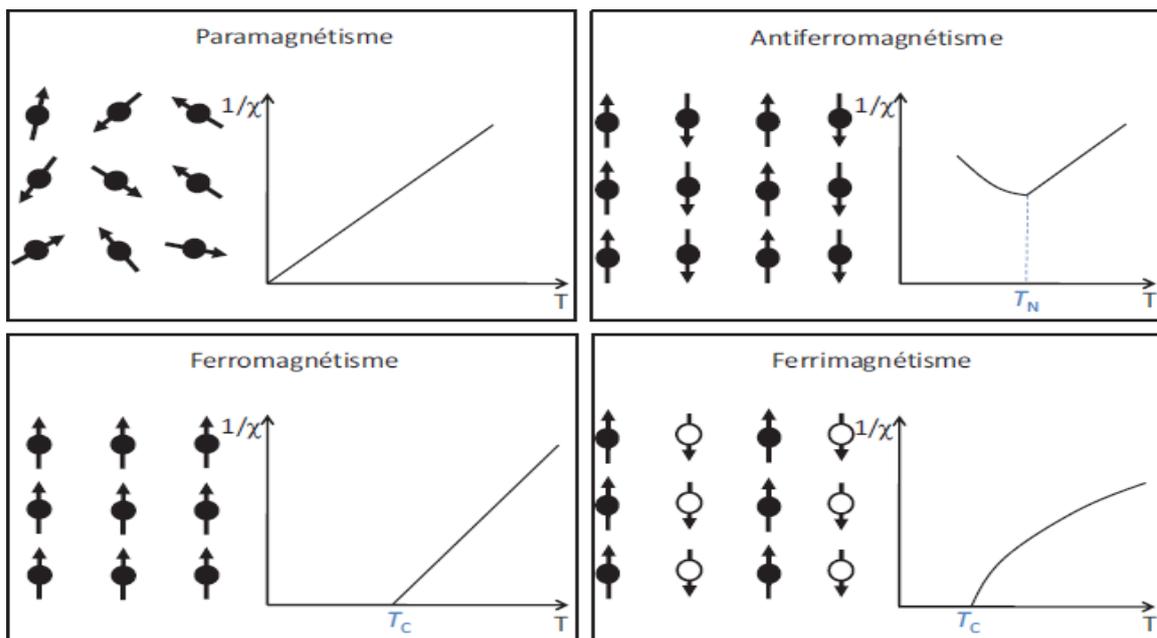


Figure II.5: Réseau de spins et variation thermique de $1/\chi$ correspondant aux différents comportements magnétiques

II.3. Propriétés magnétiques de composés intermétalliques

Les composés intermétalliques à base de terres-rares et de métaux de transition présentent les propriétés magnétiques les plus exceptionnelles. Ces composés mêlent les propriétés issues du magnétisme localisé de la couche 4f des terres-rares à celles dû au magnétisme itinérant des métaux de transition 3d. Les terres-rares apportent leur forte anisotropie grâce aux interactions entre leur moment orbital et le champ cristallin. Les métaux de transition apportent, quant à eux, leur forte aimantation et une température de Curie élevée grâce aux interactions d'échange importantes entre orbitales 3d. Cela est possible grâce au couplage (RE-T) via les électrons de conduction d des deux éléments. Les interactions électron-électron sont fortes et donnent lieu à un renforcement du moment atomique. Le moment orbital L et le moment de spin S sont fortement couplés par le terme de couplage spin-orbite λ_{LS} [12].

L'ensemble des composés (RE-Co₂) cristallisent dans la structure cubique phase de laves de type MgCu₂(C15), de groupe spatial Fd3m (figure II.6). Les atomes de RE occupent trois types de sites : les sommets du cube, le centre des faces et la moitié des sites tétraédriques. Ils forment ainsi une structure cubique diamant. Les atomes de cobalt forment un empilement de tétraèdres réguliers, reliés par leurs sommets, et sont centrés sur les sites tétraédriques non occupés par un atome de terre-rare.

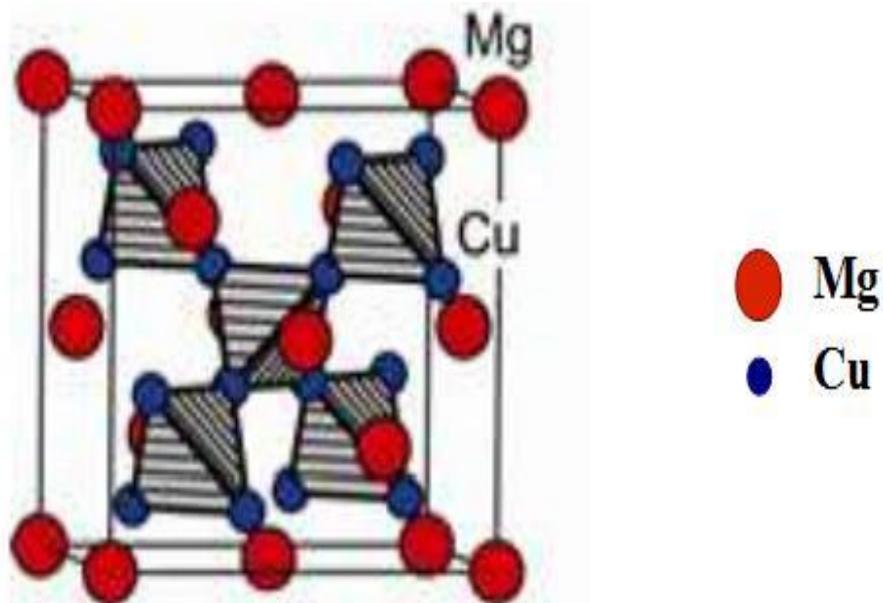


Figure II.6 : Structure cubique phase de laves de type $MgCu_2$ (C15) dans laquelle cristallisent les composés $(RE-Co_2)$.

II.3.1. Interactions d'échange

Il y a trois types d'interactions dans ces systèmes: les interactions entre les moments magnétiques de terre rare (RE-RE), les interactions entre les moments magnétiques de Co (Co-Co) et les interactions entre les deux sous-réseaux (RE-Co).

- ❖ l'échange 3d -3d (T -T) entre les moments magnétiques du sous-réseau des atomes de métal de transition ;
- ❖ l'échange 4 f- 4 f (RE-RE) entre les moments magnétiques des atomes du réseau de terre-rare ;
- ❖ l'échange 3d- 4 f (RE-T) entre les moments magnétiques des deux sous-réseaux de métal de transition-terre rare.

Les interactions entre moments magnétiques sont responsables de l'alignement des sous-réseaux de spins, elles peuvent être décrites à partir du Hamiltonien effectif de Heisenberg [13] :

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (\text{II.2})$$

S_i et S_j représentent les vecteurs de spin des atomes i et j reliés respectivement aux moments magnétiques de ces mêmes atomes par les relations :

$$\mathbf{m}_i = -g_i \mu_B S_i ; \quad (\text{II.3})$$

$$\mathbf{m}_j = -g_j \mu_B S_j ; \quad (\text{II.4})$$

où $J_{i,j}$ est l'intégrale d'échange entre les deux atomes i et j .

Les interactions d'échange sont en général proportionnelles à $1/r$ où r est la distance entre atomes ; elle est donc très intense mais à courte portée, ce qui a pour conséquence qu'elle n'est généralement prise en compte qu'entre premiers voisins ce qui est symbolisé par les crochets $\langle \rangle$ dans la somme (II.2). Le signe de l'intégrale d'échange renseigne directement sur la nature du couplage :

- si $J_{i,j} > 0$, les moments magnétiques s'orientent parallèlement entre eux afin de générer la configuration magnétique la plus stable énergétiquement, l'interaction est dite ferromagnétique ;
- si $J_{i,j} < 0$, les moments magnétiques s'orientent antiparallèlement entre eux, et l'interaction est antiferromagnétique.

I.3.1.1 Interactions d'échange dans les T

Dans un métal de transition, l'interaction d'échange décrit le couplage entre deux moments intrinsèques de spins S_i et S_j qui est dû au fort recouvrement des orbitales 3d puisque celles-ci sont spatialement étendues. En général, cette forte interaction détermine la température de transition des composés intermétalliques [14].

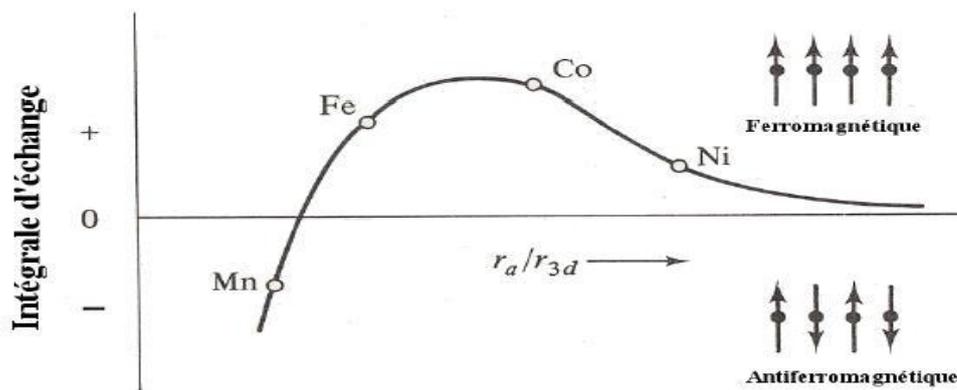


Figure II.7 : Représentation schématique de la variation de l'interaction d'échange en fonction du rapport entre la distance entre 2 atomes (r_a) et le rayon de l'orbitale 3d (r_{3d}) [Trémolet de Lacheisserie 2000a] [15, 16].

II.3.1.2 Interactions d'échange dans les RE

La conséquence de la faible extension spatiale de la couche 4f, qui est une couche interne localisée autour des sites atomiques d'extension inférieure aux distances interatomiques est la polarisation de spin (5d et 6s) de la bande de conduction, et l'interaction indirecte entre moments 4f localisés. Autrement dit, un spin S_i des électrons 4f localisé sur un atome i interagit avec les électrons de conduction en polarisant leur spin. Cette polarisation des spins des électrons de conduction interagit à son tour avec le spin S_j d'un atome voisin j , donnant ainsi une interaction indirecte entre les spins S_i et S_j . Il s'agit donc d'un mécanisme indirect qui a été introduit par Ruderman et Kittel en 1954, puis développé par Kasuya en 1956 et Yosida en 1957 d'où l'appellation d'interaction RKKY. L'intégrale d'échange caractérisant cette interaction est oscillante, amortie et alternativement positive et négative (*figure II.8*). De façon générale, les fonctions d'onde des électrons 4f localisées conduisent à de faibles interactions d'échange et donc de faibles températures de Curie.

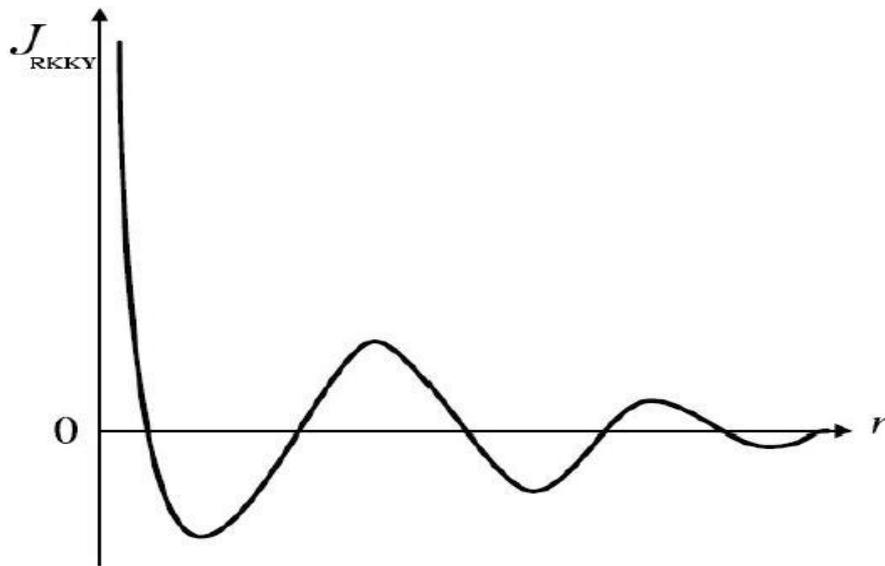


Figure II.8 : Représentation schématique de l'oscillation de l'interaction d'échange de type RKKY entre deux moments magnétiques de R distants de r. [Etienne Talbot].

II.3.1.3 Interactions d'échange entre RE et T

L'interaction entre les atomes de terre-rare et les métaux de transition résulte du couplage entre le moment magnétique des électrons itinérants **3d** des **T** et le moment magnétique localisé **4f** des RE. I. A. Campbell [17] fut le premier à souligner que l'interaction RE-T est un mécanisme indirect, mais différent de l'interaction RKKY car elle ne permettrait pas alors d'expliquer de façon adéquate les résultats expérimentaux.

Il proposa un mécanisme d'échange où interviennent deux types d'interactions *figure II.9*.

- Une interaction locale directe intra-atomique ferromagnétique entre les moments **4f** et **5d** de la terre-rare qui contribue à augmenter le moment **5d** de la RE. Toutefois, son effet serait négligeable sans une hybridation des bandes **5d** de la

terre rare et 3d du métal de transition car la bande 5d est quasiment vide et la bande 3d est quasiment pleine.

- Une interaction antiferromagnétique directe entre les spins 3d du T et 5d de la RE. Elle est basée sur une hybridation des bandes de conduction 3d et 5d et sur la polarisation des électrons 5d de la terre-rare (formation d'un moment magnétique 5d induit). D'après I. A. Campbell, cette interaction étant prédominante, elle contrôle ce couplage.

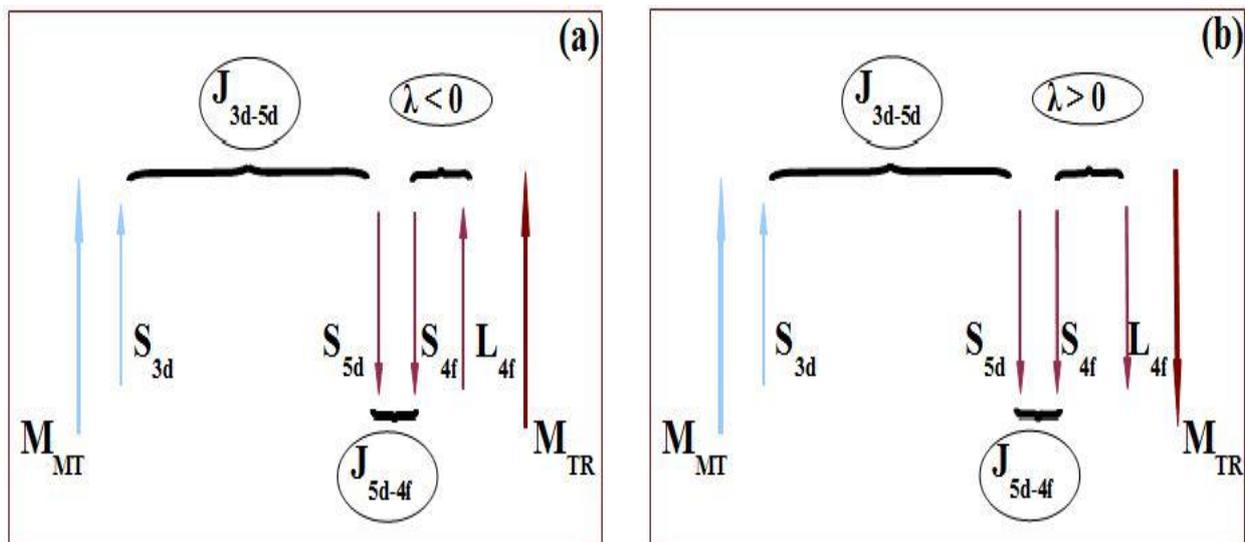


Figure II.9 : Représentation schématique des interactions entre un atome de métal de transition MT et un atome de terre-rare RE (RE légère (a) et RE lourde (b)).

Dans les composés intermétalliques RE-T, les moments magnétiques des atomes de terres-rares ont un arrangement ferromagnétique, il en est de même pour les moments des atomes du métal de transition tandis que les moments magnétiques atomiques de terres-rares présentent vis-à-vis de ceux du métal de transition un ordre antiferromagnétique.

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

Le champ d'investigation le plus courant actuellement est l'application de ces phases pour le stockage de l'hydrogène [18,19]. Ainsi, ces intermétalliques présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables. Autre que le stockage de l'hydrogène, les phases de Laves présentent de très bonnes propriétés mécaniques [20]. Par exemple, des recherches en cours visent sur 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 [21]. 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 qui est dû à la polarité des liaisons chimiques existantes.

Applications des matériaux à base de terres rares et métaux de transition

Sur le plan des applications, les matériaux à base de terres rares et métaux de transition se comportent comme des aimants idéaux : la forme rectangulaire de leur cycle d'hystérésis leur assure des énergies spécifiques avoisinant la valeur maximale théorique et une grande résistance à la désaimantation, égale au champ coercitif intrinsèque. Ils étendent considérablement le domaine des applications des aimants permanents, notamment lorsque la masse, la miniaturisation poussée des systèmes, un

haut rendement électrique sont essentiels (moteurs pour horlogerie, micromoteurs, capteurs, moteurs d'asservissement, moteurs travaillant avec des puissances de crête très élevées, accouplement magnétique, dispositifs focalisateurs de tubes à ondes progressives, transducteurs électroacoustiques, etc.).

- Les intermétalliques **RE-T** à forte anisotropie magnétocristalline, destinés aux aimants permanents ou à l'enregistrement magnétique à haute densité doivent répondre aux critères suivants :
- L'existence d'un composé stable jusqu'à des températures élevées présentant une anisotropie uniaxiale, responsable d'un champ d'anisotropie $\mu_0 H_A$ de l'ordre de 5 à 10 T selon que l'on souhaite l'enregistrement magnétique ou un aimant permanent. Le champ d'anisotropie est le champ à appliquer pour obtenir une anisotropie magnétocristalline axiale selon l'axe facile.
- L'aimantation rémanente M_r donne l'induction résiduelle en circuit fermé. Elle indique la puissance potentielle de l'aimant. Une valeur élevée implique un bon niveau de la saturation M_s , ce qui est apporté par des atomes Fe et Co, aux moments magnétiques intrinsèques élevés. L'aimantation rémanente M_r doit être proche de 0.5 T pour l'enregistrement magnétique et supérieure à 1 T pour les aimants permanents.
- Le champ coercitif H_c , est le champ capable d'annuler l'induction. Sa valeur élevée suppose une forte résistance à la désaimantation, caractérisée par le champ coercitif intrinsèque H_{cM} . Une énergie d'anisotropie magnétocristalline uniaxiale élevée constitue le moyen le plus efficace pour assurer une grande coercitivité.
- La densité d'énergie spécifique ou le produit d'énergie volumique $(BH)_{max}$

correspond au point de fonctionnement optimal (H_a , B_a) de l'aimant. L'aimant est d'autant plus puissant que $(BH)_{max}$ s'approche de sa valeur limite théorique $B_r^2 / 4\mu_0$ [22].

- La température de Curie (T_C) doit être nettement supérieure à la température ambiante ($T_C > 300K$) afin d'élever la température d'utilisation de l'aimant.

Références:

- [1] G.G.Libowitz,H.F. Hayes ,T.R.P.Gibb. Phys.Chem.,62(1958)76.
- [2] Cristina Iuliana (Pertrache) STAN,PHASE ET NOUVEAUX COMPOSES A BASE DE MAGNESIUM POUR LE STOCKAGE DE L'HYDROGENE ,24/10/2008.
- [3] Mathieu PASTUREL, 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
- [4] doxa.scd.univ-paris12.fr/theses/th0405792- Chapitre1. pdf. 1. L'accumulateur Nickel Métal-Hydrure (Ni-MH).
- [5] J. B. Friauf, J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 3107;
- [6] J. B. Friauf, Phys. Rev.29 (1927)
- [7] F. Laves et H. Witte, Metallwirt.14 (1935) 645 ;
- [8] R.P. Elliot, W. Rostocker, Transactions of American Society for Metal 50 (1958) 617.
- [9] F. Laves, K. Lohberg, Nachr.Gottinger Akad. Wiss.,Math. Phys. Kl. IV Neue Folge 16 (1932)59.
- [10] J.M. Joubert, Thèse de doctorat, Université de Paris Sud (1995).
- [11] D.G. Westlake, J. Less-Common Met 90 (1983) 251.
- [12] 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).
- [13] W. Heisenberg. Z. Physik, 49 :619, (1928).
- [14] N. H. Duc. Intersublattice exchange coupling in the lanthanide – transition metal intermetallics, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier Science, Amsterdam, (1997).

- [15] E. Trémolet de Lacheisserie. Magnétisme. II Matériaux et applications. EDP Sciences, Grenoble (2000).
- [16] E. Trémolet de Lacheisserie. Magnétisme. I Fondements. EDP Sciences, Grenoble (2000).
- [17] I. A. Campbell. J. Phys. F : Met. Phys2 , (1972).:L47.
- [18] K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li et J. Koch, J. Alloy. Comp. 469(2009) 406.
- [19] X. Liu, K. Asano, N. Terashita et E. Akiba, Int. J. Hydrogen Energ. 34 (2009) 1472.
- [20] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podlucky, P. Rogl et M. Marsman, Phys. Rev. B72 (2005).
- [21] S. Milenkovic et M. Palm, Intermetallics 16 (2008) 1212.
- [22] A.E. Dwight, Trans. ASM 53 (1961) 479.

Chapitre III:

Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Les intermétalliques binaires $RECo_2$ à base de terres rares et des métaux de transition, en particulier le Cobalt (Co), ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs propriétés physiques, leur structure électronique et leurs applications technologiques potentielles.

Ces composés à phases Laves ont une structure ordonnée de type (C15). Les atomes de terres rares (RE) occupent le site $(1/8, 1/8, 1/8)$ et l'élément de métal de transition (Co) occupe le site octaédrique «16d». Diverses études expérimentales et théoriques ont été menées jusqu'à présent pour étudier les différentes propriétés des composés $RECo_2$ (RE = Gd et Eu), y compris Calculs DFT sur la structure électronique des composés binaires intermétalliques GdT_2 (T = Fe, Co et Ni). En fait, les constantes d'anisotropie extraites de $GdCo_2$ comparées à celles du cobalt suggèrent que dans ce composé avec l'interaction Co-Co, les interactions RE-RE et RE-Co ont une influence sur l'augmentation de l'anisotropie [1]. Nous avons utilisé dans ce travail la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel total (FP-LAPW). La méthode est implémentée dans le code Wien2K [2]. Nous avons utilisé des méthodes d'approximation tels que l'Approximation de la Densité Local (LDA) [3], l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [4]. Le code permet ainsi de calculer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques. Son algorithme est basé sur la méthode de la DFT. Cependant, il est extrêmement difficile de calculer les composés avec des états électroniques délocalisés et localisés. Pour les oxydes et les matériaux fortement corrélés en particulier, les approximations (LDA et GGA) ne donnent pas de bons résultats à l'état fondamental en raison des électrons très localisés. Pour cela,

nous avons pris en compte la répulsion de coulomb électron-électron. Une approche plus simple consiste donc à ajouter la répulsion sur le site de type Hubbard (U) à l'hamiltonien de Kohn-Sham sous le nom de LDA + U ou GGA+ U [5].

Ce potentiel ajoute une correction d'énergie aux états électroniques localisés d ou f . À notre connaissance, aucune étude théorique détaillée n'a encore été réalisée sur l'effet de corrélation sur la structure électronique des composés $GdCo_2$ et $EuCo_2$.

Pour bien comprendre les propriétés magnétiques et électroniques, nous avons utilisé le paramètre d'Hubbard (U) avec l'approche GGA + U .

III.2. Méthode de calcul :

Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW [6] telle qu'implémentée dans le code nommé Wien2K [7-9]. Nous avons également appliqué l'approximation généralisée du gradient comme fonctionnelle de la corrélation d'échange du GGA et GGA + U (paramètre U -Hubbard) [10] proposé par Perdew et al [11]. Pour les oxydes et les composés fortement corrélés, les approximations LDA et GGA ne donnent pas l'état fondamental correctement car les électrons de ces systèmes sont très localisés. Pour cela, nous avons ajouté la répulsion de site de type Hubbard au hamiltonien de Kohn-Sham, cette approche est connue sous le nom de calcul LDA + U ou GGA + U .

Les électrons $4f$ des orbitales des composés de terres rares (Gd et Eu) et $3d$ du Cobalt (Co) ont été traités avec GGA + U [12,13]. Parmi les différentes valeurs de U calculées que nous avons testées, les meilleures qui sont en bon accord avec les résultats expérimentaux sont 4,49 eV pour Gd , 2,99 eV pour Eu [14] et 1,6 eV pour Co [15]. Le degré de convergence nécessaire a été atteint en utilisant une valeur de $R_{MT} * K_{max}$ égale à 8, (R_{MT} : le plus petit rayon des sphères de muffin tin et K_{max} est la coupe

de l'onde plane). Notez que les R_{MT} de Gd, Eu et Co sont respectivement de 2.2, 2.2 et 1.8 (a.u).

Les moments angulaires L_{max} sont choisis parmi 10 et une valeur de charge d'expansion de Fourier G_{max} de 12. Pour une convergence parfaite et correcte de tous les calculs, nous faisons un test et nous avons constaté que les K points spéciaux idéaux sont 47 dans la zone de Brillouin pour le deux composés à l'étude. L'énergie de coupure qui sépare les états de valence et de noyau a été sélectionnée à -6 Ry.

Enfin, nous avons également choisi 0,0001e comme convergence de charge pendant les cycles d'auto-cohérence.

III.3. Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales est une première étape très importante pour avoir plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier du point de vue microscopique, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques. Les matériaux binaires intermétalliques composés de terres rares avec des métaux de transition, en particulier le Cobalt (Co), Ces composés à phases de Laves $MgCu_2$ ont une structure ordonnée de type C15 avec le groupe d'espace 227 (Fd-3m). Les atomes RE sont positionnées à (1/8, 1/8, 1/8) et Co sont positionnées à (1/2, 1/2, 1/2) sont présentés dans la figure (III -1).

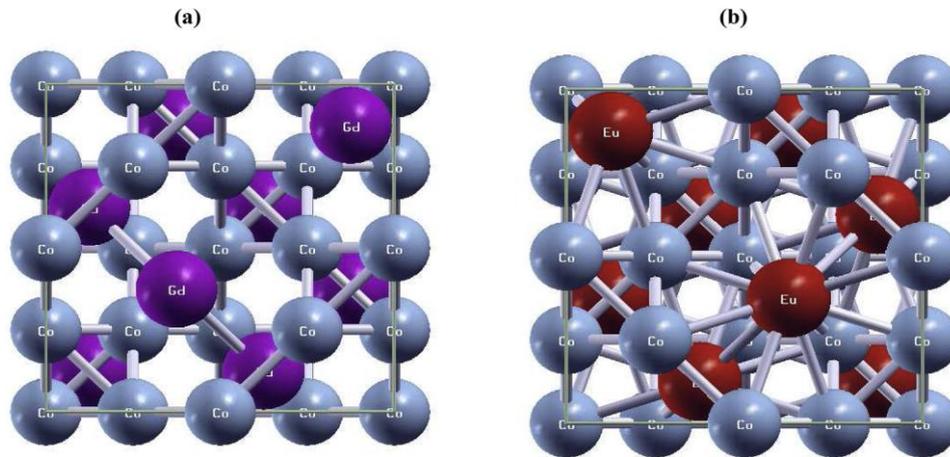


Figure III.1 : Schéma de la structure des cellules unitaires des composés intermétalliques (a) GdCo₂ et (b) EuCo₂.

Le calcul de la variation de l'énergie totale en fonction du volume, nous a permis d'avoir les propriétés statiques d'équilibre, le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée première B' . Pour ces dernières on a effectué un calcul de l'énergie totale E_{tot} pour plusieurs paramètres du réseau "a" au voisinage du paramètre de réseau expérimental, en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA) [16] et (GGA+U).

Le paramètre du réseau a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{\text{tot}}(V)$ en fonction du volume Figure III.2, le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale obtenue $E_{\text{tot}}(V)$ en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (1944) [17].

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

E_0 : l'énergie totale à l'équilibre.

V_0 : le volume d'équilibre.

B_0 : le module de compressibilité, B_0' : sa première dérivée de B_0 .

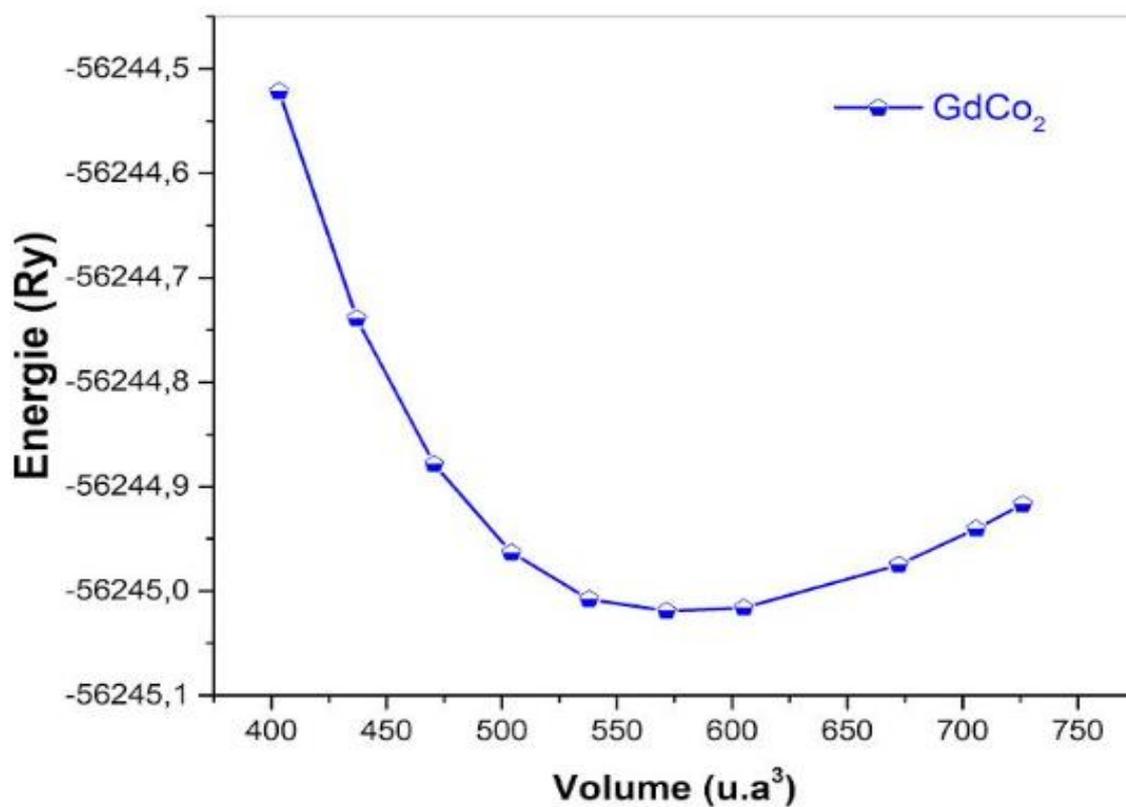
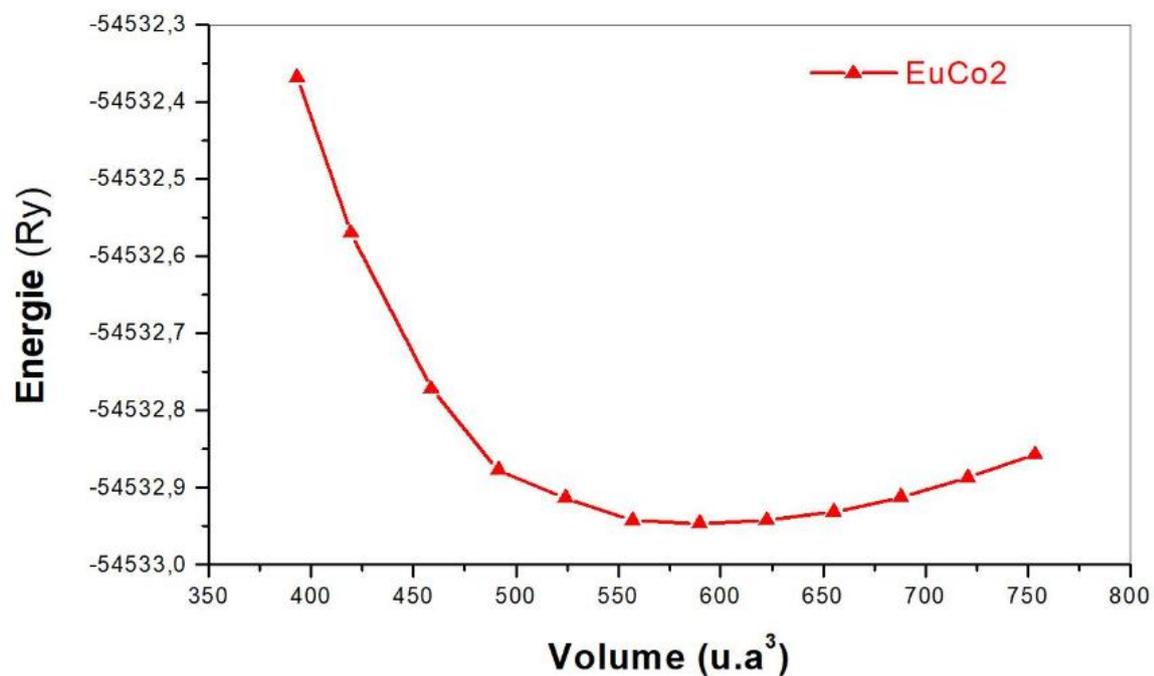


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour EuCo_2 et GdCo_2

En utilisant l'approximation GGA-08.

Le module de compressibilité est déterminé au minimum de la courbe E_t (V) par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{III.2}$$

Les constantes de réseau à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement des courbes des énergies en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [17], pour les deux composés GdCo_2 et EuCo_2 sont respectivement égales à 7.223 Å et 7.237 Å.

Nous avons aussi déterminé les valeurs du module de compressibilité B qui sont respectivement estimées à 117.606 GPa et 113.671 GPa respectivement pour les deux composés GdCo_2 et EuCo_2 avec l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Avec GGA+U ; Les constantes de réseau à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement des courbes des énergies en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [17], pour GdCo_2 et EuCo_2 sont respectivement égales à 7.401 Å et 7.396 Å.

Les valeurs du module de compressibilité B qui sont respectivement estimées à 83.671 GPa et 72.593 GPa pour les deux composés GdCo_2 et EuCo_2 .

Les résultats obtenus sont en accord agréable avec celles obtenues théoriquement et expérimentalement dans la Réf [18]. De plus, le paramètre de réseau (a_0) augmente lorsque l'on utilise l'approche GGA+U par rapport au schéma GGA. D'autre part, le module de compressibilité (B) diminue car il est inversement proportionnel à la constante de réseau (a_0).

Pour confirmer la stabilité de nos composés, nous avons calculé l'énergie de formation (E_f) qui représente un facteur de stabilité des alliages par rapport à sa décomposition en éléments massifs. Sa formule est donnée par :

$$E_f = E_{\text{total(RECo}_2)} - [2 E_{\text{Bulk(RE)}} + 4 E_{\text{Bulk(Co)}}] \quad (\text{III.3})$$

$E_{\text{total(RECo}_2)}$ est l'énergie totale des composés en phase Laves GdCo_2 et EuCo_2 .

$E_{\text{Bulk(RE)}}$ et $E_{\text{Bulk(Co)}}$ représentent l'énergie totale pour chaque atome constituant les composés binaires.

Les résultats obtenus des énergies de formation du GdCo_2 et EuCo_2 sont respectivement égales à -2.377 Ry et -1.856 Ry par l'approximation du gradient généralisé GGA et égales à -2.570 Ry, -1.995 Ry avec GGA+U.

Nous avons observé une valeur négative des énergies calculées, ce signe est une confirmation que ces composés intermétalliques sont thermodynamiquement stables, et par conséquent ils peuvent être synthétisés expérimentalement.

Nous avons regroupé les résultats de l'état fondamental dans le tableau (III -1) et ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques et des travaux expérimentaux :

	GdCo₂		EuCo₂		
	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	
a₀(Å)	Nos calculs	7.223	7.401	7.237	7.396
	Exp	7.359 ^a	-	-	-
	D'autres calculs	7.218 ^a	-	7.295 ^a	-
B₀(GPa)	117.606	83.671	113.671	72.593	
E_f(Ry)	-2.377	-1.856	-2.570	-1.995	

^a:réf.[18],

Tableau III.1 : Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B_0 , et l'énergie de formation (Ry).

III.4. Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques du solide (structure de bande, densité d'état et densité de charge) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap. Ces derniers sont calculés pour les intermétalliques $RECo_2$ ($RE = Gd, Eu$) à leur état d'équilibre avec le paramètre de maille optimisé de la structure la plus stable de type C15. Les propriétés électroniques d'un matériau nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

Les propriétés électroniques analysées dans cette étude sont les structures de bandes et les densités d'états.

III.4.1. Structures de bandes

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome comporte à plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former des bandes d'énergie, où ces bandes d'énergie s'appellent les bandes d'énergies « autorisées » qui sont séparées par des zones « interdites », une illustration est sur la Figure III.03.

Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie les plus élevées sont les bandes de valence et les bandes de conduction séparées par une zone interdite ou un gap énergétique.



Figure III.3 : Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.

Le niveau de Fermi constitue la « ligne de séparation », au-dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau. En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi, on obtiendra soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant [19].

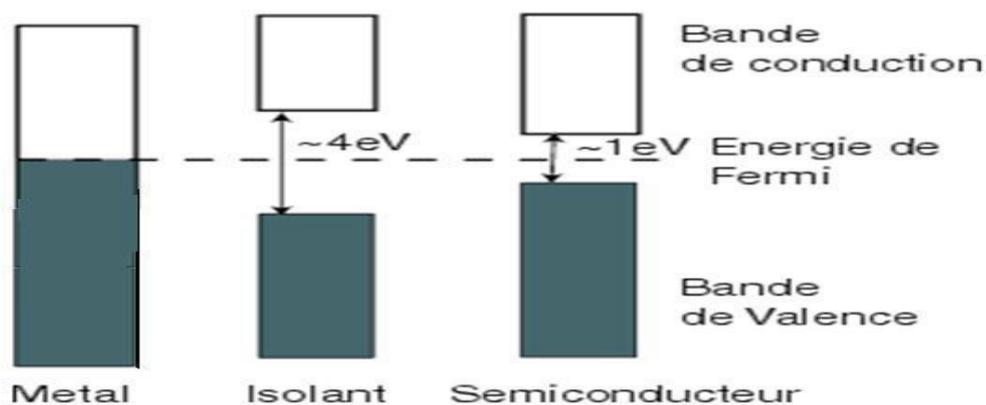


Figure III.4 : Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant [19].

La détermination de la structure de bande d'un cristal c'est de trouver la correspondance entre l'énergie et vecteur d'onde en tout point de la première zone de Brillouin. Nous avons commencé par calculer les structures de bandes polarisées en spin des composés GdCo_2 et EuCo_2 en utilisant les méthodes GGA et GGA+ U, selon les directions de haute symétrie (W, L, G, X et K) dans le premier Zone de Brillouin, illustrée sur la Figure III.05.

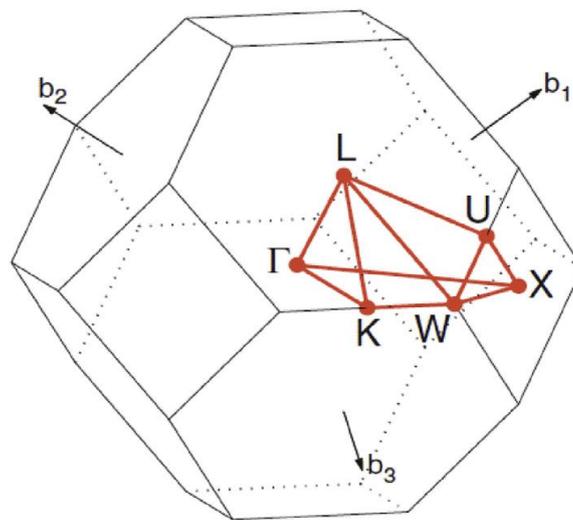


Figure III.5 : La zone de Brillouin de réseau FCC. Chemin: W ($1/2 \ 1/4 \ 3/4$), L($1/2 \ 1/2 \ 1/2$), G (0 0 0), X ($1/2 \ 0 \ 1/2$) et K ($3/8 \ 3/8 \ 3/4$).

La figure (III.6) représente les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental. Les figures sont complétées avec les densités d'états correspondantes (voir figure III.8-9) obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham avec (GGA et GGA+U) au moyen de la méthode FP-LAPW pour GdCo_2 et EuCo_2 respectivement.

A partir de ces graphes de structure de bande des matériaux GdCo_2 et EuCo_2 (majoritaires et minoritaires), présente un chevauchement entre le haut des états de la bande de valence et le bas des états de la bande de conduction, on constate l'absence de gap. Le chevauchement de bandes qui apparait clairement au niveau de Fermi,

comme le montrent les Figures III.06 et III.07, ce qui confirme le caractère métallique de ces matériaux. Ce sont de bons candidats pour le transport électronique.

On constate aussi que les bandes de valence sont décalées vers les bandes de conduction pour les spins minoritaires plus que pour les spins majoritaires, ce décalage indique l'existence du moment magnétique dans le matériau, ceux-ci ont donc l'aspect magnétique.

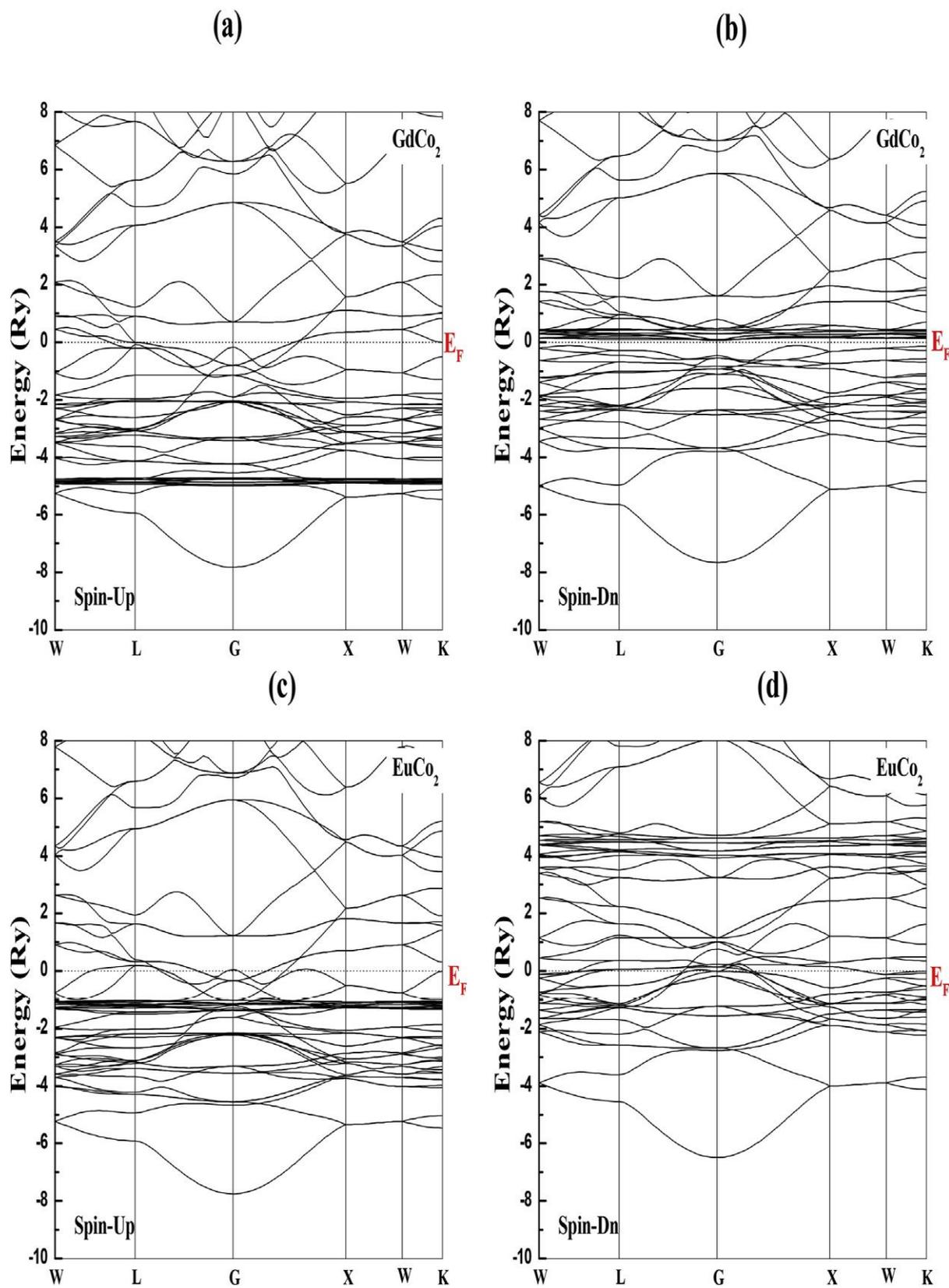


Figure III. 6: La structure de bande calculée de (a, b) GdCo₂ et (c, d) EuCo₂ comme obtenue dans GGA pour le spin -up et le spin-down.

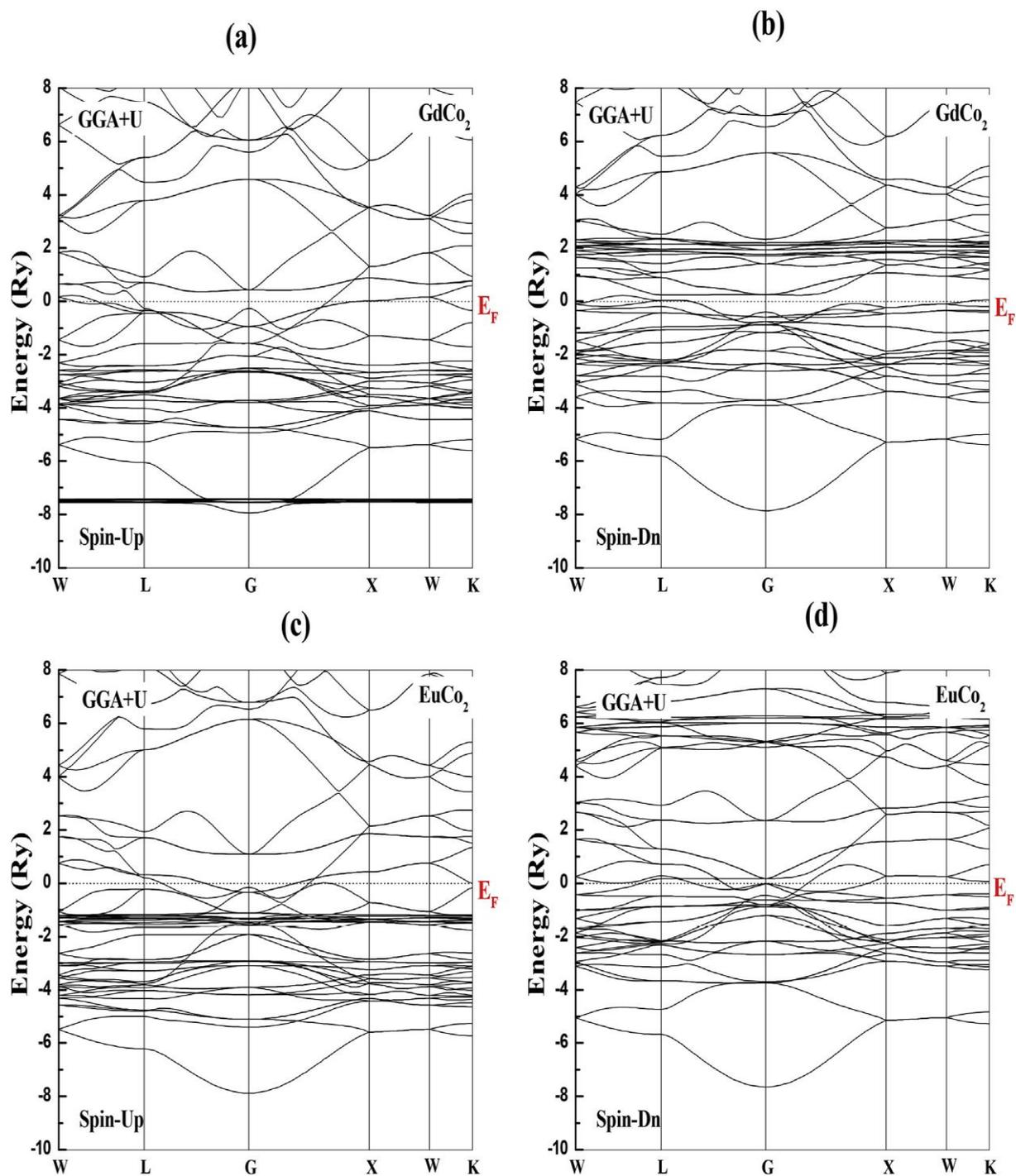


Figure III.7 : La structure de bande calculée de (a, b) GdCo₂ et (c, d) EuCo₂ comme obtenue dans GGA + U pour le spin-up et le spin-down.

III.4.2 Densité d'états électroniques :

La densité d'états électroniques, (en anglais Density of States) ou DOS, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $N(E) dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $E + dE$ par unité de volume du solide ou, plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié [20].

- Nous avons également calculé les densités totales et partielles des états (TDOS et PDOS), afin de voir la contribution majeure de l'orbite dans les structures de bande trouvées.

Les figures (III.08) et (III.09) illustrent le TDOS et le PDOS pour les composés $GdCo_2$ et $EuCo_2$ utilisant GGA et GGA+ U. Les graphiques DOS montrent que ces composés montrent une asymétrie entre le spin up et spin down, ce qui confirme que nous sommes dans un ferromagnétique (FM). On voit clairement chez TDOS, la contribution des états 3d de l'atome de Cobalt (Co) ainsi que la contribution des états 4f des éléments Gd et Eu. De plus, il a été constaté que le niveau de Fermi $E_F = 0$ eV, ce qui confirme que ces composés sont bien électriquement conducteurs.

De plus, la région de basse énergie des deux composés qui est d'environ -5eV et -0,5 eV est principalement entraînée par les états d de l'atome de Co et la partie du DOS total autour du niveau de Fermi (entre -0,5 et 0, 5 eV), est principalement régi par les états 3d de l'atome Co et par les états 4f des éléments Gd et Eu.

De l'autre côté, la majeure partie du TDOS, (de 0,5 à 3,6 eV pour GGA) et (de 0,5 à 5,5 eV pour GGA+ U) est principalement dominée par les états 3d-Co, la région

restante est remplie par 3d-Co en spin-up et par 4f-RE états en spin-down des composés (GdCo_2 et EuCo_2). Afin de décaler légèrement les états 3d-Co et 4f- (Gd et Eu) les plus élevés vers la bande de conduction, nous avons appliqué le paramètre Hubbard (U). Puisque l'on sait très bien que la méthode GGA + U est connue par sa capacité à traiter simultanément dans un même schéma de calcul, les électrons de la bande de conduction délocalisée et les états localisés des électrons 3d et 4f.

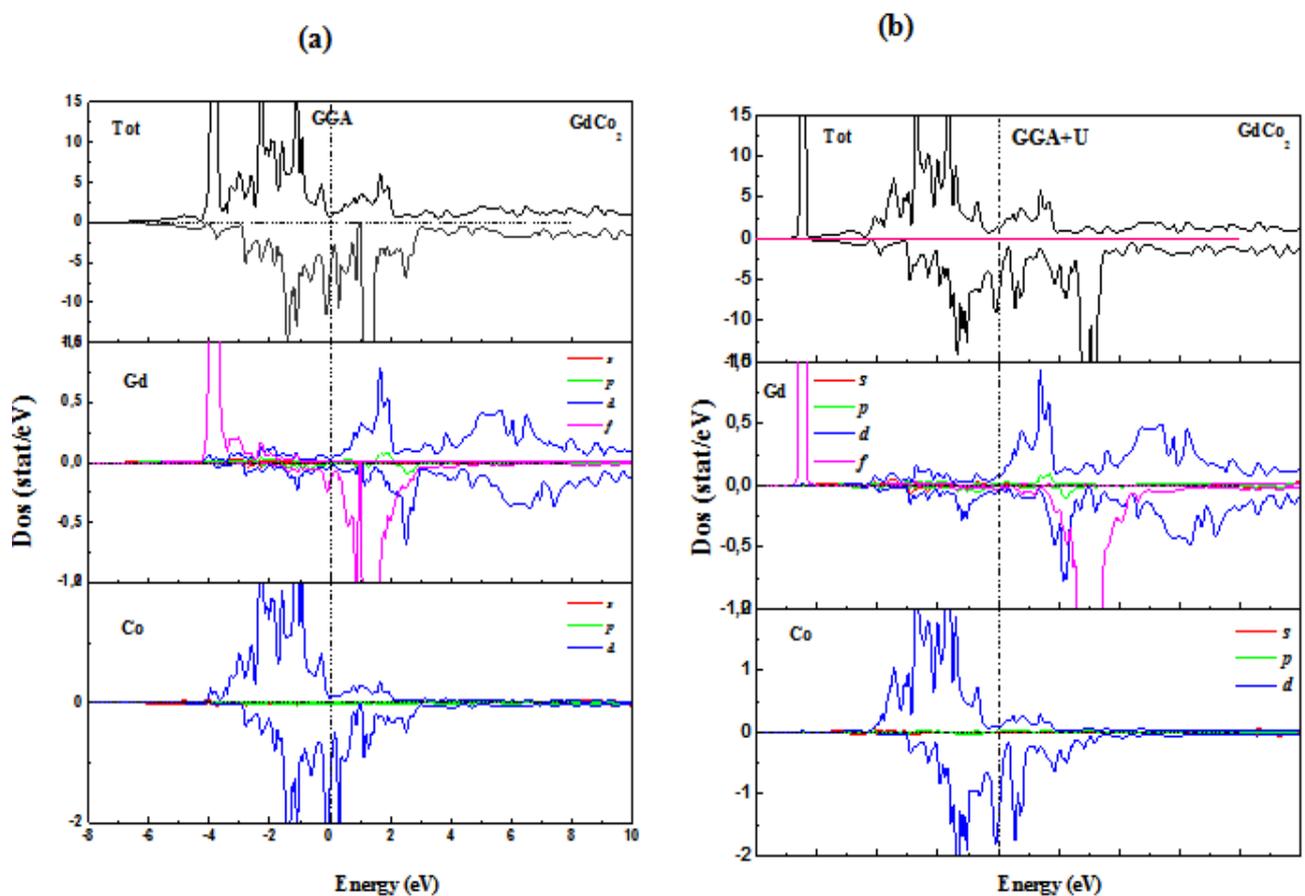


Figure III.8 : Densité d'état des spins majoritaires et minoritaires de GdCo_2 (a) GGA (b) GGA+U.

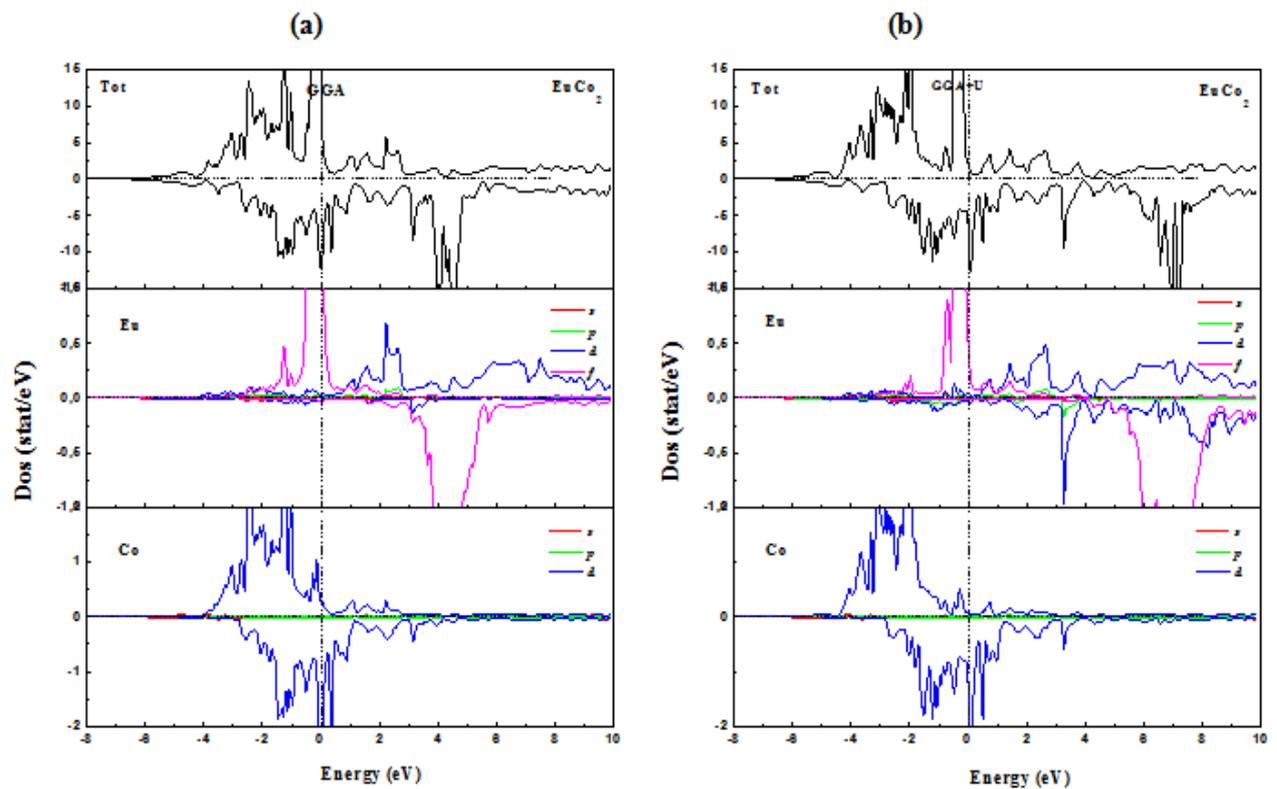


Figure III.9 : Densité d'état des spins majoritaires et minoritaires de EuCo_2 (a) GGA (b) GGA+U.

III.5. Coefficient de chaleur spécifique électronique

Théoriquement, le DOS à l'énergie de Fermi (E_F) peut être déterminé par le chevauchement entre les bandes de valence et de conduction. A partir du fort chevauchement, nous pouvons confirmer l'origine de la métallicité de nos composés avec des valeurs différentes de DOS à E_F , $N(E_F)$ (tableau III.2). Pour cela, le coefficient thermique spécifique électronique γ a été calculé en fonction de la densité d'états par l'expression suivante:

$$\gamma = 1/3[\pi^2 N(E_F) K_B^2] \quad (\text{III.4})$$

$N(E_F)$ représente la densité d'états à l'énergie de Fermi.

K_B est la constante de Boltzmann.

La densité d'états calculée avec l'énergie de Fermi est importante pour calculer le coefficient de chaleur spécifique électronique nu. Les résultats calculés de ces quantités sont présentés dans le tableau III.2. Les valeurs de $N(E_F)$ obtenues montrent le caractère métallique des composés $GdCo_2$ et $EuCo_2$. Ces valeurs sont utiles et importantes pour connaître la nature du porteur de charge conducteur (n ou p) autour du niveau de Fermi (E_F)

	GdCo ₂ -up		GdCo ₂ -dn		EuCo ₂ -up		EuCo ₂ -dn	
	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U	GGA	GGA+U
$N(E_F)$	0.401	1.329	7.150	7.281	24.009	2.079	12.212	8.373
γ	0.069	0.229	1.236	1.259	4.153	0.359	2.112	0.1448

Tableau III. 2 : La densité des états à l'énergie de Fermi $N(E_F)$ états/cellule Ry et le coefficient de chaleur spécifique électronique γ (mJ / mole-K²).

III.6. Propriétés magnétiques

Pour les deux approximations appliquées dans nos calculs, nous observé le bon accord des moments magnétiques résultats de $GdCo_2$ par rapport aux autres valeurs citées [21], alors que nous l'avons fait ne trouve pas de valeurs dans la littérature pour faire la comparaison des Composé $EuCo_2$, comme indiqué dans le tableau III.3.

Il est noté également que les contributions des sites des éléments des terres rares (Gd et Eu) aux moments magnétiques totaux sont plus élevées par rapport aux sites de Cobalt (Co), qui est sûrement dû aux états de l'atome de Co qui montrent un partage des échanges. Ces résultats indiquent que l'application de le paramètre

Hubbard (U) donne des valeurs importantes par rapport à GGA, d'où le moment magnétique total calculé de GdCo₂ égal à 8,87 (8,93) μB tandis que pour EuCo₂, il est d'environ 9,11 (9,8) μB , en utilisant GGA (GGA +U). Il est noté également que le calcul du M_{tot} (qui est le moment magnétique de spin total de ce composé) est effectué par l'intégration sur toute la cellule. Par conséquent, il n'est pas seulement la combinaison des moments au Co (2 fois), Gd et Eu sites, mais aussi celui du moment lié à l'interstitiel entre ces sites.

En fait, l'application de l'Hubbard paramètre (GGA+ U) a un rôle significatif dans l'augmentation des moments magnétiques totaux et partiels, dus au déplacement des énergies des densités partielles des atomes qui constituent les composés intermétalliques GdCo₂ et EuCo₂, à cause de l'effet électron-électron corrélation.

GdCo₂		M_{TOT}	M_{Gd}	M_{Co}	M_{INT}
Nos calculs	GGA	8.87	6.74	1.10	-0.07
	GGA+U	8.93	6.84	1.30	-0.51
Exp (μB /fu)		5.5 ^a	-	-	-
D'autres calculs		8.74 ^a	-	1.15 ^a	-
EuCo₂		M_{TOT}	M_{Eu}	M_{Co}	M_{INT}
Nos calculs	GGA	9.11	6.37	1.19	0.36
	GGA+U	9.8	6.54	1.59	0.08

^a : réf [21]

Tableau.III.3 : Les moments magnétiques totaux et partiels calculés (μB) des composés GdCo₂ et EuCo₂.

Références :

- [1] M. Huq, Magnetic anisotropy in GdCo, *Comp. Phys. Stat. Sol.* 7 (4) (1982) 667.
- [2] Becke, Axel D. A new mixing of Hartree–Fock and local density functional theories. *The Journal of chemical physics*, vol. 98, no 2,(1993)p. 1372-1377.
- [3] Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235116.
- [4] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg K. H. Madsen, Dieter Kvasnicka, Joachim Luitz, Robert Laskowski, Fabien Tran, Laurence D. Marks WIEN2k An Augmented PlaneWave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties revised edition WIEN2k 21.1 (Release 04/14/2021) Prof. Dr. Karlheinz Schwarz. Vienna .University of Technology Institute of Materials Chemistry A-1060 Vienna, Austria
- [5] D. Rappoport, N.R.M. Crawford, F. Furche, K. Burke, in: E.I. Solomon, R.B. King, R.A. Scott (Eds.), *Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, John & Sons, Inc, Chichester. Hoboken, 2009. Wiley.
- [6] J.C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* 1 (1964) 5564.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D.J. Kvasnicka, W.I.E.N.2K. “, An Augmented Plane Wave pLocal Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031 1-2.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Comput. Phys. Commun.* 59(1990) 399.
- [9] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [10] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865.

-
- [11] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
- [12] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43 (1991) 7570.
- [13] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czy_zyk, G.A. Sawatzky, Phys.Rev. B 48 (1993) 16929.
- [14] R F Sabirianov Chun-Gang Duan, W.N. Mei, P.A. Dowben, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymbal, J. Phys. Condens. Matter 19 (32pp) (2007) 315220.
- [15] P. Söderlind, A. Landa, I.L.M. Loch, D. Aberg, Y. Kvashnin, M. Pereiro, M. Deane, P.E.A. Turchi, V.P. Antropov, O. Eriksson, Phys. Rev. B 96 (2017) 100404 (R).
- [16] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [17] F. D. Murnaghan, Proc. Natt. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944)
- [18] Miao-hua Guo, Zhen-Feng Zhang, J. Chin. Adv. Mater. Soc. 1 (2013) 81.
- [19] Théorie des bandes [archive], sur futura-sciences.com, consulté le 22 juillet 2016
- [20] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [21] Y. Ahmadizadeh, Adv. Stud. Theor. Phys. 3 (2009) 265.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail rapporte une étude *ab initio* des propriétés électroniques et magnétiques des phases binaires Laves GdCo_2 et EuCo_2 de type MgCu_2 . La méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total a été utilisée (FP-LAPW). Pour estimer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons introduit l'approximation de gradient généralisé (GGA) et GGA + U (avec un paramètre Hubbard «U») qui prend en compte les effets de corrélation. Pour mieux comprendre le type d'états associés à chaque orbitale, les densités d'états projetées des orbitales 4f-Gd, 4f-Eu et 3d-Co ont également été calculées à l'aide de la GGA et la GGA+ U respectivement, et ceci pour obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés électroniques et magnétiques de ces composés. Ce travail met en évidence le rôle du traitement des électrons corrélés pour une description précise de ces composés binaires de phases Laves.

Dans un premiers temps, nous avons d'abord calculé les propriétés structurales telles que l'énergie de formation, le volume d'équilibre, le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée première. Les résultats obtenus sont en accord agréable avec celles obtenues théoriquement et expérimentalement. De plus, le paramètre de réseau (a_0) augmente lorsqu'on utilise l'approche GGA+U par rapport au schéma GGA.

D'autre part, Nous avons constaté également que le module de compressibilité (B) diminue car il est inversement proportionnel à la constante de réseau (a_0).

Nous avons aussi calculé l'énergie de formation (E_f) du GdCo_2 et EuCo_2 ; pour confirmer la stabilité de nos composés. Les résultats obtenus sont négatives, c'est une

Conclusion Générale

confirmation que ces composés intermétalliques sont thermodynamiquement stables, et par conséquent ils peuvent être synthétisés expérimentalement.

La deuxième étape de notre travail est consacrée à l'étude des propriétés électroniques de ces matériaux. Nous avons commencé par calculer les structures de bandes polarisées en spin des composés GdCo_2 et EuCo_2 en utilisant les méthodes GGA et GGA+U, selon les directions de haute symétrie (W, L, G, X et K) dans la première Zone de Brillouin.

La présence d'un chevauchement qui apparaît clairement au niveau de Fermi entre le haut des états de la bande de valence et le bas des états de la bande de conduction, confirme le caractère métallique de ces matériaux. Ce qui indique aussi que ces composés sont de bons candidats pour le transport électronique.

Le décalage de bandes de valence vers les bandes de conduction pour les spins minoritaires plus que pour les spins majoritaires, indique l'existence du moment magnétique dans le matériau, ceux-ci ont donc l'aspect magnétique.

Nous avons également calculé les densités totales et partielles des états (TDOS et PDOS), l'analyse de ces densités montrent une asymétrie entre le spin up et spin down, ce qui confirme que nous sommes dans un état ferromagnétique (FM).

D'après les densités d'états totales (TDOS), On voit clairement la contribution des états 3d de l'atome de Cobalt (Co) ainsi que la contribution des états 4f des éléments Gd et Eu. De plus, il a été constaté que le niveau de Fermi $E_F = 0$ eV, ce qui confirme que ces composés sont bien électriquement conducteurs.

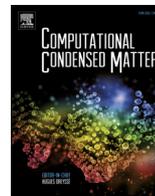
Conclusion Générale

Les valeurs de la densité d'états de l'énergie de Fermi $N(E_F)$ obtenues montrent le caractère métallique des composés $GdCo_2$ et $EuCo_2$ qui sont utiles et importantes pour connaître la nature du porteur de charge conducteur (n ou p) autour du niveau de Fermi (E_F).

Pour compléter les caractéristiques fondamentales de ces composés nous avons analysés leurs propriétés magnétiques. Les résultats montrent que les moments magnétiques obtenus corroborent également les données trouvées dans la littérature. Notez que le GGA+ U a donné des moments magnétiques supérieurs à ceux calculés en utilisant le schéma GGA.

Notons que ces composés binaires intermétalliques représentent des matériaux utiles dans le domaine du stockage d'Hydrogène. En fin, nos travaux indiquent que les matériaux étudiés, reste les meilleurs candidats pour des applications structurales ; on peut conclure que la méthode appliquée du premier principe (FP-LAPW), est une méthode très puissante, elle est exacte, et peut s'appliquer de la même façon pour tous les matériaux.

Publications



Correlation effect on the electronic structure of RECo₂ (RE= Gd and Eu) intermetallic compounds: A comparative study

Mbarek Bouharkat^{a, b}, Ali Bentouaf^{a, c, *}, Rezki Mebsout^b

^a Physico-Chemistry of Advanced Materials Laboratory, University of Djillali Liabès, 22000, Sidi Bel-Abbes, Algeria

^b Physics Department, Faculty of Sciences, University of Djillali Liabès, 22000, Sidi Bel-Abbes, Algeria

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 February 2020

Received in revised form

5 May 2020

Accepted 9 June 2020

Keywords:

Binary laves phases
Intermetallic compound
Electronic properties
GGA
Magnetic properties
Hubbard

ABSTRACT

This work reports an ab initio study of the electronic and magnetic properties of the binary phases Laves GdCo₂ and EuCo₂ of MgCu₂ type. The linearized augmented plane wave method with total potential was used (FP-LAPW). To estimate the exchange and correlation potential, we introduced the generalized gradient approximation (GGA) and GGA + U (with a Hubbard “U” parameter) to take into account the correlation effects. The results show that the obtained magnetic moments corroborate the data found in literature as well. Note that the GGA + U gave magnetic moments greater than those calculated using the GGA scheme. To obtain further insight into the type of states associated with each orbital, the projected densities of states of the 4*f*-Gd, 4*f*-Eu and 3*d*-Co orbitals were also calculated using GGA and GGA + U respectively, to obtain additional information on the electronic and magnetic properties of these compounds. This work highlights the role of the correlated electrons processing for an accurate description of these binary Laves phases compounds.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Currently, the ab initio methods which are based on the density functional theory (DFT) [1] are the most used for a high precision calculation of various properties of the ground state of innovative materials, and this using exchange approximation-functional correlation which are profitable and give important results. Furthermore, the DFT has proven to be one of the most accurate theory for the calculation of the electronic structure of solids [2–8]. The most schemes used in the DFT calculations are the local density approximation (LDA) [9] and generalized gradient approximations (GGA) [10]. However, it is extremely difficult to calculate the compounds with delocalized and localized electronic states. For oxides and highly correlated materials in particular, the previously cited approximations (LDA and GGA) do not give good ground state results because of the highly localized electrons. For that, we took into account the electron-electron coulomb repulsion. Therefore, a simpler approach consists in adding the repulsion on the site of the Hubbard type (U) to the Hamiltonian of Kohn-Sham under the name of LDA + U or GGA + U [11]. This potential adds an energy

correction to the localized electron states *d* or *f*. Comparing by the GGA approximation, the GGA + U correctly processes the basic energetic, magnetic and electronic states of these systems. Intermetallic binary materials composed of rare earths with transition metals, especially Cobalt (Co), have attracted the attention of researchers due to their physical properties - including their electronic structure and their potential technological applications. These Laves phases compounds have an ordered C15-type structure with space group 227 (*Fd-3m*). The rare earth (RE) atoms occupy the tetrahedral “8a” Wyckoff site $\left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}\right)$ and the transition metal element (Co) occupies the octahedral “16d” site, as illustrated in Fig. 1. Various experimental and theoretical studies have been conducted so far to investigate different properties of RECo₂ (RE = Gd and Eu) compounds, including DFT calculations on the electronic structure of the GdM₂ (M = Fe, Co, and Ni) intermetallic binary compounds [12]. As a matter of fact, the extracted anisotropy constants of GdCo₂ compared to those of cobalt suggest that in this compound along with the Co–Co interaction the RE–RE and RE–Co interactions have an influence in enhancing the anisotropy [13]. In

* Corresponding author. Physico-Chemistry of advanced materials laboratory, University of Djillali Liabès, 22000, Sidi Bel-Abbes, Algeria.

E-mail address: lilo.bt@gmail.com (A. Bentouaf).

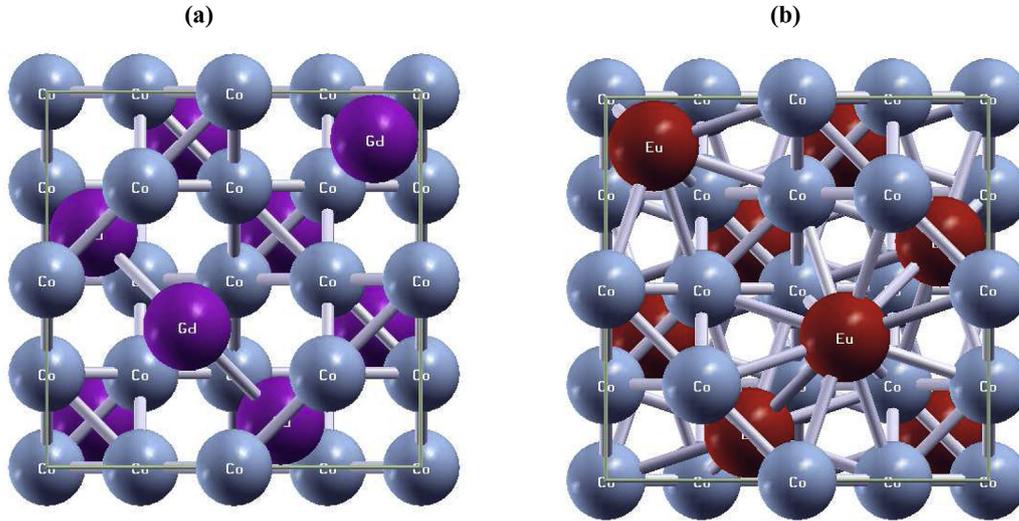


Fig. 1. Schematic of unit cell structure of the (a) GdCo_2 and (b) EuCo_2 intermetallic compounds.

another work, the measurements of the magnetization and the hyperfine fields at ^{59}Co nuclei were performed in GdCo_2 and its hybrids by K. Fujiwara [14]. Ruqian Wu [15] has studied the magnetism and magnetostriction of the GdFe_2 and GdCo_2 compounds using the density functional full potential linearized augmented plane wave method. In another work, W. M. McCall and coworkers [16] has synthesized the RCo_2Ge_2 for which $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Gd, Th, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, and Y}$ compounds by induction melting in a water-cooled copper boat under a purified atmosphere of argon gas beyond the local density approximation as proposed by Perdew et al. Finally, Gratz and coworkers [17] have investigated the structural, magnetic properties and magnetocaloric effect of $\text{GdCo}_{2-x}\text{Al}_x$ compounds for different concentrations by X-ray diffraction (XRD) and magnetic measurement techniques. To the best of our knowledge, no detailed theoretical study have been yet performed on the correlation effect on the electronic structure of GdCo_2 and EuCo_2 compounds which constitutes the main focus of our paper, which reports on the theoretical study of the electronic and magnetic properties of GdCo_2 and EuCo_2 binary Laves phases compounds. To get a proper understanding of the magnetic and electronic properties, we have employed the Hubbard parameter (U) with the GGA + U approach. In this study, we describe briefly the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) technique used in this work. Next we investigate the electronic and magnetic properties using GGA and GGA + U methods. Finally, the results and discussions are provided together with the conclusion in the rest of the paper.

2. Method of calculations

We have used FP-LAPW [18] method as implemented in code named Wien2k [19–21]. We have applied also the generalized gradient approximation as functional of exchange–correlation the GGA and GGA + U (U-Hubbard parameter) [22] proposed by Perdew et al. [23]. As mentioned in the introduction, for oxides and strongly correlated compounds the LDA and GGA approximations do not give the ground state correctly because the electrons of these systems are very localized. For this, we added the Hubbard type site repulsion to the Kohn-Sham Hamiltonian, this approach is known as LDA + U or GGA + U computation. The $4f$ electrons of the orbitals of the rare earth compounds (Gd and Eu) and $3d$ of the cobalt (Co) were treated using GGA + U [24,25]. Among the various calculated U values we have tested, the best ones which are in good agreement with the experimental results are 4.49 eV for Gd, 2.99 eV for Eu [26] and 1.6 eV for Co [27]. The necessary degree of convergence was reached using a value of $\text{RMT} \cdot K_{\text{max}}$ equal to 8, (RMT: the smallest radius of the muffin spheres and K_{max} : the cut of the plane wave). Note that the RMT of Gd, Eu and Co are 2.2, 2.2 and 1.8 (au), respectively. The angular moments L_{max} are chosen from 10 and a Fourier Expansion charge value G_{max} from 12. For a perfect and correct convergence of all the computations, we do a test and we found that the ideal special k points are 47 in the Brillouin zone for the two compounds under study. The cut-off energy that separates the valence and core states has been selected at -6 Ry. Finally, we also chose 0.0001e as the charge convergence during the self-coherence cycles.

Table 1
Equilibrium parameters: lattice constant a , bulk modulus B and formation energy E_f of the GdCo_2 and EuCo_2 compounds.

	Lattice parameter a (\AA)			Bulk modulus B (GPa)	E_f (Ry)
	Our work	Exp.	Other Works	Our work	Our work
GdCo_2					
GGA	7.223	7.359 ^a	7.281 ^a	117.606	-2.377
GGA + U	7.401			83.671	-1.856
EuCo_2					
GGA	7.237	-	7.295 ^a	113.671	-2.570
GGA + U	7.396			72.593	-1.995

^a Ref. [29].

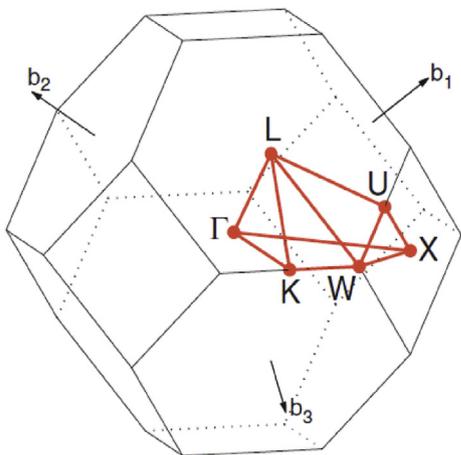


Fig. 2. The Brillouin zone of FCC lattice. Path: W (1/2 1/4 3/4), L (1/2 1/2 1/2), Γ (0 0 0), X (1/2 0 1/2) and K (3/8 3/8 3/4).

3. Result and discussions

3.1. Structural properties

In this part, we have calculated the structural properties: lattice constants and bulk modulus of GdCo₂ and EuCo₂ compounds. Then we have optimized the total energy as a function of the volumes of these two compounds for the GGA and GGA + U approximations, using the Murnaghan equation of state [28]:

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

B_0 represent the bulk modulus, B'_0 is the first derivate of B_0 and V_0 is the equilibrium volume. According to Table 1, which represents the calculated results, we can clearly see that our values found are in agreeable agreement with those obtained theoretically and experimentally in Ref. [29]. Furthermore, the lattice parameter (a_0) increases when we use the GGA + U approach compared with the GGA scheme. On the other hand, the module of compressibility (B)

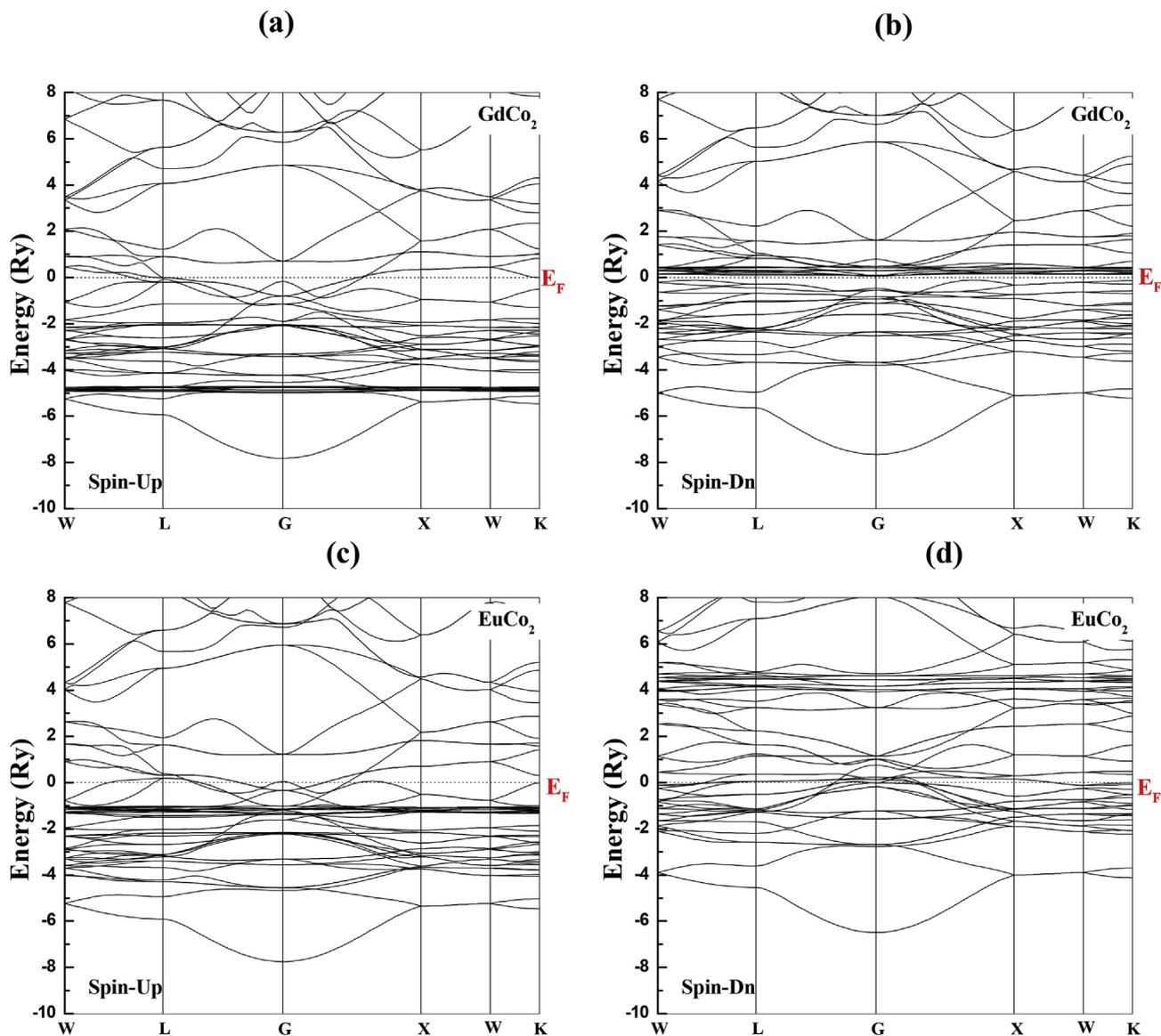


Fig. 3. The calculated band structure of (a,b) GdCo₂ and (c,d) EuCo₂s obtained within GGA for spin-up and spin-down.

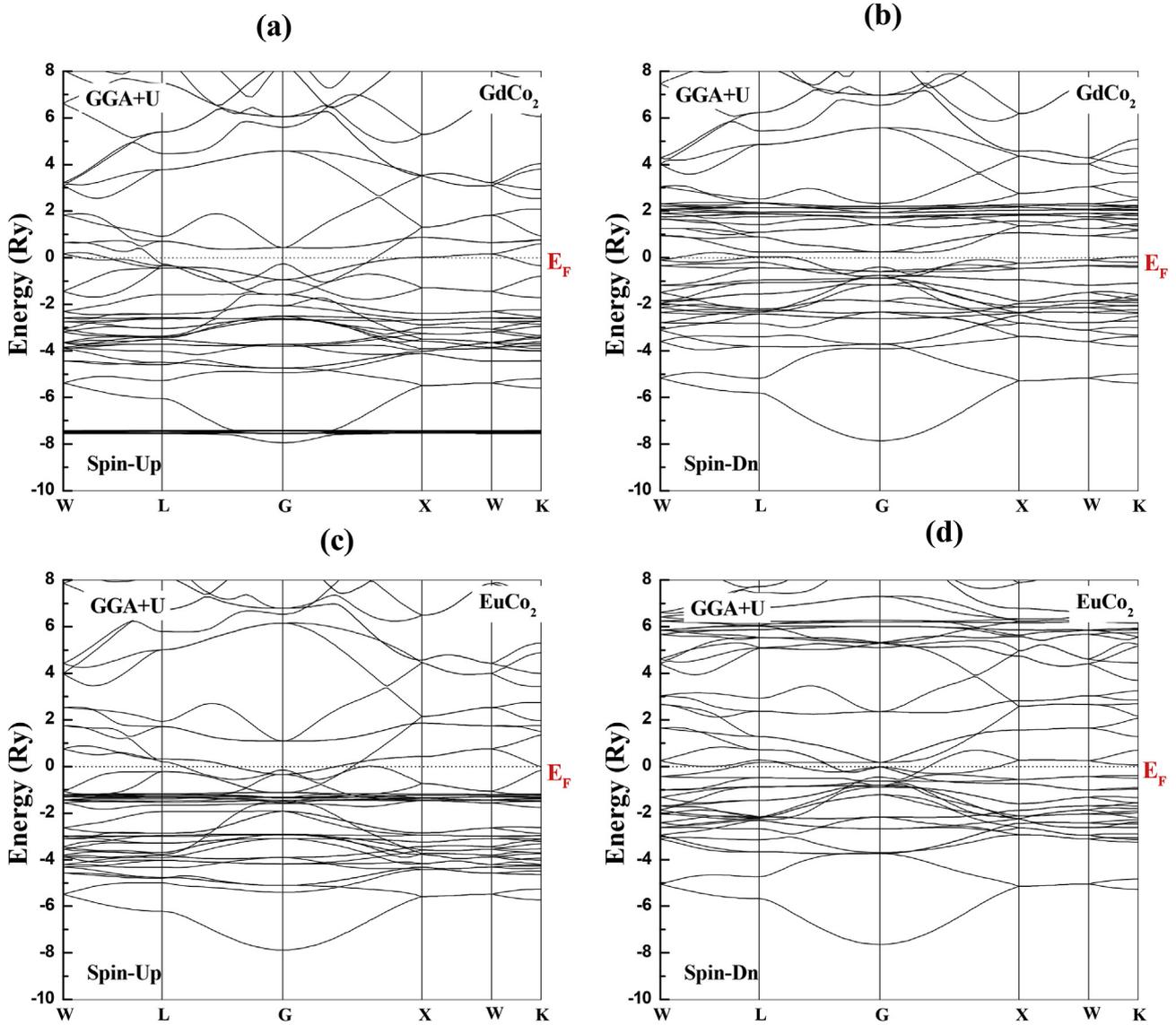


Fig. 4. The calculated band structure of (a,b) GdCo_2 and (c,d) EuCo_2 as obtained within GGA + U for spin-up and spin-down.

decrease because it is inversely proportional with the lattice constant (a_0). To confirm the stability of our compounds, we calculated the formation energy (E_f), which represents a factor of stability of the alloys compared to its decomposition into massive elements. Its formula is given by:

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

$E_{\text{total}}(\text{RECo}_2)$ is the total energy of GdCo_2 and EuCo_2 Laves phase compounds, $E_{\text{Bulk}}(\text{RE})$ and $E_{\text{Bulk}}(\text{Co})$ represent the total energy for each atom constituting the binary compounds. The obtained results of the formation energies are given in Table 1. We observed a negative values of the calculated energies, this sign is a confirmation that these intermetallic compounds are thermodynamically stable, and consequently they can be synthesized experimentally.

3.2. Structure band and density of states

We started by calculating the spin-polarized band structures of GdCo_2 and EuCo_2 compounds using GGA and the GGA + U methods, along the directions of high symmetry (W, L, Γ , X and K) in the first

Brillouin zone, illustrated in Fig. 2. These compounds are purely conductive materials since their band structure does not indicate gaps at the Fermi level E_f (indicate overlaps) as shown in Figs. 3 and 4, which confirms that these materials are good candidates for the electronic transport. We also computed the total and partial densities of states (TDOS and PDOS), in order to see the major contribution of the orbit in the band structures found. Figs. 5 and 6 illustrate the TDOS and PDOS for the GdCo_2 and EuCo_2 compounds using GGA and GGA + U. The DOS plots show that these compounds show an asymmetry between the spin up and spin down, which confirms that we are in a ferromagnetic (FM) state. We clearly see at TDOS, the contribution of the 3d states of the cobalt (Co) atom as well as the contribution of the 4f states of the Gd and Eu elements. Moreover, it was found that the Fermi level $E_f = 0$ eV, which confirms that these compounds are indeed electrically conductive.

In addition, the low energy region of the two compounds which is around -5 and -0.5 eV is mainly driven by the d states of the Co atom and the part of the total DOS around the Fermi level (between -0.5 and 0 , 5eV), is mainly governed by the 3d states of

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).

	GdCo ₂ -up		GdCo ₂ -down		EuCo ₂ -up		EuCo ₂ -down	
	GGA	GGA + U	GGA	GGA + U	GGA	GGA + U	GGA	GGA + U
$N(E_F)$	0.401	1.329	7.150	7.281	24.009	2.079	12.212	8.373
γ	0.069	0.229	1.236	1.259	4.153	0.359	2.112	0.1448

Table 3
The calculated total and partial magnetic moments (μ_B) of the GdCo₂ and EuCo₂ compounds.

GdCo ₂		M_{tot}	M_{Gd}	M_{Co}	M_{int}
Our work	GGA	8.87	6.74	1.10	-0.07
	GGA + U	8.93	6.84	1.30	-0.51
Exp ($\mu_B/f.u.$)		5.5 ^a	-	-	-
Other work		8.74 ^a	-	1.15 ^a	-
EuCo ₂		M_{tot}	M_{Eu}	M_{Co}	M_{int}
Our work	GGA	9.11	6.37	1.19	0.36
	GGA + U	9.8	6.54	1.59	0.08

^a Ref. [30].

Co atom and by the $4f$ states of Gd and Eu elements. On the other side, the major part of the TDOS, (from 0.5 to 3.6 eV for GGA) and (from 0.5 to 5.5 eV for GGA + U) is mainly dominated by $3d$ -Co states, the remaining region is filled by $3d$ -Co in spin-up and by $4f$ -RE states in spin-down of the compounds (GdCo₂ and EuCo₂). For the purpose to slightly shifting the highest $3d$ -Co and $4f$ - (Gd and Eu) states to the conduction band, we applied the parameter Hubbard (U). Since we know very well that the GGA + U method is known by its capacity to process simultaneously in the same calculation scheme, the electrons of the delocalized conduction band and the localized states of the $3d$ and $4f$ electrons.

3.3. Electronic specific heat coefficient

Theoretically, the DOS at Fermi energy (E_F) can be determined by the overlap between the valence and conduction bands. From the strong overlap, we can confirm the origin of the metallicity of our compounds with different values of DOS to E_F , $N(E_F)$ (Table 2). For this, the electronic specific heat coefficient was calculated as a function of the density of states by the following expression:

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

$N(E_F)$ represents the density of states at Fermi energy, and k_B is the Boltzmann constant. The density of states calculated with Fermi energy is important to computing the bare electronic specific heat coefficient. The calculated results of these quantities are shown in Table 1. The values of $N(E_F)$ obtained show the metallic character of GdCo₂ and EuCo₂ compounds. These values are useful and important for knowing the nature of the conducting charge carrier (n or p) around the Fermi level (E_F).

3.4. Magnetic properties

For the two approximations applied in our calculations, we observed the good agreement of the magnetic moments results of GdCo₂ compared to the other quoted values [30], whereas we did not find values in the literature to make the comparison for the EuCo₂ compound, as shown in Table 2. It is noted also that the contribution of the sites of the rare earth elements (Gd and Eu) to the total magnetic moments is higher compared to the sites of Cobalt (Co), which is surely due to the states of Co atom which show

an exchange splitting. These results indicate that the application of the Hubbard parameter (U) gives important values compared to GGA, hence the calculated total magnetic moment of GdCo₂ equal to 8.87 (8.93) μ_B while for EuCo₂, it is about 9.11 (9.8) μ_B , using GGA (GGA + U). 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. Consequently, it is not only the combination of the moments at the Co (2 times), Gd and Eu sites, but also that of the moment related to interstitial between these sites. In fact, the application of the Hubbard parameter (GGA + U) has a significant role in the increase of the total and partial magnetic moments, due to the shift of energies of the partial densities of the atoms constituting the GdCo₂ and EuCo₂ intermetallic compounds, because of the effect of electron-electron correlation.

4. Conclusions

In this work, we have started an ab initio - first principle calculation - using the FP-LAPW method with the two approximations GGA and GGA + U, to study the properties of the electronic structure of GdCo₂ and EuCo₂ intermetallic phase Laves compounds. The treatment of correlation effects on the electronic and magnetic properties by applying the Hubbard parameter (GGA + U), show that the magnetic moments increase. This remark due to the energy shift of the partial densities for Gd, Eu and Co atoms, caused by the effect of the electron-electron correlation using the Hubbard parameter "U". The analysis of the state density projection of the compounds under study, indicates clearly that these compounds are good conductors for electron transport. In addition, they have a purely metallic character with a low electronic density of states at the Fermi level. We note that these materials are good candidates for hydrogen storage.

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] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [2] Ouadha, H. Rached, A.A. Rached, A. Reggad, D. Rached, *Comput. Condensed Matter* 23 (2020), e00468.
- [3] Y. Guermit, M. Drief, T. Lantri, A. Tagrerout, H. Rached, N. Benkhetto, D. Rached, *Comput. Condensed Matter* 22 (2020), e0043.
- [4] M. Caid, D. Rached, O. Cheref, H. Righi, H. Rached, S. Benalia, M. Merabet, L. Djoudi, *Comput. Condensed Matter* 21 (2019), e00394.
- [5] A. Settout, H. Rached, N. Benkhetto, D. Rached, *Comput. Condensed Matter* 16 (2019), e00377.
- [6] I. Asfour, H. Rached, D. Rached, M. Caid, M. Labair, *J. Alloys Compd.* 742 (2018) 736.
- [7] M. Drief, Y. Guermit, N. Benkhetto, D. Rached, H. Rached, T. Lantri, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 31 (2018) 1059.
- [8] H. Rached, S. Bendaoudia, D. Rached, *Mater. Chem. Phys.* 193 (2017) 453.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [10] D.C. Langreth, J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5469.
- [11] D. Rappoport, N.R.M. Crawford, F. Furche, K. Burke, in: E.I. Solomon, R.B. King, R.A. Scott (Eds.), *Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, John & Sons, Inc, Chichester. Hoboken, 2009. Wiley.
- [12] Y. Ahmadizadeh, *Adv. Stud. Theor. Phys.* 3 (2009) 265.
- [13] M. Huq, Magnetic anisotropy in GdCo, *Comp. Phys. Stat. Sol.* 7 (4) (1982) 667.
- [14] K. Fujiwara, K. Ichinose, A. Tsujimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 56 (1987) 2149.
- [15] Ruqian Wu, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6217.
- [16] W.M. McCall, K.S.V.L. Narasimhan, R.A. Butera, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 4724.
- [17] E. Gratz, A.S. Markosyan, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 385.
- [18] J.C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* 1 (1964) 5564.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D.J. Kvasnicka, W.I.E.N.2K. “, An Augmented Plane Wave +Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties”, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031 1-2.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.
- [21] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [22] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865.
- [23] J.P. Perdew, S. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 16533.
- [24] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570.
- [25] V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyżyk, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 16929.
- [26] R F Sabirianov Chun-Gang Duan, W.N. Mei, P.A. Dowben, S.S. Jaswal, E.Y. Tsymbal, *J. Phys. Condens. Matter* 19 (32pp) (2007) 315220.
- [27] P. Söderlind, A. Landa, I.L.M. Loch, D. Aberg, Y. Kvashnin, M. Pereiro, M. Däne, P.E.A. Turchi, V.P. Antropov, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* 96 (2017) 100404 (R).
- [28] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 244.
- [29] Miao-hua Guo, Zhen-Feng Zhang, *J. Chin. Adv. Mater. Soc.* 1 (2013) 81.
- [30] Y. Ahmadizadeh, *Adv. Stud. Theor. Phys.* 3 (2009) 265.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/342841442>

First Principle Investigation of Structural, Electronic and Optical Properties of Quaternary $B_x In_y Ga_{1-x-y} N$ Compounds

Article in SPIN · July 2020

DOI: 10.1142/S2010324720500241

CITATION

1

READS

128

5 authors, including:



Mhamed Larbi

University of Sidi-Bel-Abbes

5 PUBLICATIONS 5 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Bentouaf Ali

Taher Moulay University of Saida

52 PUBLICATIONS 151 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Abdelkader Bouazza

Université Ibn Khaldoun Tiaret

7 PUBLICATIONS 7 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Brahim Aïssa

MPB Technologies Inc.

145 PUBLICATIONS 1,264 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Photovoltaics (PV) [View project](#)



New Series of Quaternary Heusler Compounds [View project](#)

Accepted Manuscript

SPIN

Article Title: First Principle Investigation of Structural, Electronic and Optical Properties of Quaternary $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ Compounds

Author(s): M'hamed Larbi, Ali Bentouaf, Abdelkader Bouazza, Bouharkat Mbarek, Braihim Aissa

DOI: 10.1142/S2010324720500241

Received: 24 May 2020

Accepted: 07 July 2020

To be cited as: M'hamed Larbi *et al.*, First Principle Investigation of Structural, Electronic and Optical Properties of Quaternary $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ Compounds, *SPIN*, doi: 10.1142/S2010324720500241

Link to final version: <https://doi.org/10.1142/S2010324720500241>

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.

First Principle Investigation of Structural, Electronic and Optical Properties of Quaternary $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ Compounds

M'hamed Larbi¹, Ali Bentouaf^{2,3*}, Abdelkader Bouazza⁴, Bouharkat Mbarek³ and Brahim Aïssa⁵

¹ Physics Department, Djillali Liabès University, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria.

² Faculty of Technology, University of Dr Moulay Tahar, 20000 Saida, Algeria.

³ Physico-chemistry of advanced materials Laboratory, Djillali Liabès University, Sidi Bel-Abbes, Algeria.

⁴ Science and Technology Department, University of Ibn Khaldoun, Tiaret, Algeria.

⁵ Space & Photonics Division, MPB Communications Inc. 151 Hymus Boulevard, Pointe Claire, Quebec, Canada.

Abstract

We report on our results obtained on the physical properties of $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary alloys in the zinc-blende phase that are considered thoroughly by the linearized augmented plane wave method, with a full potential within density functional theory, for different concentrations x and y as employed in the WIEN2k code. We calculated the structural properties, including lattice constant a_0 and the bulk modulus B . We computed as well the band structures, the dielectric constant and the refractive index of our quaternary alloys compounds. Finally, nonlinear dependence on the compositions x and y are investigated in-depth and still expecting for experimental confirmations. To the best of our knowledge, this is the first theoretical investigation of $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ alloy conducted to date.

Keywords: Semi-conductors; Electronic Band Structure; Optical proprieties; DFT.

* Corresponding author: (Ali BENTOUAF),

E-mails: lilo.btf@gmail.com, ali.bentouaf@univ-saida.dz

Tel : [+213 774 985 204](tel:+213774985204)

Introduction:

Compound semiconductors demonstrate huge absorption above their bandgap energies. Typical wavelengths for band-edge absorption range from UV to NIR. The shape of their optical constant dispersion is affected by temperature, composition, crystalline structure and other material physical properties. Notably, compound semiconductors composed from elements of the 3rd and 5th column of the periodic table find increasing applications in modern electronic and optoelectronic devices. Their functionality can be efficiently modified by synthesizing complex multicomponent structures.

Among these ternary and quaternary compounds, the nitride semiconductors III–N alloys having two disordered sublattices, whose chemical formulas have the general formulation “ $A_xB_yC_{1-x-y}N$ ”, –where x is the concentration of atoms A, y the concentration of atom B, and AN, BN and CN are the constituents binary compounds– have recently attracted increasing academic and technological interests, especially for their application in optoelectronics [1]. Recently, several groups have already investigated experimentally the physical properties of the quaternary solid solution $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$, while a great interest is manifested to develop models and numerical methods in materials science, including the density functional theory (DFT) [2] to study their structural and electronic properties.

In this study, to investigate structural, electronic and optical properties of quaternary $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ alloys, the first principles total energy calculations were carried out. The band structures of BN, GaN and InN binary compounds and their solid solutions B_xGaN, B_xInN and In_xGaN have been achieved on the theoretical side using several methods, including processes based on (i) the two-band dielectric model [2-4], (ii) a semi-empirical tight bond method [5], (iii) a semi-empirical pseudo-potential method [6], (iv) an ab-initio pseudo-potential method [7] and (v) the first-principle method, FP-LAPW [8]. To our knowledge, there is no theoretical investigation of $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ alloy conducted to date. We carry out the present study, in which we have used the first principles FP-LAPW method within the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) scheme [9] to understand the structural and electronic properties of these ternary alloys.

More specifically, we have studied the structural and electronic properties of the binary zincblende (ZB) BN, InN, GaN, and their ternaries $B_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$, and $In_xGa_{1-x}N$ as well as $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary solid solutions over the entire composition range of x and y , by performing first-principles calculations, based on the FP-LAPW method within DFT. To the

best of our knowledge, we are demonstrating the first quantitative theoretical investigation on $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary solid solution, and the results still anticipating experimental confirmations. We briefly describe the method of calculation, and the obtained results are presented and discussed followed by conclusions.

Computational details:

The calculations achieved in this work were performed using the FP-LAPW method implemented in the WIEN2k code ^[10] within the density functional theory (DFT) ^[11]. This theory has proven to be one of the most accurate theory for the calculation of the electronic structure of solids ^[12-18]. The exchange–correlation contribution was described within generalized gradient approximation (GGA) ^[19-20]. In addition to this approximation, the local density approximation (LDA) was also applied for computing structural properties ^[21]. The plane-wave cut-off was used with the condition $R_{MT}K_{max} = 7$, where R_{MT} is the smallest muffin-tin sphere radius and K_{max} is being the largest k vector in the plane waves expansion. Correspondingly, the muffin-tin radii for the four atoms were taken as R_{MT} (B)=1.5, R_{MT} (In)=2.4, R_{MT} (Ga)=2.0 and R_{MT} (N)=1.4 a.u. The muffin-tin radius is also varied to ensure total energy convergence. We limited the value of the wave function expansion (l_{max}) inside the atomic spheres at 10, and the parameter “ G_{max} ” at 14 (Ryd)^{1/2}. The meshes used in the irreducible corner of the Brillouin zone are 72 special k points for binary compounds, 36 k points for ternary alloys, and 27 k points for quaternary alloys. We have distinguished the B ($1s^2$), In ($1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^6$), and N ($1s^2$) inner-shell electrons from the valence electrons of B ($2s^22p^1$), In ($4d^{10}5s^25p^1$) and N ($2s^22p^3$) shells.

Results and Discussion:

Structural properties

The $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary compounds are surrounded by the $B_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ and $In_xGa_{1-x}N$ ternary alloys which are enveloped, in their turn, by three binary compounds (BN, InN, GaN). First of all, we start by calculating the structural properties with the ZB structure by permitting the atoms to move towards their equilibrium positions. We then modeled the structure of the compounds by choosing eight atoms of $1 \times 1 \times 1$ single cells for $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary alloys, and we do this for all the considered structures, and at different boron and indium concentrations (i.e. x and y) for the following compositions: $x = 0.25$, $y = 0.25$; $x = 0.25$, $y = 0.50$ and $x = 0.5$, $y = 0.25$. The structural properties were hence obtained by

calculating the total energies for distinctive volumes around V_0 (i.e. the equilibrium cell volume), of the three BN, InN and GaN compounds. We then fitted the calculated total energies with the Birch-Murnaghan equation of state [22] to establish the equilibrium parameters, namely the lattice parameter a_0 , the bulk modulus B_0 and the pressure derivative of the bulk modulus B' of the ground state.

In Table 1 are displayed the calculated equilibrium parameters a_0 , B_0 and B' for the binary compounds, along with previous experimental and calculations data taken from the relevant literature. Our results corroborate those of similar theoretical investigations, and we clearly noticed that GGA pattern exaggerates somehow a_0 while LDA undervalues it. On the other hand, in contrast, the bulk modulus is underestimated with GGA scheme and is overestimated with LDA. These data approve the general trend of these arrangements.

Our calculated lattice parameters and bulk modulus of ternary solid solutions $B_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $B_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ at different compositions are depicted in Figs. 1 and 2, respectively. The lattice parameters are found to vary almost linearly with concentration following the trend of the Vegard's law. The obtained results are fitted to the following equations:

For the lattice parameters:

$$B_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}: 4.53 - 0.5 x - 0.37 x^2 \quad (1)$$

$$B_x\text{In}_{1-x}\text{N}: 5 - 0.43 x - 0.94 x^2 \quad (2)$$

$$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}: 4.54 + 0.64 x - 0.16 x^2 \quad (3)$$

And for the bulk modules:

$$B_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}: 188.12 + 20.61 x + 172.35 x^2 \quad (4)$$

$$B_x\text{In}_{1-x}\text{N}: 138 - 98.41 x + 336.03 x^2 \quad (5)$$

$$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}: 188.12 + 17.5 x - 7.55 x^2 \quad (6)$$

The considerable mismatches of the lattice parameters of the binary constituents could explain relevantly the deviations observed from the linear concentration dependence. From Figures 1 and 2, we observe that the lattice parameter increases while the bulk modulus decreases

respectively, when the composition x is decreasing. Results obtained in our calculations agree well with available literature data [36].

The structural and electronic properties of $B_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ and $In_xGa_{1-x}N$ ternary solid solutions are studied in the second step of our investigation. We used supercells with eight (8) atoms per unit cell in ordered structures, for the following concentrations: $x = 0.25, 0.5$ and 0.75 . For these considered structures, we optimized the structural properties by minimizing the total energy as a function of the volumes. The calculated lattice parameters at various compositions of $B_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ and $In_xGa_{1-x}N$ are shown in Table 2.

In Table 3, we indexed the calculated structural properties for the quaternary compounds. To the best of our knowledge, there are no experimental data or theoretical values available for these quantities.

Overall, when experimental data are scarce, it is pretended that the atoms are located at the ideal positions and that the lattice parameters vary linearly with the concentration x , according to Vegard's law [37]. Furthermore, assuming that Vegard's law is valid, the lattice constants of $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary alloys are usually revealed as a linear relationship between the boron composition x and aluminum composition y by the following expression [39]:

$$a(x,y) = x(BN) + y(InN) + (1-x-y)(GaN) \quad (7)$$

The validity of Vegard's law for our $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary solid solutions in the particular scenario of ZB structure and diverse boron and indium concentrations is assessed. $a(BN)$, $a(InN)$ and $a(GaN)$ are the equilibrium lattice parameter of BN, InN and GaN, respectively, and $a(x,y)$ symbolizes the composition dependent lattice constant of $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary solid solutions.

Electronic properties

The electronic band structure of BN, InN, GaN, $B_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$ and $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ are investigated in the first Brillouin zone by using GGA scheme along high symmetry directions. The calculated band structures for ternaries at $x = 0.5$ are presented in Fig. 3, and for comparison purpose, those of $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary solid solutions (for $x = 0.25, y = 0.25$; $x = 0.25, y = 0.50$ and $x = 0.5, y = 0.25$) are also probed and presented in Fig. 9.

The Table 4 listed the numerical obtained values and compared them with the available experimental and theoretical data from the relevant literature. Our results show that the valence band maximum (VBM) arises at the Brillouin zone (BZ) center Γ point, and the conduction band minimum (CBM) is rather located at the X point in both BN, thus resulting in indirect (Γ -X) band gaps for BN and direct (Γ - Γ) band gaps for GaN, InN and ternaries solid solutions $B_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ and $In_xGa_{1-x}N$, respectively.

Our calculated band gaps concord pretty well with those of available theoretical calculations available in the relevant literature (Table 4).

Its worth to mention at this level that in the calculated band gap values presented in Table 4, a systematic mismatch with experimental data is noticed. This mismatch –manifested by an underestimation of the gap– is believed to be mainly due to LDA and GGA approximations, which do not consider accurately the quasi-particle self-energy, that prevent to reproduce correctly the energy and its charge derivative simultaneously. The band gap energies of $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ solid solutions have been computed using both GGA, LDA and modified Bezcke-Johnson (mBJ) approximations [43]. We found that the quaternary solid solutions $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ have a direct band gap. The resulting values for the different x and y concentrations are given in Table 5. It can be seen that the large value calculated for the quaternary solid solutions of the direct band gap using mBJ approximation is 2.98 eV, which corresponds to $x = 0.5$ and $y = 0.25$.

The band gap energy of an $A_xB_{1-x}C$ compound can be estimated through the following Equation:

$$E_g(x) = xE_{g(AC)} + (1-x) E_{g(BC)} - x(1-x)b \quad (8)$$

This gap energy can be described as a function of the A composition x , where $E_g(x)$ is the band gap energy of the $A_xB_{1-x}C$ solid solution; E_{gAC} and E_{gBC} are the band gap energies of the binary compounds AC and BC, respectively, and the quadratic term b is the bowing parameter of $A_xB_{1-x}C$ [44].

The total bowing parameter is calculated by fitting the band gap energies of $B_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$ and $In_xGa_{1-x}N$, computed with a_0 . The associated plots are provided in Figs. 4, 5 and 6, respectively. The nonlinear variation of the calculated direct and indirect band gaps in terms of concentration can be expressed with a polynomial function as follows:

$B_xGa_{1-x}N$

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 3.23 - 3.08 x + 9.78 x^2 \text{ (direct gap)} \quad (9)$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 4.68 + 3.26 x - 1.92 x^2 \text{ (indirect gap)} \quad (10)$$

B_xIn_{1-x}N

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 0.99 - 6.11 x + 15.18 x^2 \text{ (direct gap)} \quad (11)$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 3.96 - 1.87 x + 3.88 x^2 \text{ (indirect gap)} \quad (12)$$

In_xGa_{1-x}N

$$E_{(\Gamma-\Gamma)} = 2.86 - 3.7 x + 1.54 x^2 \text{ (direct gap)} \quad (13)$$

$$E_{(\Gamma-X)} = 4.79 - 1.06 x + 0.19 x^2 \text{ (indirect gap)} \quad (14)$$

The following observations have been noticed:

- B_xGa_{1-x}N has a transition phase from direct to indirect gap for high boron contents ($x > 0.71$).
- For B_xIn_{1-x}N, a direct gap is found for $0 < x < 0.70$.
- For In_xGa_{1-x}N, its gap has been found entirely direct.

As shown in Fig. 7 and Fig. 8, we have plotted the energy band gaps for B_xIn_yGa_{1-x-y}N with the compositional parameter $x : 0 \leq x \leq 1$, and with the compositional parameter $y : 0 \leq y \leq 1$ range, respectively. Both figures show that the quaternary compounds are of a direct gap. The energy gap varies from 1.58 eV to 2.98 eV for the composition $x = 0.25; y = 0.25, x = 0.25; y = 0.50$ and $x = 0.50; y = 0.25$.

It is noted that the introduction of the boron element has a greater impact on the band gap compared to the addition of the atom of indium. We unsuccessfully found any theoretical report or experimental data in the relevant literature to compare and confirm our results for these specific solid solutions. Our work therefore can serve then as a pioneering reference in this matter for future studies.

Density of states (DOS)

A deep insight about the electronic properties of solids could be obtained from the energy distribution of the valence and/or conduction band electrons. Here, the total and partial atomic DOS for the B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N compound are calculated using the GGA approximation as we mentioned earlier. The total density of states of our compounds (PDOS) are plotted in Fig.10. We identified the B ($1s^2$), In ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$), N ($1s^2$), Ga ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$)

inner-shell electrons from the valence electrons of B ($2s2p^1$), In ($4d^{10} 5s^2 5p^1$), N ($2s^2 2p^3$) and Ga ($3d^{10}4s^24p^1$) shells. For ZB structure, $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, the total DOS is split into three separate regions as follows: lower valence band (LVB), upper valence band (UVB), and the conduction band (CB) where both the LVB and UVB lying below the CB are separated from the CB by the Fermi level E_f . The density of states outcomes hence from the contribution of various orbitals in each region. In fact, the first region (LVB) located in the $[-13, -10$ eV] energy range is governed by the Indium: In-4d, gallium: Ga-4s, Ga-4p and nitrogen: N-2s, N-2p states, with a small little contribution of the Ga-3d state. The second region (UVB) expanded between $[-7, 0.0$ eV] is divided into two sub-regions as follows”

- The first region at the left side results from the contributions of B-2s, In-5s, Ga-4s and N-2s states.
- The second sub region at the right side is a mixture of B-2p, In-5p, Ga-4p and N-2p states.

We observe that the deep levels are monopolized by the “s” state, and the higher energy levels in this band are dominated by “p” states ones.

The third region (CB) is mainly governed by B-2p, In-5p and Ga-4p empty states with a minor contribution of N-2p states.

Optical properties

Understanding the electronic structure of solids is inevitable prior to investigate its optical properties. In this context, the dielectric function $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ which is resolved primarily by the transition between the valence and conduction bands, where the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ is given by:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{V,C} \int_{BZ} |M_{CV}(k)|^2 \delta[\omega_{CV}(k) - \omega] d^3k \quad (15)$$

The integral is over the first Brillouin zone. The momentum dipole elements is:

$$M_{CV}(k) = \langle u_{ck} | \delta \nabla | u_{vk} \rangle, \quad (16)$$

where δ is the potential vector characterizing the electric field, $M_{CV}(k)$ is matrix elements for direct transitions between valence $u_{vk}(r)$ and conduction band $u_{ck}(r)$ states, and $\hbar \omega_{CV}(k) = E_{ck} - E_{vk}$ is the corresponding transition energy.

The real part $\varepsilon_1(\omega)$ can be derived from the imaginary part using the well-known Kramers-Kronig transformations as follows:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega \quad (17)$$

where P represents the main value of the integral.

To calculate the optical functions such as the refractive index $n(\omega)$, it is necessary to know both the real and imaginary parts of the frequency dependent dielectric function, using the following expression:

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (18)$$

We have then calculated the refractive index n by using empirical models using the Moss formula based on an atomic model [45]:

$$E_g n^4 = k \quad (19)$$

and Herve and Vandamme's empirical relation [32]:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B} \right)^2} \quad (20)$$

with $A = 13.6$ eV and $B = 3.4$ eV.

Fig. 11 displays the real and the imaginary parts of the dielectric function and the refractive index spectrum for $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$. Our analysis of the imaginary part of the dielectric function demonstrates that the first critical point occurred at 2.97 eV for $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$. This point represents the direct optical transitions between the top of the valence band and the bottom of the conduction band at Γ point. We observed also that the main peaks in the spectra are located at about 6.54 eV for $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$.

Conclusion

We have investigated the structural, electronic and optical properties of the quaternary $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ compounds and their three pseudo-binary alloys as a function of the

concentrations of x and y within the FP-LAPW. A nonlinear behavior of the structural and electronic parameters on x and y has been observed, and a good agreement was established with available experimental data. The quaternary solid solutions are found to have a direct band gap semiconductor. This major characteristic indicates that those materials (i.e. $B_xGa_{1-x}N$, $B_xIn_{1-x}N$, $In_xGa_{1-x}N$ and $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$) can be employed efficiently in optoelectronics. In addition, the BInGaN system is shown to be a promising compound for use in semiconductor lasers that operate in the ultraviolet (UV) spectral region.

References

- [1] M. Larbi, R. Riane, S F. Matar, A. Abdiche, M. Djermouni, M. Ameri, N. Merabet and Oualdine. *Z. Naturforsch.* 71(2) b: 125 (2016).
- [2] S. Strite, H. Morkoc, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10, 1237(1992).
- [3] R. Riane, Z. Boussahla, A. Zaoui, L. Hammerlain, S.F. Matar, *Solid State Sci.* 11, 200 (2009).
- [4] J.A. VanVachten, T.K. Bergstresser, *Phys. Rev. B* 1, 3351 (1970).
- [5] M. Rabah, B. Abbar, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, B. Sahraoui, *Mater. Sci. Eng. B* 100, 163 (2003).
- [6] A. Baldereschi, K. Maschke, E. Hess, H. Neumann, K.-R. Schulze, K. Unger, *J. Phys. C* 10, 4709 (1977).
- [7] A. Zaoui, *J. Phys., Condens. Matter* 14, 4025 (2002).
- [8] Z. Charifi, F. El Haj Hassan, H. Baaziz, Sh. Khosravizadeh, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, *J. Phys, Condens. Matter* 17, 7077 (2005).
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 46, 12947 (1992).
- [10] P. Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka, J Luitz, WIEN2K An augmented plane wave + Local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz (Techn. Universitat, Austria, Vienna), 2001.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [12] Ouadha, H. Rached, A. A. Rached, A. Reggad, D. Rached, *Computational Condensed Matter* 23, e00468 (2020).
- [13] Y. Guermit, M. Drief, T. Lantri, A. Tagrerout, H. Rached, N. Benkhetto, D. Rached, *Computational Condensed Matter* 22, e00438 (2020).
- [14] M. Caid, D. Rached, O. Cheref, H. Righi, H. Rached, S. Benalia, M. Merabet, L. Djoudi, *Computational Condensed Matter* 21, e00394 (2019).
- [15] Settouf, H. Rached, N. Benkhetto, D. Rached, *Computational Condensed Matter* 16, e00377 (2019).
- [16] Asfour, H. Rached, D. Rached, M. Caid, M. Labair, *Journal of Alloys and Compounds* 742, 736 (2018).
- [17] M. Drief, Y. Guermit, N. Benkhetto, D. Rached, H. Rached, T. Lantri, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31, 1059 (2018).
- [18] H. Rached, S. Bendaoudia, D. Rached, *Materials Chemistry and Physics* 193 453 (2017).
- [19] P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13 244 (1992).
- [20] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 3865 (1996).

- [21] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [22] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 30, 244 (1994).
- [23] V. L. Solozhenko, in Properties of Group III Nitrides, (Ed.: J. H. Edgar), INSPEC Publications, London 1994, p. 43.
- [24] M. Grimsditch, E. S. Zouboulis, A. Polian, J. Appl. Phys. 76, 832 (1994).
- [25] Z. Boussahl, B. Abbar, B. Bouhafs, A. Tadjer, J. Solid State Chem. 178, 2117 (2005).
- [26] A. Trampert, O. Brandt, K. H. Ploog in Gallium Nitride I, Semiconductors and Semimetals, Vol. 50, (Eds.: J. I. Pankove, T. D. Moustakas), Academic Press, San Diego 1998, p. 167.
- [27] V. L. Solozhenko in Properties of Group III Nitrides, Electronics Materials Information Service (EMIS) Data Reviews Series, (Ed.: J. H. Edgar), Institution of Electrical Engineers, London 1994, p. 10.
- [28] D. Vogel, P. Kruger, J. Pollmann, Phys. Rev. B 55, 12836 (1997).
- [29] L. K. Teles, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 11777.
- [30] M. E. Sherwin, T. J. Drummond, J. Appl. Phys. 69, 8423 (1987).
- [31] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, Comp. Phys. Commun. 175, 1 (2006).
- [32] T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. London. B 63, 167 (1950).
- [33] Abdelhadi LACHEBI, Mohamed SEHIL and Hamza ABID, Turk J Phys. 33, 325 (2009).
- [34] R. M. Wentzcovitch, R. J. Chang, N. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 1071 (1986).
- [35] A. Laref, A. Altujar, and S.J. Luo, Eur. Phys. J. B 86, 475 (2013).
- [36] Bo-Ting LIOU, Japanese Journal of Applied Physics 47, 3350 (2008).
- [37] L. Vegard, Z. Kristallogr. 67, 239 (1928).
- [38] J. P. Dismukes, L. Ekstrom, R. J. Poff, J. Phys. Chem. 68, 3021 (1996).
- [39] T. Takano, M. Kurimoto, J. Yamamoto, H. Kawanishi, J. Cryst. Growth 972, 239 (2002).
- [40] S. Matar, V. Gonnet, G. Demazeau, J. Phys. I. 4, 335 (1994).
- [41] B.-T. Liou, Appl. Phys. A 86, 539 (2007).
- [42] K. Karch, F. Bachstedt, Phys. Rev. B 56, 7404 (1997).
- [43] T. Lei, T. D. Moustakas, R. J. Graham, Y. He, S. J. Berkowitz, J. Appl. Phys. 71, 4933 (1992).
- [44] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys Rev. B 83, 195134 (2011).
- [45] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, Comp. Phys. Commun. 175, 1 (2006).

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.

Table 1. Lattice parameters a_0 , bulk modulus B_0 , and pressure derivative of bulk modulus B' for ZB BN, InN and GaN binary compounds.

Binary compounds		This work		Experimental	Other theoretical studies
		GGA	LDA		
GaN	$a_0(\text{\AA})$	4.54	4.47	4.49 ^a , 4.50 ^b	4.46 ^c , 4.51 ^d
	B (GPa)	186	209	202 ^c , 191 ^d	190 ^e
	B' (GPa)	4.27	4.7	4.43 ^c , 4.14 ^d	-
InN	$a_0(\text{\AA})$	5.02	4.95	4.98 ^b	5.04, 4.94 ^f
	B (GPa)	131	149	137 ^g	133, 146 ^f
	B' (GPa)	4.81	4.87	4.4 ^h	3.36, 4.4 ^f
BN	$a_0(\text{\AA})$	3.61	3.58	3.35 ⁱ , 3.62 ^j	3.61 ^h
	B (GPa)	383	402	401 ⁱ , 368 ^j	382, 400 ^h
	B' (GPa)	4.1	3.7	3.66 ⁱ , 3.32 ^j	3.0, 4.0 ^h

Refs: ^a[23], ^b[24], ^c[25], ^d[26], ^e[3], ^f[27], ^g[28], ^h[29], ⁱ[22], ^j[30].

Table 2. Lattice parameters a_0 , bulk modulus B_0 , and pressure derivative of bulk modulus B' for zinc blende $B_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $B_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ solid solutions.

Composition		This work		Experimental	Other theoretical studies
		GGA	LDA		
$B_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.36	4.31	-	4.38 ^a , 4.31 ^b
	B (GPa)	206	229	-	198 ^a , 226 ^b
	B' (GPa)	4.58	4.53	-	4.19 ^a , 4.10 ^b
$B_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.17	4.13	-	4.19 ^a , 4.13 ^b
	B (GPa)	242	266	-	235 ^a , 261 ^b
	B' (GPa)	4.40	4.37	-	4.77 ^a , 3.88 ^b
$B_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	3.93	3.89	-	3.90 ^a , 3.86 ^b
	B (GPa)	295	317	-	302 ^a , 287 ^b
	B' (GPa)	4.33	4.15	-	3.15 ^a , 3.8 ^b
$B_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.81	4.75	-	4.75 ^c , 4.91 ^d
	B (GPa)	147	161	-	166 ^c , 153 ^d
	B' (GPa)	4.65	4.79	-	4.24 ^c , 3.91 ^d
$B_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.55	4.50	-	4.51 ^c , 4.61 ^d
	B (GPa)	174	191	-	201 ^c , 182 ^d
	B' (GPa)	4.62	4.57	-	3.61 ^c , 3.55 ^d
$B_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.18	4.14	-	4.14 ^c , 4.26 ^d
	B (GPa)	237	254	-	255 ^c , 257 ^d
	B' (GPa)	4.27	4.21	-	3.88 ^c , 3.48 ^d
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.69	4.62	-	4.62 ^e
	B (GPa)	166	187	-	158, 181 ^f
	B' (GPa)	4.38	4.90	-	4.36, 4.30 ^f
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.82	4.75	-	4.73 ^e
	B (GPa)	150	169	-	147, 168 ^f
	B' (GPa)	4.52	4.80	-	4.38, 4.36 ^f
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.93	4.86	-	4.85 ^e
	B (GPa)	140	157	-	135, 155 ^f
	B' (GPa)	4.81	4.95	-	4.49, 4.45 ^f

Refs: ^a[31], ^b[32], ^c[33], ^d[34], ^e[35], ^f[36].

Table 3. Lattice parameters a_0 , bulk modulus B_0 , and pressure derivative of bulk modulus B' for zinc blende $B_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ solid solutions.

Composition (x, y)		This work	
		GGA	LDA
$B_{0.25}\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.54	4.48
	B (GPa)	179	197
	B' (GPa)	4.59	4.42
$B_{0.25}\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.68	4.62
	B (GPa)	161	176
	B' (GPa)	4.49	4.42
$B_{0.50}\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$a_0(\text{\AA})$	4.38	4.32
	B (GPa)	202	220
	B' (GPa)	4.36	4.52

Table 4. Calculated direct (Γ - Γ) and indirect (Γ -X) band gap energies for zinc blende BN, InN, GaN, $B_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $B_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ compounds. All energies are given in eV.

Composition		This work			Experimental	Theoretical calculations
		GGA	LDA	MBJ		
GaN	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	1.48	1.88	2.88	3.2 ^a	1.52 ^b , 2.1 ^c
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.17	3.25	4.66	-	3.22 ^b
InN	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.00	0.00	0.65	0.9 ^d	0.15 ^d , 0.69 ^d
	$E_{(\Gamma-X)}$	2.74	2.82	4.03	2.11 ^d , 1.9 ^d	2.76 ^a
BN	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	8.82	8.83	10.47	-	8.67 ^e , 8.79 ^f
	$E_{(\Gamma-X)}$	4.25	4.38	5.88	6 ^g	3.95 ^e , 4.45 ^f , 4.24 ^d
$B_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	2.32	2.73	3.59		2.73 ^a , 2.95 ^b
	$E_{(\Gamma-X)}$	4.17	4.31	5.58		3.48 ^a , 4.45 ^b
$B_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.17	3.25	4.70		3.26 ^a , 3.40 ^b
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.91	4.01	5.34		4.03 ^a , 5.36 ^b
$B_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	3.59	3.69	5.15		3.67 ^a , 3.90 ^b
	$E_{(\Gamma-X)}$	4.95	5.06	6.50		4.27 ^a , 6.30 ^c
$B_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{N}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.00	0.16	1.05		0.02 ^e
	$E_{(\Gamma-X)}$	2.57	2.64	3.69		2.59 ^e
$B_{0.50}\text{In}_{0.50}\text{N}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.78	1.09	1.90		0.85 ^e
	$E_{(\Gamma-X)}$	2.32	2.35	3.51		2.36 ^e
$B_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{N}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	2.98	3.16	4.10		2.71 ^e
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.57	3.62	4.95		3.58 ^e
$\text{In}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{N}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.65	0.97	1.99		-
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.61	3.77	4.85		-
$\text{In}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}\text{N}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.09	0.34	1.38		-
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.05	3.16	4.21		-
$\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{N}$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.00	0.00	0.96		-
	$E_{(\Gamma-X)}$	2.86	2.96	3.94		-

Refs: ^a[40], ^b[41], ^c[23], ^d[34], ^e[35], ^f[38], ^g[26].

Table 5. Calculated direct (Γ - Γ) and indirect (Γ -X) band gaps for zinc blende-type $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ quaternary solid solutions. All energies are in eV.

Composition (x, y)		This work		
		GGA	LDA	mBJ
$B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	1.13	1.49	2.35
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.31	3.41	4.59
$B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	0.40	0.70	1.58
	$E_{(\Gamma-X)}$	2.72	2.78	3.91
$B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$	$E_{(\Gamma-\Gamma)}$	1.81	2.25	2.98
	$E_{(\Gamma-X)}$	3.89	4.00	5.30

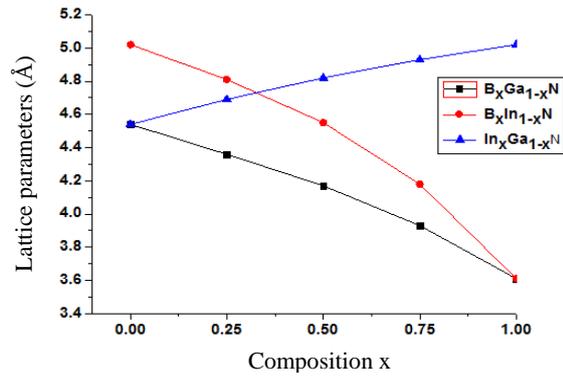


Fig. 1. The calculated lattice parameters versus compositions for the ternary solid solutions using GGA.

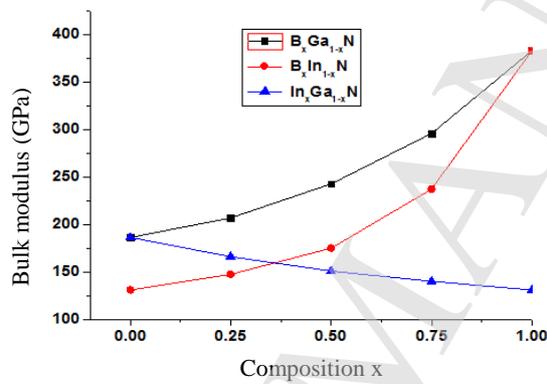


Fig. 2. The calculated bulk modulus B_0 versus compositions x for ternary solid solutions using GGA approximation.

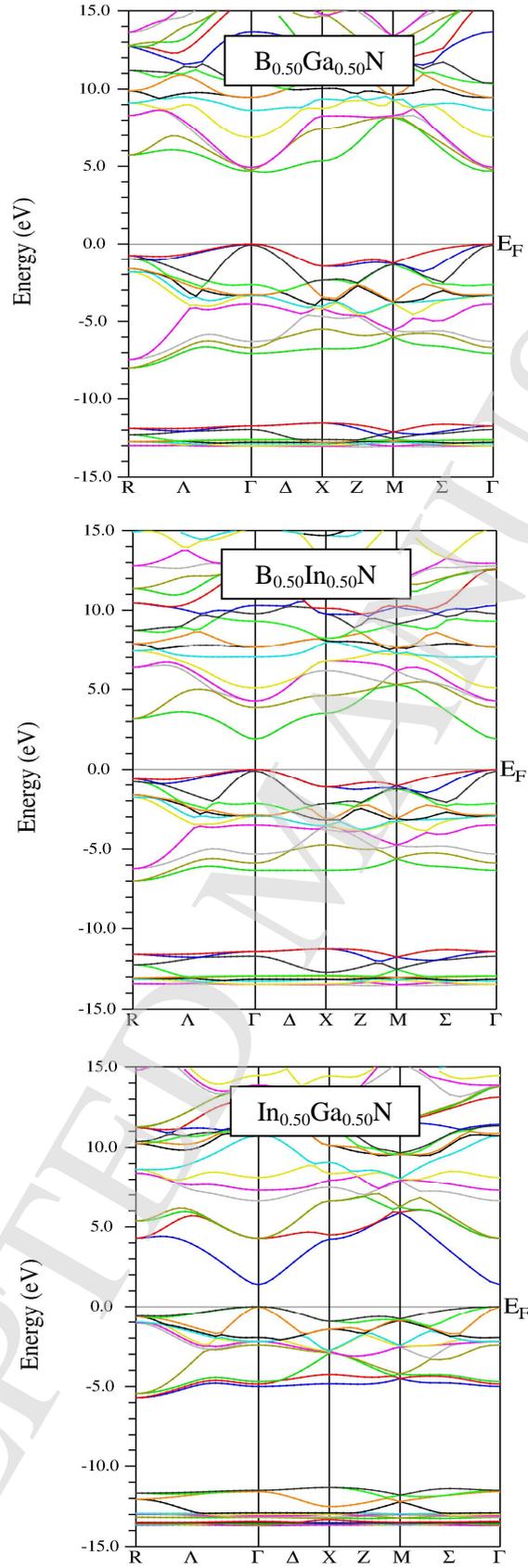


Fig. 3. Non-relativistic band structure of ZB: $B_{0.5}Ga_{0.5}N$, $B_{0.5}In_{0.5}N$ and $In_{0.5}Ga_{0.5}N$ ternary solid solutions using mBJ approximation.

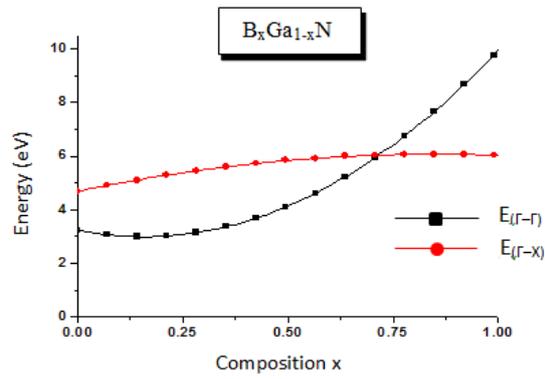


Fig. 4. The energy band gaps of $B_xGa_{1-x}N$ as a function of boron composition.

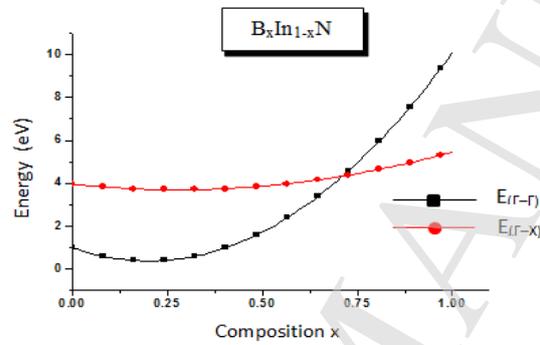


Fig. 5. The energy band gaps of $B_xIn_{1-x}N$ as a function of boron composition.

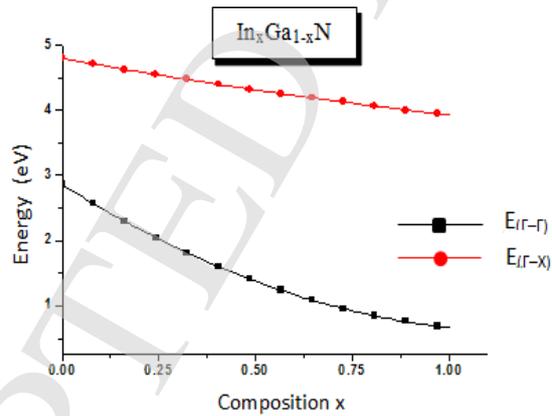


Fig. 6. The energy band gaps of $In_xGa_{1-x}N$ as a function of aluminum composition.

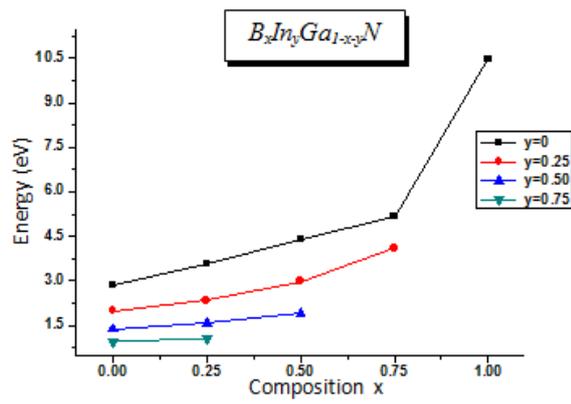


Fig. 7. The calculated direct $E_{(\Gamma-\Gamma)}$ band gaps *versus* composition (x, y) for quaternary $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ solid solutions.

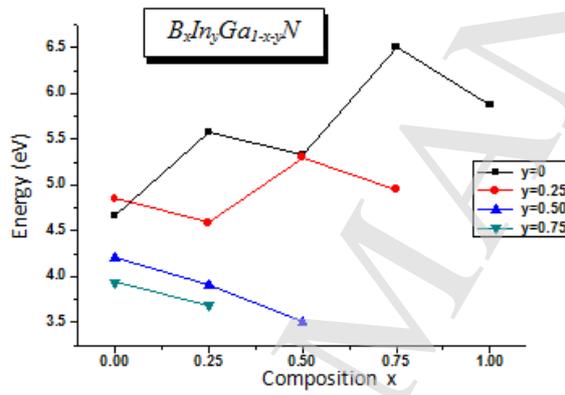


Fig. 8. The calculated indirect $E_{(\Gamma-X)}$ band gaps *versus* composition (x, y) for quaternary $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$ solid solutions.

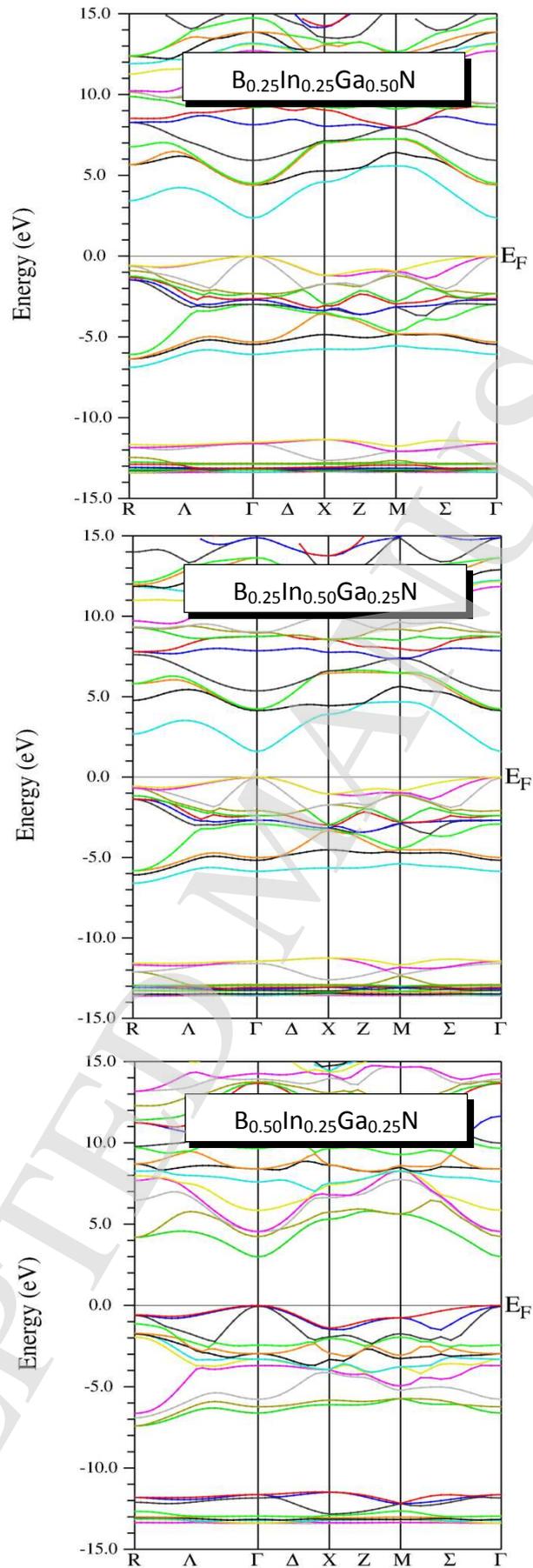


Fig. 9. Non-relativistic band structure of zinc blende-type $B_xIn_yGa_{1-x-y}N$: $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$, $B_{0.25}In_{0.50}Ga_{0.25}N$, $B_{0.50}In_{0.25}Ga_{0.25}N$ using mBJ approximation.

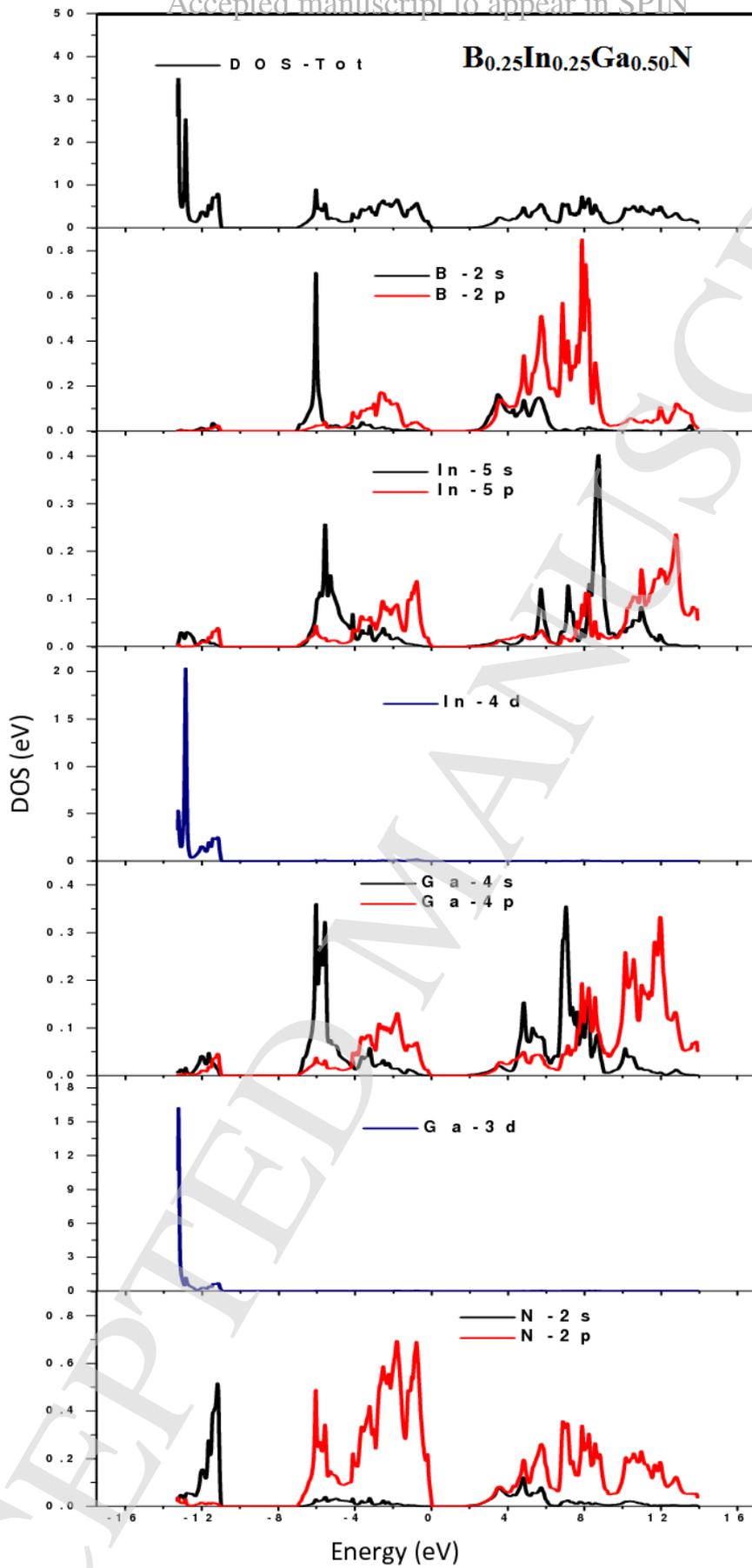


Fig. 10. Total and partial DOS for zinc blende-type solid solutions $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$.

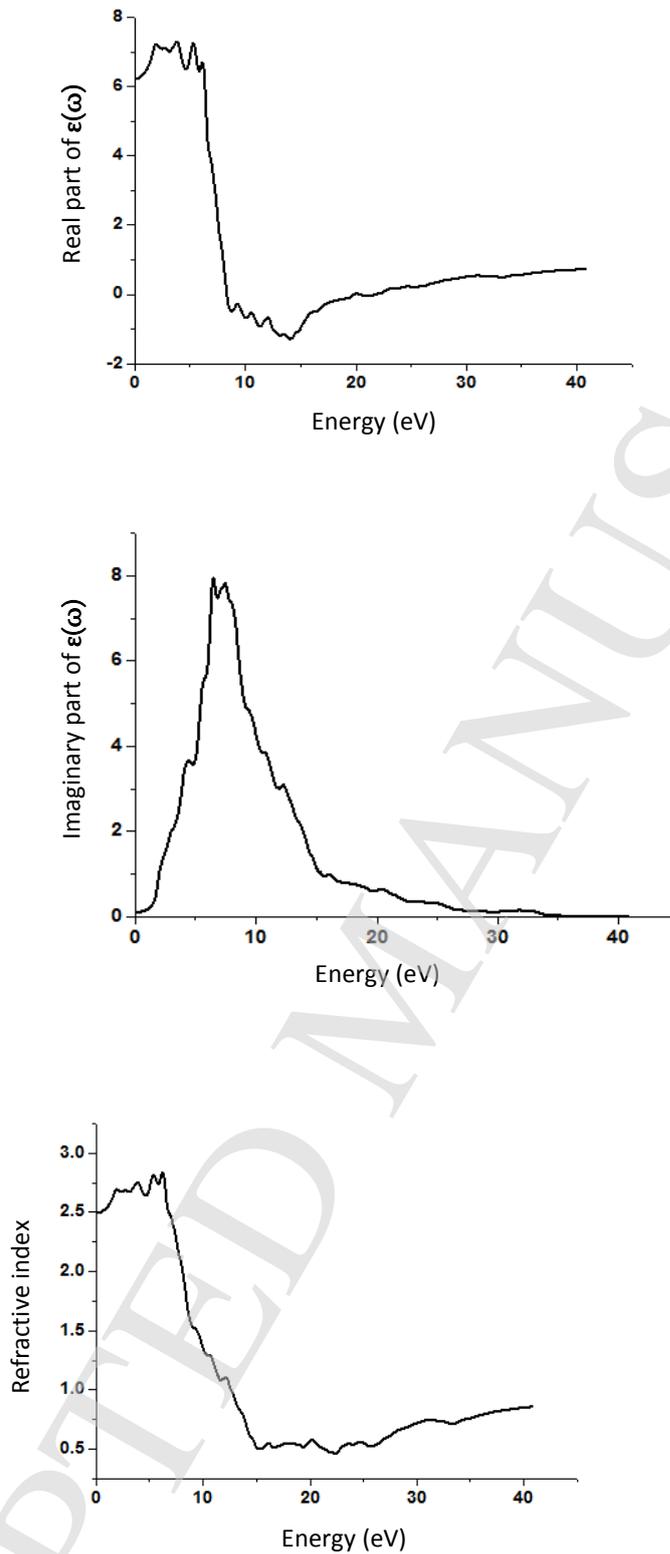


Fig. 11. Calculated refractive index; real and imaginary parts of the dielectric function of $B_{0.25}In_{0.25}Ga_{0.50}N$.