

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILALI LIABES DE SIDI BEL ABBES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES

## Thèse

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

# Docteur en PHYSIQUE

Présenté par :

**BENAYED Khadidja**

**Spécialité:** Sciences PHYSIQUE

**Option :** physique des matériaux

### **Propriétés électroniques et magnétiques des composés de métaux de transition à phase de laves cubique**

*Soutenue le 11/06/2019*

*Devant le jury composé de :*

PRESIDENT :	Mr ABIDRI Boualem	Pr, Univ Sidi Bel Abbès
Directeur de Thèse :	Mr BENKHETTOU Nour-Eddine	Pr, Univ Sidi Bel Abbès
Co- directeur de thèse :	Mr RACHED Djamel	Pr, Univ Sidi Bel Abbès
EXAMINATEUR :	Mr BETTAHAR Nour-Eddine	MCA Univ de Tiaret
EXAMINATEUR :	Mr NACERI Djillali	MCA Univ de Tiaret
EXAMINATEUR :	Mr RACHED Habib	MCA Univ de Chlef

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2018-2019**

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILALI LIABES DE SIDI BEL ABBES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES

## Thèse

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

## Docteur en PHYSIQUE

Présenté par :

**BENAYED Khadidja**

**Spécialité:** Sciences PHYSIQUE

**Option :** physique des matériaux

**Propriétés électroniques et magnétiques des composés de  
métaux de transition à phase de laves cubique**

PRESIDENT :	Mr ABIDRI Boualem	Pr, Univ Sidi Bel Abbès
Directeur de Thèse :	Mr BENKHETTOU Nour-Eddine	Pr, Univ Sidi Bel Abbès
Co- directeur de thèse :	Mr RACHED Djamel	Pr, Univ Sidi Bel Abbès
EXAMINATEUR :	Mr BETTAHAR Nour-Eddine	MCA Univ de Tiaret
EXAMINATEUR :	Mr NACERI Djillali	MCA Univ de Tiaret
EXAMINATEUR :	Mr RACHED Habib	MCA Univ de Chlef

ANNEE UNIVERSITAIRE 2018-2019



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ  
السَّلَامُ عَلَیْكُمْ وَرَحْمَةُ اللّٰهِ وَبَرَكَاتُهُ

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A la mémoire de ma grande mère*

*A mes parents*

*A mon marie*

*A mes sœurs et mon frère*

*A mes beaux parents*

*A toute la famille*

*A mon encadreur*

*A mes professeurs*

*A mes élèves*

*A mes collègues*

*A toute personne m'ayant donné la main de près ou de loin*

# *Remerciement*

*Tout d'abord un très grand merci au bon Dieu qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.*

*Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à Monsieur **BENKHETTOU Nour Eddine** Professeur à l'université de Djilali Liabes de Sidi bel Abesse, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissant. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.*

*Je tiens également à exprimer ma plus vive reconnaissance au Mr. **RACHED Djamel** Professeur à l'université de Djilali Liabes de Sidi bel Abesse. En tant que co-encadreur je le remercie pour son suivi, et ses grandes qualités humaines.*

*Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille, particulièrement un grand merci à : mes parents, mon frère Mansour, mes sœurs : (Nadia, Souhila et Sarah) et bien-sûr mon mari qui m'ont toujours encouragé et aidé durant mes études.*

*Je remercie tous les membres du laboratoire des matériaux magnétique LMM, a commencé par docteur **RACHED Habib** de l'université U.H.B-Chlef, qui m'a beaucoup accueilli à l'Université de Chlef et qui ma aidé dans ce travaille.*

*Merci à tous!*

**Résumé:**

Les intermétalliques polaires de type phases de Laves jouent ces dernières années un rôle très important dans le domaine de métallurgie, faisant ainsi l'objet d'un très grand nombre de travaux relatifs entre autre à leur cristalochimie et la stabilité de leurs structures. Dans cette thèse on a utilisé une étude par simulation LMTO et en se basant sur la DFT, pour examiner la stabilité structurale, les structures électroniques qui nous permettrons de déterminer la natures des liaisons chimiques présentes et de pouvoir apprécier les propriétés mécaniques et magnétiques des composés phase de Lave cubique tel que  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$ .

**Abstract :**

Electronic structures and magnetic properties of three Laves phase iron compounds ( $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  and  $LuFe_2$  ) have been investigated by using full potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) method within the local spin density approximation LSDA and LDA+U approach. In order to highlight the correlation effect, we have used the LSDA+U approach.

The 3d -4d or 3d -5d exchange interactions between Fe and Zr, or Fe and (Hf, Lu) electrons lead to the anti-parallel coupling for Fe (3d) and Zr (4d), or Fe(3d) and (Hf (5d), Lu (5d)) states. In particular this latter approach compared to LSDA method accurately describes the effect of hybridization.

The results obtained agree well with other experimental works. We derived the bulk and shear moduli, Young's modulus, and Poisson's ratio. The Debye temperature of  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  and  $LuFe_2$  was estimated from the average sound velocity.

## المخلص:

لعبت السبائك القلبية من نوع Lave في السنوات الاخيرة دورا هاما في مجال المعادن وتخضع لعدد كبير الاعمال ذات الصلة بالكيمياء الخاصة بهذه المواد وباستقرار هياكلها, وفي هذه الاطروحة وباستعمال دراسة المحاكاة واستنادا على طريقة LMTO وعلى اساس DFT قمنا بدراسة الاستقرار الهيكلي و الهياكل الالكترونية التي سمحت لنا بتحديد طبيعة الروابط الكيميائية وتقييم الخواص الالكترونية , الميكانيكية و كذا المغناطيسية لهذه المركبات والتي تمثلت في هذه الاطروحة في:  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$ ,  $LuFe_2$  اخترنا هذه المجموعة ذات البنية الهندسية المكعبة وقمنا بدراسة خصائصها الالكترونية و المغناطيسية.

## Les travaux réalisés

### Séminaires internationales :

- 1- **Benayed Khadidja**, Ecole de Sidi belabbes de nanomatériaux 12-10, 2016.
- 2- **BENAYED Khadidja**, N.Benkhattou, D.Rached, « *The structural, electronic and magnetic properties of transition metal compounds laves phase* ». at the 1st International Workshop on Multifunctional Materials ( IW2M-2017) October 10-12, 2017, Mostaganem, Algeria.
- 3- BENAYED Souhila, H.Abbassa, **K. Benayed**, « *Etude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP* ». at the 1st International Workshop on Multifunctional Materials ( IW2M-2017) October 10-12, 2017, Mostaganem, Algeria.
- 4- **Benayed Khadidja**, N. Benkhtou, D. Rached, « the study of structural, electronic and magnetic properties of AB<sub>2</sub> phases compounds », 3rd International Symposium on Materials and Sustainable Development 07-08 Novembre2017, Boumerdes, Algeria.



## *Nomenclature :*

Abréviations les plus couramment utilisées :

<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density functional theory</i> )
<b>LDA</b>	Approximation de la densité Locale ( <i>Local Density Approximation</i> )
<b>LSDA</b>	Approximation de la Densité Locale de Spin ( <i>Local Spin Density Approximation</i> )
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisée ( <i>Generalized gradient approximation</i> )
<b>FP-LMTO</b>	La méthode linéaire des orbitales muffin-tin
<b>FALAPW</b>	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total
<b>NM</b>	Non-magnétique ( <i>Non-magnetic</i> )
<b>FM</b>	Ferrimagnétique ( <i>Ferrimagnetic</i> )
<b><math>E_f</math></b>	Niveau de Fermi ( <i>Fermi level</i> )
<b><math>a_0</math></b>	Paramètre de maille (Lattice parameter)
<b><math>M</math></b>	Le moment magnétique.
<b>DOS</b>	Densité d'états ( <i>Density of States</i> )
<b><math>B</math></b>	Module de compressibilité ( <i>Bulk modulus</i> )

---

# *Table des matières*

---

**SOMMAIRE**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

---

# *Sommaire*

---

***Introduction générale:.....1***

***CHAPITRE I: Le magnétisme et généralités sur les phases de Laves***

I-1.	Introduction :.....	6
I-2.	Historique :.....	6
I-3.	Classification des matériaux magnétiques :.....	7
I-3-1.	Diamagnétisme : .....	7
I-3-2.	Paramagnétisme : .....	8
I-3-3.	Ferrimagnétisme : .....	9
I-3-4.	Antiferromagnétisme : .....	10
I-3-5.	Ferromagnétisme : : .....	11
I-4.	Matériaux magnétiques et la spintronique :.....	12
I-4-1.	La magnétorésistance GMR : .....	13
I-4-2.	La magnétorésistance TMR : .....	14
I-4-3.	Les applications : .....	15
I-5.	Présentation des phases de Laves :.....	16
I-6.	Caractéristiques cristallographiques :.....	18
I-6-1.	Structure type MgCu <sub>2</sub> (C15) : .....	18
I-6-2.	Structure type MgZn <sub>2</sub> (C14) : .....	19
I-6-3.	Structure type MgNi <sub>2</sub> (C36) :.....	20
I-7.	Stabilité des phases de Laves :.....	21
I-7-1.	Le facteur géométrique (taille atomique) :.....	21
I-7-2.	La différence d'électronégativité :.....	22
I-7-3.	La concentration des électrons de valence :.....	22
I-8.	Applications :.....	24

***CHAPITRE II: Méthode de calcul***

II-1.	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :.....	28
II-1-1.	Introduction :.....	28
II-1-2.	Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde :.....	29

II-1-4.	Approximation de Hartree (électrons libres) :.....	31
II-1-5.	Approximation de Hartree-Fock :.....	31
II-1-6.	Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :.....	32
II-1-6-1.	Premier théorème de Hohenberg-Kohn :.....	33
II-1-6-2.	Deuxième théorème de Hohenberg -Kohn :.....	33
II-1-6-3.	L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :.....	34
II-1-6-4.	L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :.....	35
II-1-6-5.	Equations de Kohn-Sham pour une particule :.....	36
II-1-7.	Succès de la DFT :.....	39
II-2.	La méthode de calcul FP-LMTO :.....	39
II-2-1.	Introduction :.....	39
II-2-2.	L'approximation Muffin-Tin (MT) :.....	40
II-2-3.	Instruction de base :.....	40
II-2-4.	Sphère muffin- tin :.....	41
II-2-5.	La contribution d'échange et de corrélation :.....	43
II-2-6.	Les fonctions d'ondes :.....	44
II-2-7.	Calcul de la densité de charge :.....	45
II-2-8.	Harmoniques sphériques :.....	46
II-2-9.	Le code de calcul Mstudio Mindlab :.....	47
	<i>Références bibliographiques</i> :.....	49
 <b>CHAPITRE III: Resultats et discussions</b>		
III-1.	Introduction :.....	51
III-2.	Détails et techniques de calculs :.....	51
III-2-1.	Calcul par l'approche LDA+U :.....	52
III-3.	Propriétés structurales :.....	54
III-4.	Propriétés élastiques :.....	59
III-5.	Propriétés électroniques :.....	65
III-5-1.	La densité d'états (DOS) :.....	65
III-5-2.	La structure de bande :.....	69
III-6.	Propriétés magnétiques :.....	73
	<b>Conclusion générale et perspectives</b> :.....	<b>77</b>

---

# *LISTE DES FIGURES*

---

---

## **CHAPITRE I: *Le magnétisme et généralités sur les phases de Laves***

---

<b>Figure I.1 :</b> Les variations de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique : .....	<b>7</b>
<b>Figure I.2 :</b> Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de $1/\chi$ : .....	<b>8</b>
<b>Figure I.3 :</b> Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$ ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée: .....	<b>9</b>
<b>Figure I.4 :</b> Antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de $1/\chi$ : .....	<b>10</b>
<b>Figure I.5 :</b> Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ( $T1 < TC < T2 < T3$ ) ; (c) Variation thermique de $1/\chi$ ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée: .....	<b>11</b>
<b>Figure I.6 :</b> Courbe d'aimantation d'un matériau non aimanté dite courbe de première aimantation (trait plein). Cycle d'hystérésis (traits discontinus): .....	<b>12</b>
<b>Figure I.7 :</b> les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique: .....	<b>13</b>
<b>Figure I.8 :</b> les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique: .....	<b>14</b>
<b>Figure I-9:</b> Environnement de l'atome A dans les phases de Laves: .....	<b>17</b>
<b>Figure I-10:</b> Structure type $MgCu_2$ : .....	<b>18</b>
<b>Figure I.11:</b> Structure type $MgZn_2$ : .....	<b>19</b>
<b>Figure I-12:</b> Structure type $MgNi_2$ (C36): .....	<b>20</b>
<b>Figure I.13 :</b> Transition des phases de Laves en fonction de la concentration d'électrons de valence par atome dans un alliage à base de Mg: .....	<b>22</b>

---

## **CHAPITRE II : *Méthode de calcul***

---

<b>Figure II.1 :</b> Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT: .....	<b>38</b>
--	-----------

---

**CHAPITRE III: *Resultats et discussions***

---

**Figure III.1**: l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé  $ZrFe_2$  de type C15: 56

**Figure III.2**: l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé  $HfFe_2$  de type C15: 56

**Figure III.3**: l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé  $LuFe_2$  de type C15: 57

**Figure III.4** : La densité d'état totale et partielle de composé  $ZrFe_2$ : .....67

**Figure III.5** : La densité d'état totale et partielle de composé  $HfFe_2$ : .....68

**Figure III.6** : La densité d'état totale et partielle de composé  $LuFe_2$ : .....69

**Figure III.7**: Les bandes des structures pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de composé  $ZrFe_2$ : .....71

**Figure III.8**: Les bandes des structures pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de composé  $HfFe_2$ : .....72

**Figure III.9**: Les bandes des structures pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de composé  $LuFe_2$ : .....73



---

# *LISTE DES TABLEAUX*

---

---

## **CHAPITRE I: *Le magnétisme et généralités sur les phases de Laves***

---

<b>Tableau I.1:</b> Données cristallographiques de la structure type MgCu <sub>2</sub> : .....	<b>19</b>
<b>Tableau I.2:</b> Données cristallographiques de la structure type MgZn <sub>2</sub> : .....	<b>20</b>
<b>Tableau I.3:</b> Données cristallographiques de la structure type MgNi <sub>2</sub> : .....	<b>21</b>
<b>Tableau I.4:</b> Exemple des composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. <sup>a</sup> Ln= Lanthanide et <sup>b</sup> Ac= Actanide.: .....	<b>23</b>

---

## **CHAPITRE III: *Resultats et discussions***

---

<b>Tableau III.1 :</b> Les valeurs des $R_{MT}$ pour les différents atomes Zr, Hf, Lu et Fe: .....	<b>54</b>
<b>Tableau III.2 :</b> L'énergie totale (eV), paramètre de maille $a(\text{Å})$ , module de compressibilité $B$ (GPa), et sa première dérivée $B'$ des matériaux ZrFe <sub>2</sub> , HfFe <sub>2</sub> et LuFe <sub>2</sub> : .....	<b>58</b>
<b>Tableau III.3 :</b> Les constantes élastiques $C_{ij}$ en (GPa), le module de compressibilité $B$ , le module de cisaillement $G$ , le module de cisaillement de Voigt $G_v$ , le module de cisaillement de Reuss $G_R$ , le facteur d'anisotropie $A$ , le coefficient de Poisson $\nu$ et le module de Young $Y$ des matériaux ZrFe <sub>2</sub> , HfFe <sub>2</sub> et LuFe <sub>2</sub> : .....	<b>63</b>
<b>Tableau III.4 :</b> Densité moléculaire ( $\rho$ ), les vitesses de propagation longitudinal et transversale ( $v_l, v_t$ ), la vitesse moyenne de son ( $v_m$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ) des matériaux ZrFe <sub>2</sub> , HfFe <sub>2</sub> et LuFe <sub>2</sub> : .....	<b>65</b>
<b>Tableau III.5 :</b> Les résultats des moments magnétiques des matériaux ZrFe <sub>2</sub> , LuFe <sub>2</sub> et HfFe <sub>2</sub> : .....	<b>75</b>

# *Introduction général*

Historiquement, les métaux et alliages présentent un intérêt technologique incontestable, ont été utilisés pour leur facilité à être façonnés pour le moulage, martelage et leur dureté tel que : outils, armes, parfois pour leur brillance tel que : bijoux, miroirs. Leur utilisation s'est lentement développée jusqu'à la révolution industrielle, qui a vu leur production et leur utilisation croître de manière exponentielle : structures (poutrelles), mécanismes, électricité...

De nos jours, de nombreux autres matériaux sont utilisés pour ces applications : céramiques, polymères, matériaux composites, mais les métaux gardent un rôle important. [1] Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des structures. Les composés  $A_3B$ ,  $AB$ ,  $AB_3$  sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires : phases de Hume Rothery (la structure de certains alliages dépend du nombre d'électrons par atome des composants), phases de Laves, phases complexes de type o, et composés semi-métalliques (composés d'un métal avec un élément des sous-groupes B, ou présence des atomes interstitiels H, B, C, N, O en solution d'insertion dans un métal). Ces composés présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) modifient de façon notable les propriétés de cette matrice. De nombreux alliages sont durcis par précipitation : précipitation des carbures (aciers spéciaux), des composés intermétalliques (alliages légers, aciers à hautes performances). Les eutectiques contrôlés possèdent de remarquables propriétés mécaniques : ce sont des composés intermétalliques sous forme de longues baguettes ou de grandes lamelles, régulièrement disposées parallèlement à une même direction, dans une matrice plus ductile (principe du renforcement par fibres). Les composés à grande maille ont souvent une très grande dureté, accompagnée d'une fragilité très marquée ; ils sont souvent utilisés sous forme de pièces frittées (carbures pour outil de coupe). [2]

L'appellation phases de Laves des composés intermétalliques AB<sub>2</sub> est issue du nom de Monsieur Laves Fritz qui fut le premier à les décrire. Ces phases sont caractérisées par un mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distingue des intermétalliques conventionnels. Les phases de Laves forment une très grande famille et de nombreuses substitutions par des éléments réduisant ou augmentant le volume de maille sont possibles. [3]

D'autre part ces matériaux sont d'un intérêt particulier dans la recherche en métallurgie moderne en raison de leurs singulières propriétés physiques et chimiques, par conséquent, de nombreuses applications hypothétiques ou primitives ont été développées.

Cependant, peu de connaissances pratiques ont été élucidées de l'étude de phase de Laves à ce jour. Un trait caractéristique est que la conductivité électrique presque parfaite. Par ailleurs, ils ne sont pas plastiquement déformable à température ambiante [4].

Dans cette thèse nous présentons une étude, en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Nous avons entamé notre travail par l'examen des propriétés structurales de formation qui renseignent sur la stabilité énergétique de ces composés cristallisant dans la phase de Laves C15. Par la suite, nous avons analysé les structures électroniques pour déterminer la nature des liaisons chimiques responsables de la formation de ces phases, et fini par examiner l'évolution des propriétés mécaniques et magnétiques des trois composés étudiés, à savoir ZrFe<sub>2</sub>, HfFe<sub>2</sub> et LuFe<sub>2</sub>.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une synthèse bibliographique sur les intermétalliques en général et les intermétalliques polaires de types phases de Laves en particulier : leurs propriétés et performances, leurs structures cristallines et leurs applications. La méthode de calculs fera l'objet du second chapitre, où nous présentons les différentes approximations et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ainsi que le code de calcul FP-LMTO Simulation utilisé.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats obtenus et les interprétations que nous pouvons faire. Plus particulièrement la présentation de l'étude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des trois composés AFe<sub>2</sub> (A=Zr, Hf et Lu).

Nous finissons cette thèse par une conclusion générale.

## Référence :

- [1] [https://fr.wikiversity.org/wiki/M%C3%A9tallurgie\\_g%C3%A9n%C3%A9rale/Les\\_m%C3%A9taux](https://fr.wikiversity.org/wiki/M%C3%A9tallurgie_g%C3%A9n%C3%A9rale/Les_m%C3%A9taux)
- [2] <http://www.universalis.fr/encyclopedie/composes-intermetalliques/>
- [3] <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/971/1/Etude-du-premier-principe-de-la-phasede-Laves-de-l-alliage-CaLi2-xMgx.pdf>
- [4] The Laves Phase Structures. nrl.navy.mil. Accessed on 2009-2-26.

# *Chapitre I*

## *Le magnétisme et généralités sur les phases de Laves*

## ***1.1. Introduction :***

Les phénomènes magnétiques ont toujours attirés l'attention de l'homme, cela est dû à leur action à distance, l'intérêt pour l'étude du magnétisme et des matériaux magnétiques est croissant pour leurs applications dans les différents domaines. En effet, on les rencontre dans de nombreuses applications allant de l'industrie lourde aux technologies du quotidien.

Dans ce chapitre nous avons présentés une synthèse bibliographique assez générale dans laquelle nous exposons quelques notions de base sur les différentes catégories des matériaux magnétiques, définies par rapport à leur réponse au champ magnétique interne, ainsi leurs propriétés et leurs applications dans les différents domaines.

## ***1.2. Historique :***

Le magnétisme préoccupe les hommes depuis la nuit des temps, il existe d'ailleurs une légende des matériaux magnétiques dont leur découverte par les chinois, remonte à 2500 ans av. J.C, à cette époque on fabriquait les boussoles rudimentaires, qui guidaient les voyageurs à travers les déserts, à base de la pierre à aimant (magnétite :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [1].

Selon les témoignages historiques, les premiers effets du magnétisme datent du 6<sup>ème</sup> siècle av. J.C, c'est là où Thales de Milet constate que certains minerais de fer en provenance de magnésie (Asie Mineure) attirent le fer [1].

En application, le plus ancien texte portant sur l'aiguille aimantée, est chinois, datent du 11<sup>ème</sup> siècle, il fallait un siècle plus tard pour trouver une telle mention dans un texte européen, ce qui implique que l'occident a hérité la boussole de la Chine [1].

Les théories du magnétisme deviennent abondantes. Lucrèce (1<sup>ère</sup> siècle.av.J.C) avait prévu dans de Rerum Nature, qu'il faudrait un certain temps pour comprendre les phénomènes observés sur la pierre à aimant, cette prédiction devait se révéler d'une grande pertinence. En 1662, l'ingénieur français Pierre de Maricourt écrit le premier traité détaillé sur le magnétisme, décrivant en particulier les lois de l'attraction et de la répulsion magnétique [2].

Pierre Curie en 1895, parle d'une théorie moderne du magnétisme, en distinguant les différents types des matériaux selon leurs alimentations [3].



### ***I.3. Classification des matériaux magnétiques :***

Les matériaux magnétiques se distinguent en deux grandes familles, l'une non ordonnés et l'autre ordonnés.

Les matériaux magnétiques non ordonnés sont de magnétisme non coopératif, où l'énergie d'agitation thermique l'emporte sur l'énergie d'interaction d'échange d'où dépend l'ordre magnétique (Mécanique quantique), ce qui implique, qu'ils ne présentent pas d'aimantation spontanée macroscopique [4]. Ce sont donc les diamagnétiques et les paramagnétiques.

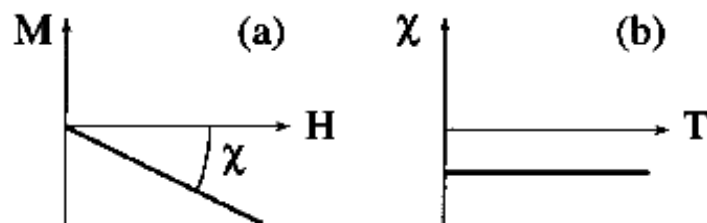
#### **I.3.1. Diamagnétisme :**

Le diamagnétisme définit en général des substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques, où tous les électrons sont appariés en doublets associant deux électrons de spin opposés occupants le même niveau d'énergie, son moment magnétique global résultant est nul, alors que ces milieux ne sont pas aimantés en l'absence d'un champ magnétique appliqué.

Le changement du mouvement orbital des électrons par un champ magnétique appliqué est l'origine de ce phénomène, où la rotation des électrons autour du noyau acquiert en chaque petite région une intensité magnétique (apparition d'une faible aimantation) proportionnelle au champ externe appliqué mais de sens opposée.

Ce type de magnétisme est caractérisé par une susceptibilité magnétique négative et extrêmement de faible amplitude en valeur absolue, pratiquement indépendante de la température et de l'intensité du champ magnétique exciteur.

Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.



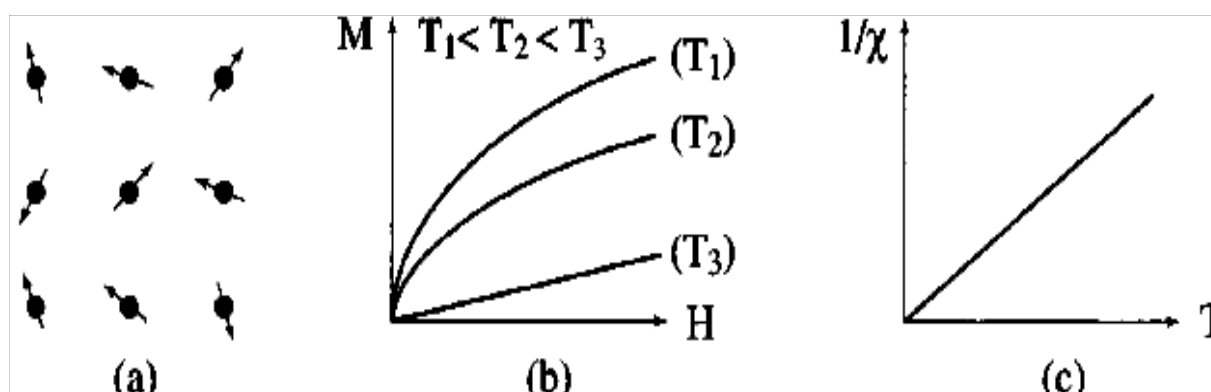
**Figure I.1 :** Les variations de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique (a), et la variation thermique de la susceptibilité magnétique (b) pour une substance diamagnétique.

En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme car son effet est très faible.

### I.3.2. Paramagnétisme :

Dans le paramagnétisme on rencontre les substances dont les atomes possèdent des moments magnétiques permanents qui ne sont pas interagissant entre eux, ainsi orientés librement dans n'importe quelle direction, dans ce paramagnétisme les électrons ne sont pas tous appariés en doublet.

Sous l'action d'un champ magnétique extérieur les moments élémentaires ont tendance à s'aligner selon la propre direction de ce dernier, ce qui provoque une augmentation d'aimantation à l'intérieur du matériau « aimantation induite », celle-ci disparaît directement lorsque le champ d'excitation est indisponible.



**Figure I.2 :** Paramagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) Variation thermique de  $1/\chi$ .

Ces matériaux magnétiques présentent une susceptibilité magnétique relativement positive et de faible amplitude comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  car l'agitation thermique réoriente constamment les moments.

L'inverse de la susceptibilité est une fonction décroissante de la température absolue et évalue selon la loi de Curie.

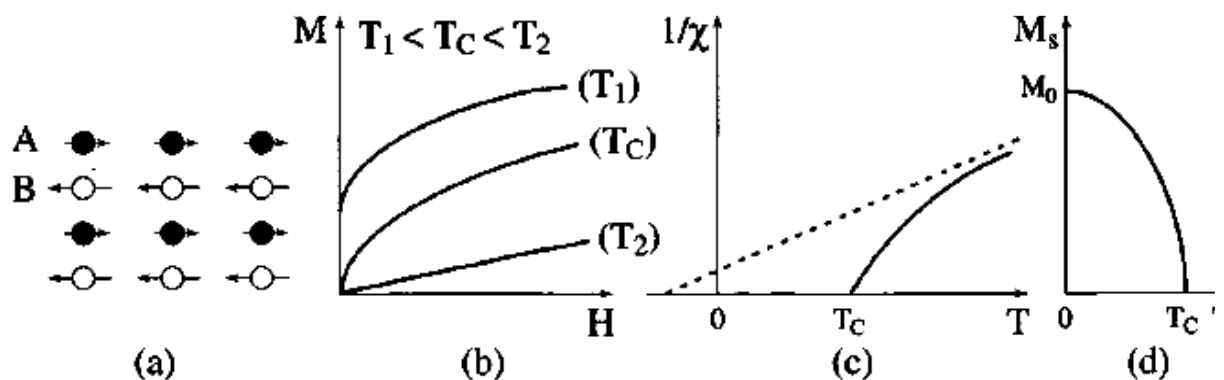
Les substances telles que l'oxygène, l'aluminium, le manganèse et le tungstène tous sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

Les matériaux magnétiques ordonnés sont de magnétisme coopératif, dont certaines substances présentent un arrangement magnétique spontané, même en l'absence d'un champ extérieur, les moments magnétiques atomiques sont arrangés d'une façon régulière en raison de l'existence d'une interaction d'origine électrostatique et de nature quantique : c'est l'interaction d'échange [4]. Cet arrangement peut être parallèle (ferromagnétisme), antiparallèle avec compensation des moments (antiferromagnétisme) ou antiparallèle sans compensation des moments (ferrimagnétisme). Cet arrangement peut ne pas être colinéaire.

### I.3.3. Ferrimagnétisme :

Différemment du type antiferromagnétique, on constate qu'il existe un déséquilibre de la substance de ces matériaux dû aux deux sous réseaux de nature distincte. Ce déséquilibre provient à un manque de compensations exactes des aimantations.

Ces matériaux présentent une polarisation spontanée, même en l'absence d'un champ extérieur appliqué, ce dernier varie en fonction de la température. Une température spécifique, dite température de Curie.



**Figure I.3 :** Le ferrimagnétisme : (a) Un réseau de spins ; (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de  $1/\chi$  ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

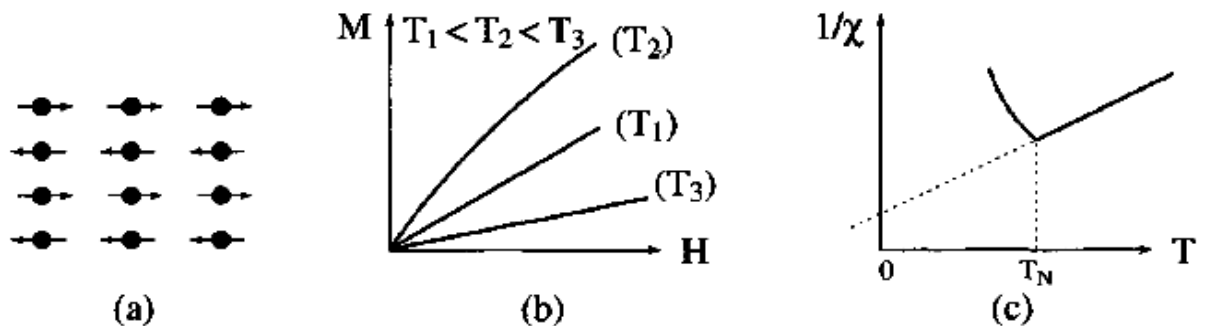
En comparaison avec la température de Curie, dans toutes les températures au-dessous de cette dernière, on a un comportement du ferromagnétique, par contre toutes celles au-dessus, les moments magnétiques sont redistribués aléatoirement, ce qui réduit

l'aimantation, dans ce cas on découvre un comportement paramagnétique.

### I.3.4. Antiferromagnétisme :

Les atomes concernant ce type de matériaux possèdent des moments magnétiques atomiques, égaux, et se disposent suivant un mode antiparallèle, cette structure conduit à la séparation de la substance en deux sous réseaux d'aimantation identiques, mais orientés vers deux directions distinctes, en absence d'un champ extérieur appliqué, l'aimantation est totalement nulle. L'arrangement antiparallèle des moments individuels est le résultat de couplage antiferromagnétique, celui-ci s'oppose à l'effet du champ appliqué qui a tendance à rendre les moments parallèles.

L'antiferromagnétique se distingue par une variation de susceptibilité magnétique qui est très faible et positive en fonction de la température, les arrangements se dégradent lors d'une augmentation de température.

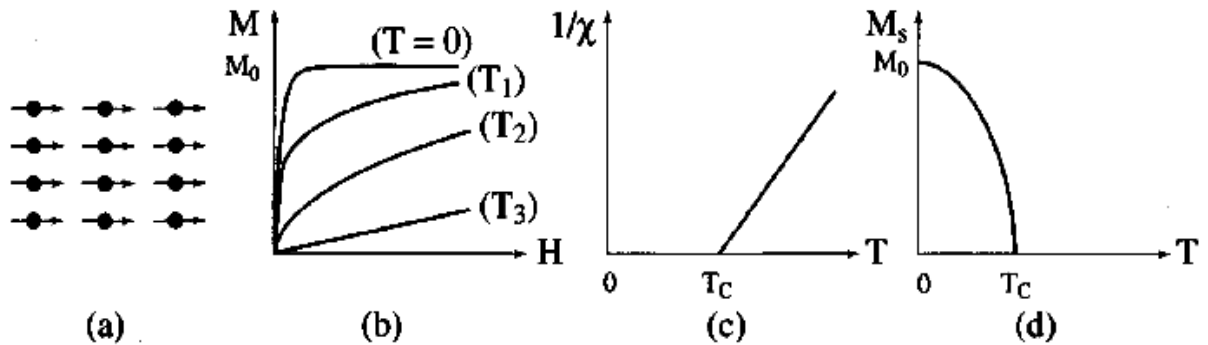


**Figure I.4 :** Antiferromagnétisme : (a) Un réseau de spins, (b) Variation de l'aimantation sous champ appliqué ; (c) Variation thermique de  $1/\chi$ .

La diminution de l'effet de force d'alignement rend plus sensible à l'action d'un champ extérieur, jusqu'à une température appelée température de Néel à laquelle le couplage antiferromagnétique est perturbé.

### I.3.5. Ferromagnétisme :

Le ferromagnétisme est le modèle de magnétisme provenant de l'alignement des moments magnétiques permanent en mode parallèle, l'alignement de ces derniers peut être considéré comme la conséquence de force de rappel entre les atomes voisins exerçant une interaction mutuelle, l'énergie associée à ce phénomène est l'énergie d'échange.

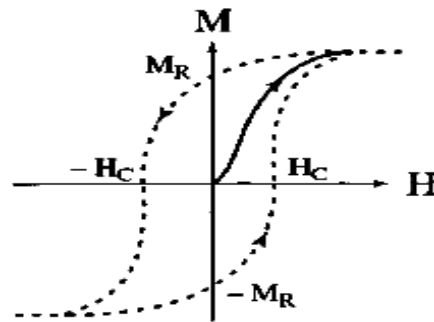


**Figure I.5 :** Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins ; (b) Variation sous l'effet du champ de l'aimantation ( $T_1 < T_c < T_2 < T_3$ ) ; (c) Variation thermique de  $1/\chi$  ; (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.

Cette polarisation s'effectue en général sous l'action d'un champ extérieur, une subdivision d'un échantillon de taille macroscopique en plusieurs de petits volumes de différentes orientations et énergétiquement plus favorable car cela permet de maintenir le champ magnétique à l'intérieur du matériau, connue sous le nom domaine de Weiss séparés par des parois (Bloch), la magnétisation d'un matériau ferromagnétique entraîne une modification de la répartition de tous les moments magnétiques dans une même direction qui en résulte une variation de l'aimantation dite courbe de première aimantation, ceci dans le cas où l'aimantation tend à se saturer, la situation correspond à un état d'énergie élevé. En absence d'un champ magnétique les moments magnétiques s'arrangent spontanément dans différentes directions de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon soit nul, donc un matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : son moment magnétique peut être nul, et le matériau sera donc désaimanté.

La variation de l'aimantation n'est plus réversible lorsqu'on applique la variation du champ entre deux valeurs extrêmes  $\pm H_0$ , donc un cycle d'hystérésis est décrit, ce

dernier est la base de plusieurs applications technologiques.



**Figure I.6 :** Courbe d'aimantation d'un matériau non aimanté dite courbe de première aimantation (trait plein). Cycle d'hystérésis (traits discontinus).

L'agitation thermique influe sur les matériaux ferromagnétiques pendant que l'augmentation de la température peut être perturbé l'alignement, alors que cela réduit l'aimantation, au-dessus de la température de Curie l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir les moments magnétiques alignés entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique.

Dans cette catégorie essentielle pour l'électronique, la susceptibilité est élevée, positive et variable avec l'excitation magnétique.

#### **I.4 Matériaux magnétiques et la spintronique :**

Ces dernières années, la spintronique est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, pour cette raison nous avons décidé dans notre thèse de présenter l'étude de matériaux magnétique en raison de l'importance de la spintronique dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques.

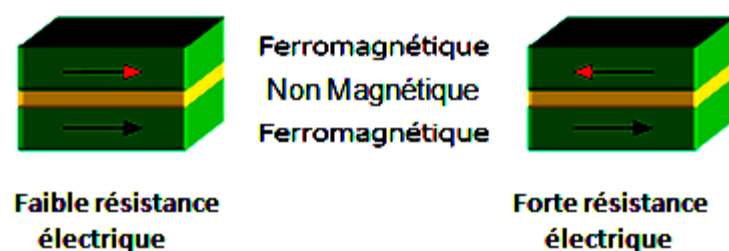
La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. En 1975 Jullière fait les travaux fondateurs de la spintronique concernant la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magnetoresistance) [5], l'injection de courant polarisé en spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observé par Johnson et Silsbee en 1985 [6], et la Magnétorésistance Géante (GMR pour Céant Magnetoresistance) découvert par Fert. Et al. En 1988 [7], et en 1989 par Grunber et al. [8].

Sachant que dans les matériaux ferromagnétiques comme le **Fe** ou le **Co**, les bandes **d**, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que densité

d'états électroniques et différentes pour les spins up et pour les spins down (spin majoritaire et spin minoritaires). Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de (GMR pour Géante Magnétorésistance) et (TMR pour Tunneling Magnétorésistance).

#### I.4.1. La magnétorésistance GMR :

La magnétorésistance géante a été mise en évidence expérimentalement en 1988 dans des empilements de couches de fer et de chrome [9,10]. Il se manifeste par une variation de la résistivité électrique du système en fonction des orientations des différentes aimantations de chaque couche, de multicouches métalliques. Les couches ferromagnétiques sont séparées par des couches conductrices non magnétiques comme le Fe et le Cr [11,12], l'une de ces deux couches ferromagnétiques doit être capable de s'orienter facilement avec un champ appliqué d'intensité faible, cette dernière est appelée douce, tandis que la deuxième couche ferromagnétique doit garder une aimantation indépendante de la première couche [10-12].



**Figure I.7 :** les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique

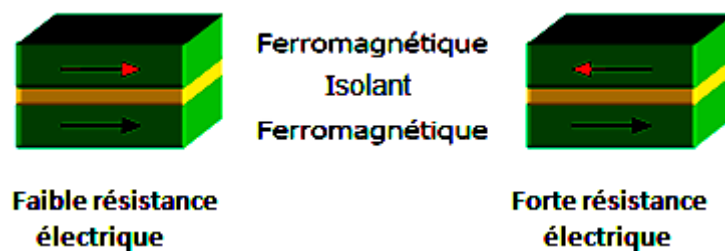
En effet, deux configurations possibles concernant ce type d'empilement, dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle où la direction de l'aimantation est identique dans les deux couches magnétiques, les électrons de spin majoritaire traversent la structure facilement sans subir d'évènement de diffusion, cela impliquant

un état de basse résistance, tandis que les électrons de spin minoritaire sont plus fortement diffusés dans la configuration antiparallèle, les électrons sont tous diffusés et donc la résistance de la structure est plus élevée [12].

#### I.4.2. La magnéto-résistance TMR :

Un autre phénomène a été décrit pour la première fois par l'observation du Jullière en 1975, dans une jonction de type métal/isolant/métal en Fe/Ge/Co [13], ce dernier observe un signal de magnéto-résistance tunnel de 14 % à basse température, et pour de très faibles tensions appliquées où les deux électrodes sont de nature ferromagnétique [13,14]. Pour rendre compte de ce phénomène, Jullière a développé un modèle basé sur deux hypothèses en s'inspirant du travail de ses prédécesseurs, dans première qu'il y a une conservation du spin des électrons pendant le transport tunnel. Tandis que la deuxième, explique que la conductance dépend, pour chaque configuration magnétique, directement de la densité d'états électroniques des électrodes et le courant tunnel dans chaque canal est proportionnel au produit des densités d'état au niveau de Fermi dans les deux électrodes pour la direction de spin correspondante [15].

Une jonction tunnel magnétique est une hétérostructure formée d'une fine couche isolante de quelques nanomètres d'épaisseur, typiquement du MgO ou de l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prise en sandwich entre deux couches métalliques magnétiques et considérée comme une barrière qui autorise le transport électronique par effet tunnel [15].



**Figure I.8 :** les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique



Les couches ferromagnétiques peuvent avoir leurs aimantations, soit dans une configuration parallèle où il existe une forte densité d'états dans les deux électrodes pour les électrons d'un des deux canaux alors que la résistance est faible, soit dans une configuration antiparallèle où le courant tunnel est limité par la densité d'états la plus basse donc la résistance est élevée [14,15]. Plus quantitativement, on peut écrire le courant total comme la somme des courants des deux directions de spin.

### **I.4.3 Les applications :**

La découverte du phénomène de GMR et TMR étaient la première étape de l'établissement d'une toute nouvelle discipline de l'électronique, alors que cette révolution concernant la spintronique caractérisée par l'exploitation d'une propriété supplémentaire de l'électron, son spin, et non pas seulement sa charge électrique.

La GMR considéré comme une percée technologique réside dans la sensibilité de la détection qui permis de diminuer la taille des inscriptions et d'augmenter la densité de stockage d'information sur des disques durs qui possèdent des têtes de lecture magnétiques extrêmement sensibles et fonctionnés sur le principe de la magnétorésistance géante [16].

Cette forte augmentation de la densité de stockage d'information a permis aussi de fabriquer des disques aussi très petits et d'étendre ainsi l'utilisation de disques durs aux appareils de photographie numérique et à certains téléphones portables [17].

L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, et qui sont rapidement trouvé des applications dans le stockage magnétique. Les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) et SRAM (Static Random Access Memory) à base de semi-conducteurs ont un caractère « volatile » où l'information stockée meurt dès que l'on éteint l'ordinateur [16,17]. Les systèmes MRAM (Magnetic Random Access Memory) ont pour avantage d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, la vitesse d'écriture et de lecture élevées, durée de vie quasi-illimitée et coût de production relativement faible et devrait regrouper les avantages des autres types des mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM). La non-volatilité permet également de supprimer les délais, souvent longs, nécessaires à la mise en route des ordinateurs [16].

## **I.5 Présentation des phases de Laves :**

La combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques ou semi-métalliques donne naissance à des composés bien définis appelés intermétalliques. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires : phases de Hume Rothery (la structure de certains alliages dépend du nombre d'électrons par atome des composants), phases de Laves, et composés semi-métalliques (composés d'un métal avec un élément des sous-groupes B, ou présence des atomes interstitiels H, B, C, N, O en solution d'insertion dans un métal).

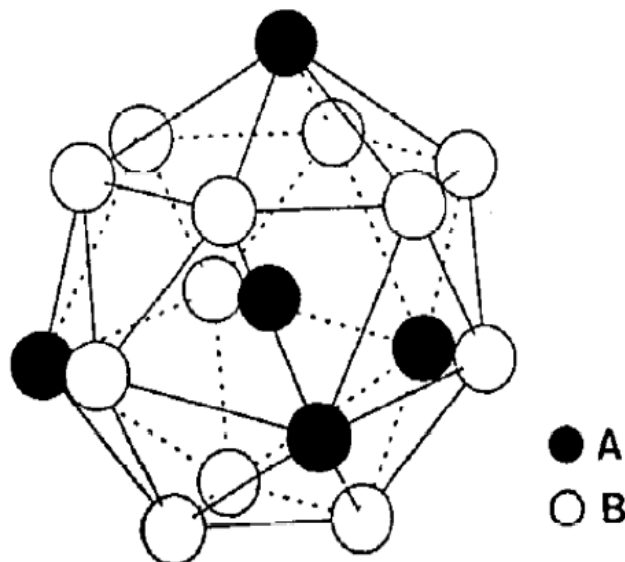
Ces composés présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) modifient de façon notable les propriétés de cette matrice. De nombreux alliages sont durcis par précipitation : précipitation des carbures (aciers spéciaux), des composés intermétalliques (alliages légers, aciers à hautes performances). Les eutectiques contrôlés possèdent de remarquables propriétés mécaniques : ce sont des composés intermétalliques sous forme de longues baguettes ou de grandes lamelles, régulièrement disposées parallèlement à une même direction, dans une matrice plus ductile (principe du renforcement par fibres). Les composés à grande maille ont souvent une très grande dureté, accompagnée d'une fragilité très marquée [18].

Les intermétalliques polaires de type phases Laves quant à eux présente une dureté, la différence d'électronégativité entre les éléments leurs confèrent une bonne rigidité intrinsèque, et l'arrangement atomique compacte est à l'origine une ductilité appréciable.

Ces composés intermétalliques ont été découverts par James Friauf en 1927 [19]. Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30 [20]. 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 stoechiométriques 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 [21]. Ils existent trois structures type:  $MgCu_2$  (C15),  $MgZn_2$  (C14) ou  $MgNi_2$  (C36) [22-25]. Ces structures sont caractérisées par des polyèdres de coordination identiques pour l'atome A appelés polyèdres de FRIAUF.



**Figure I-9:** Environnement de l'atome A dans les phases de Laves [26]

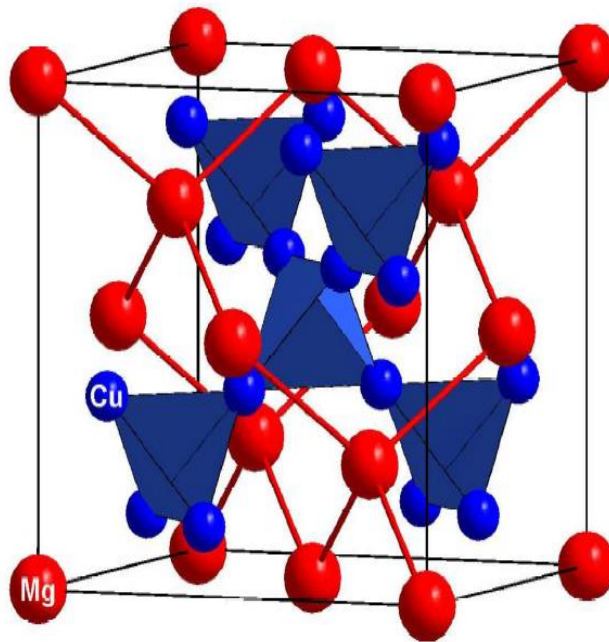
Les trois structures peuvent être décrites comme un empilement de ces polyèdres ou empilement de couches identiques et décalées selon abcabc pour la structure  $MgCu_2$  (C15) abab pour la structure  $MgZn_2$  (C14) et abacabac pour la structure  $MgNi_2$  (C36) [27]. Ces plans sont parallèles aux plans (111) de la structure cubique (C15) et parallèles aux plans (001) 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.

## I.6 Caractéristiques cristallographiques :

### I.6.1 Structure type $MgCu_2$ (C15) :

La structure type C15 est cubique à face centrées C.F.C. Il y a 8 motifs  $AB_2$  par maille. Les atomes A occupent les sommets et les centres des faces de la maille formant ainsi un réseau de type diamant. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres, joints entre eux par les sommets (Figure I.9).



**FigureI-10:** Structure type  $MgCu_2$  [28]

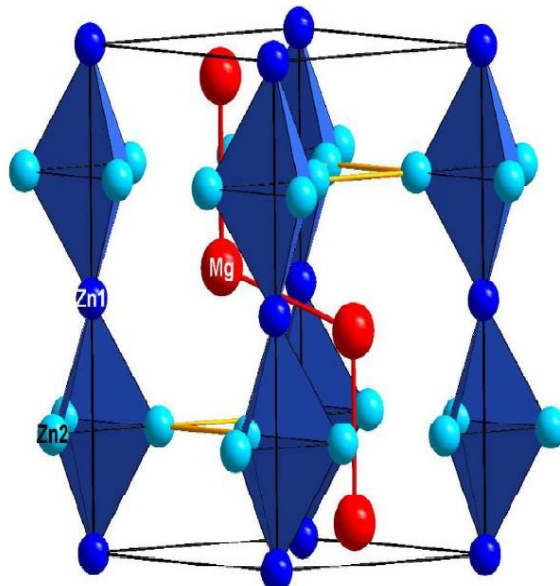
Les positions atomiques sont données dans le tableau [I.1] en description centrosymétrique (l'origine est placée au centre de symétrie c'est-à-dire décalée de  $1/8, 1/8, 1/8$  par rapport à la figure I.8). Pour chaque atome sont données la position du site dans la notation de wickoff, les coordonnées atomiques et le taux d'occupation ramené à une unité pour une occupation complète du site.

Structure type : MgCu <sub>2</sub> (C15)				
Paramètre de la maille : a=b=c= 6,990 Å				
Groupe d'espace : F d -3 m				
Atome	Site	X	Y	Z
A	8a	1/8	1/8	1/8
B	16d	1/2	1/2	1/2

**Tableau I.1:** Données cristallographiques de la structure type MgCu<sub>2</sub>

### I.6.2 Structure type MgZn<sub>2</sub> (C14) :

La structure type C14 forme un réseau hexagonal possédant 4 motifs par maille. Les atomes B s'arrangent en tétraèdres. Ces derniers sont alternativement joints par les bases et par les sommets (Figure I.11). Les positions atomiques idéales correspondant à cette structure sont consignées dans le tableau [I.2].



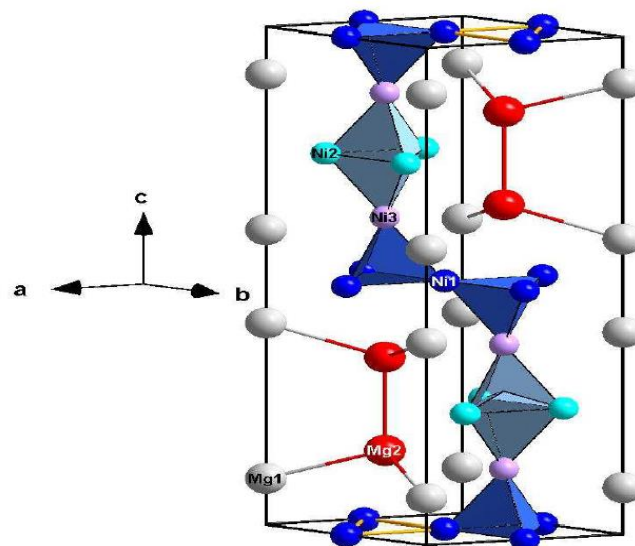
**Figure I.11:** Structure type MgZn<sub>2</sub> [29]

Structure type : MgZn <sub>2</sub> (C14)				
Paramètre de la maille : a=b= 5,2 Å, c= 8,6 Å				
Groupe d'espace : P6 <sub>3</sub> /mmc				
Atome	Site	X	Y	Z
A1	4f	1/3	2/3	1/16
B1	2a	0	0	0
B2	6h	-1/6	2/3	¼

**Tableau I.2:** Données cristallographiques de la structure type MgZn<sub>2</sub>

### I.6.3 Structure type MgNi<sub>2</sub> (C36) :

Cette structure est une combinaison des deux précédentes. Le réseau est hexagonal avec une maille doublée selon l'axe c par rapport à la structure C14. On retrouve les chaînes des tétraèdres qui existent dans la structure C14 mais ces chaînes ne sont pas infinies et sont décalées les unes par rapport aux autres, (voir Figure I.12)



**Figure I-12:** Structure type MgNi<sub>2</sub> (C36) [29]

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

**Tableau I.3:** Données cristallographiques de la structure type MgNi<sub>2</sub>

## I.7 Stabilité des phases de Laves :

L'apparition et la stabilité des phases de Laves sont affectées par quelques facteurs géométriques et électroniques tels que : la taille des atomes A et B, leur différence d'électronégativité et la concentration des électrons de valence [30].

### I.7.1 Le facteur géométrique (taille atomique) :

Pour des raisons géométriques, l'empilement le plus compact des sphères rigides est obtenu pour un rapport idéal des deux rayons atomiques  $R_A/R_B = 1.225$  ( $R_A$  pour l'atome A et  $R_B$  pour l'atome B) [31]. Pour les phases de Laves, ce rapport varie entre 1.05 et 1.70. Ce qui leur confère une compacité importante allant jusqu'à 0.72 [32]. Pour

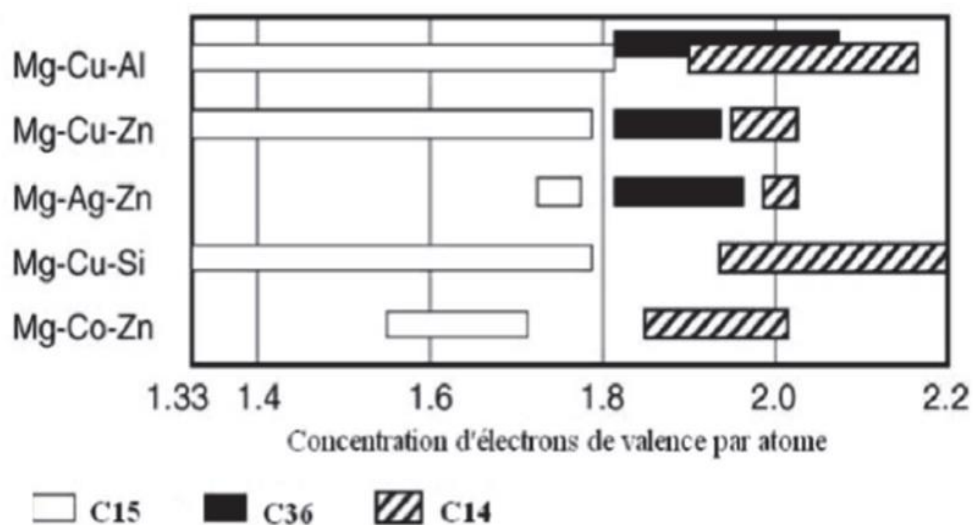
étudier l'influence de ce facteur sur la stabilité des phases de Laves, Zhu et al [33] ont tracé la variation de l'énergie de formation d'un grand nombre de phases en fonction de ce rapport. Les résultats ont montré une stabilité maximale des phases ayant la valeur idéale et l'instabilité relative des autres phases a été expliquée par la contraction ou la dilatation des deux atomes A et B pour se ramener au rapport idéal des rayons atomiques.

### I.7.2 La différence d'électronégativité :

La contraction qui résulte de l'attraction entre les atomes A et B est proportionnelle au carré de la différence d'électronégativité entre ces atomes [32]. L'importance de ce facteur apparaît quand le facteur géométrique est favorable, en effet, il explique l'instabilité structurale de quelques phases de Laves malgré leur rapport des rayons atomiques idéal, et de l'autre côté, la possibilité de formation des phases de Laves avec un large rapport atomique.

### I.7.3 La concentration des électrons de valence :

La concentration électronique joue un rôle important sur le choix entre les trois structures possibles. En effet, une étude faite par Laves et Witte [34], sur des composés ternaires à base de Mg, a fait apparaître des basculements d'une structure à l'autre en fonction de la concentration électronique. Les phases substituées par l'aluminium, le cuivre, l'argent, le silicium et le cobalt présentent en fonction du taux de substitution et donc du nombre d'électrons de valence une alternance entre la C15, C14 et C36 (fig.I.11).



**Figure I.13 :** Transition des phases de Laves en fonction de la concentration d'électrons de valence par atome dans un alliage à base de Mg.



Ces transitions de phases ont été attribuées à la taille de la zone de Brillouin correspondante à chaque structure, ce qui fait que l'ajout d'électrons excédentaires provoque la perturbation des hybridations et donc des liaisons atomiques, ce qui induit un changement de structure. Bien que différentes méthodes de calculs ont été appliquées avec succès pour la prédiction de la structure la plus stable parmi les trois structures de Laves, ces calculs se sont limités à la composition stoechiométrique et à la température  $T = 0^\circ\text{K}$ . Cette prédiction devient plus difficile lorsqu'on veut tenir compte de la température, de la composition ou des effets des différentes phases pouvant coexister.

Plus de 1400 intermétalliques de composition  $\text{AB}_2$  adoptent une de ces trois structures rendant ainsi les phases de Laves la famille la plus abondante des composés intermétalliques binaires [35]. Il est important de signaler que la structure C36 est minoritaire par rapport aux structures C14 et C15. Des exemples sur des composés intermétalliques selon ces trois types de structures sont donnés dans le tableau [I.4].

<b>C15 du type <math>\text{MgCu}_2</math></b>	<b>C14 du type <math>\text{MgZn}_2</math></b>	<b>C36 du type <math>\text{MgNi}_2</math></b>
$\text{MAl}_2$ (M = Ca, Ln <sup>a</sup> , Ac <sup>b</sup> )	$\text{CaK}_2, \text{CsNa}_2$	$\text{CdCu}_2$
$\text{MBi}_2$ (M = K, Rb, Cs)	$\text{CaLi}_2, \text{HfAl}_2$	$\text{TaCo}_2$
$\text{CaM}_2$ (M = Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)	$\text{MCr}_2$ (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)	$\text{MCr}_2$ (M = Ti, Zr, Hf)
$\text{BaM}_2$ (M = Rh, Pd, Pt)	$\text{MFe}_2$ (M = Sc, Ti, Nb, Ta, Mo,	$\text{MFe}_2$ (M = Sc, Zr, Hf)
$\text{MCr}_2$ (M = Hf, Nb)	W)	$\text{HfM}_2$ (M = Mo, Mn, Zn)
$\text{MFe}_2$ (M = Ln, Y, Zr, U)	$\text{TaCo}_2$	$\text{MZn}_2$ (M = Nb, Ta)
$\text{MCO}_2$ (M = Ln, Ac, Sc, Y, Ti, Zr, Ta, Nb)	$\text{MMn}_2$ (M = Ln, Sc, Y, Ti, Zr, Hf)	
$\text{YMn}_2, \text{ScRe}_2, \text{ScNi}_2, \text{ZrV}_2,$	$\text{MRe}_2$ (M = Ln, Sc, Y, Zr, Hf)	
$\text{ZrMo}_2, \text{ZrV}_2, \text{ZrMo}_2, \text{ErSi}_2$	$\text{MRu}_2$ (M = Sc, Y, Zr)	
	$\text{TiZn}_2, \text{TnZn}_2$	

**Tableau I.4 :** Exemple des composés des phases binaires de Laves cristallisant dans les structures C14, C15 et C36. Ln<sup>a</sup>= Lanthanide et Ac<sup>b</sup>= Actanide.

## **I.8 Applications :**

Le champ d'investigation le plus courant actuellement est l'application de ces phases pour le stockage de l'hydrogène [36,37]. 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 [38]. 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 [39]. 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.

### **Bibliographies :**

- [1] Ph. Robert, « *Matériaux de l'électrotechnique* », Traité d'électricité, Pt Polytechniques Romandes, Troisième édition, (1989).
- [2] P. Brissonneau, « *Magnétisme et matériaux magnétiques pour l'Electrotechniq* Edition Hermès, Paris, France, (1997).
- [3] E.D.F. Direction des Etudes et recherches, « *Matériaux Magnétiques l'Electroniques* », E.D.F, France, (1994).
- [4] N. Boukherroub, « *Effet des conditions de broyage sur les propriétés structurale magnétiques des nanomatériaux FeAl élaborés par mécanosynthèse* », Unive M'hamed Bougara- Boumerdes, Thèse (2015).
- [5] M. julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 54 :225-1975.
- [6] M. johnson and R. H. Silsbee. Interfacial charge-spin coupling: injection detection of spin magnetization in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 55 : 1790-1793, Oct 19
- [7] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F . Petroff, P. Etienne Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001) Fe/(00 Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61 : 2472-2475, Nov 1988.
- [8] G. Binasch, P . Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresist in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. B*, 39 :4828-4830, Mar 1989.
- [9] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472-2475 (1988).
- [10] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39, 4828-4 (1989).
- [11] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit and D. M *Phys. Rev. B* 43, 1297-1300 (1991).
- [12] A. Barthélémy, A. Fert, F. Petroff, « *Giant Magnetoresistance in Mag Multilayers* », *Handbook of Magnetic Materials*, Vol, 12, p.1, Elsevier, (1999).
- [13] J.S. Moodera, L.R. Kinder, T.M Wong, R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3 (1995).
- [14] J.M. De Teresa, A.Barthélémy, A.Fert, J.P. Contour, F. Montaigne, P.Seneor, *Sci* **286**, 507, (1999).
- [15] M. Jullière, *Phys. Lett.* 54A, 225-226 (1975)
- [16] A. Schuhl et D. Lacour, *C. R. Physique* 6, 945-955 (2005)
- [17] **G. Prinz**, *Science*, **282**, 1660, 1998 ; *J. Mag. Mag. Mat.* **200**, 57, (1999).
- [18] Alain LE DOUARON, « *INTERMÉTALLIQUES COMPOSÉS* », *Encyclop*

- [19] (a) J. B. Friauf, J. Am. Chem. Soc. **49** (1927) 3107; (b) J. B. Friauf, Phys. Rev. **29** (1927) 34.
- [20] F. Laves et H. Witte, Metallwirt. **14** (1935) 645.
- [21] R.P. Elliot, W. Rostocker, Transactions of American Society for Metal **50** (1958) 617.
- [22] F. Laves, K. Lohberg, Nachr.Gottinger Akad. Wiss.,Math. Phys. Kl. IV Neue Folge **16** (1932) 59.
- [23] F. Laves, H. Witte, Metallwirt **14** (1935) 645.
- [24] J.B. Friauf, Journal of the American Chemical Society **49** (1927) 3107.
- [25] J.B. Friauf, Physical. Review **29** (1927) 34.
- [26] J.M. Joubert, Thèse de doctorat, Université de Paris Sud (1995).
- [27] D.G. Westlake, J. Less-Common Met **90** (1983) 251.
- [28] A.E. Dwight,Trans. ASM **53** (1961) 479.
- [29] J.L.C. Daams, P. Villars, J. H. N. Van Vucht, Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases, ASM International (1991).
- [30] A.E. Dwight,Trans. ASM **53** (1961) 479.
- [31] A.E.Dwight, Trans. ASM, **53**,479 (1961).
- [32] C. T. Liu, J. O. Stiegler, *Science New serie*, **226** (4675), 636 (1984).
- [33] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Intermetallics* **12**, 713 (2004).
- [34] J. H. Zhu, L. M. Pike, C. T. Liu, P. K. Liaw, *Acta mater*, **47** (7), 2003 (1999).
- [35] (a) *Theory of Alloy Pases*, American Society of Metallurgists, Cleveland (1956) ;
- [36] K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li et J. Koch, J. Alloy. Comp. **469**(2009) 406.
- [37] X. Liu, K. Asano, N. Terashita et E. Akiba, Int. J. Hydrogen Energ. **34** (2009) 1472.
- [38] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podloucky, P. Rogl et M. Marsman, Phys. Rev. **B72** (2005) 054440.
- [39] S. Milenkovic et M. Palm, *Intermetallics* **16** (2008) 1212.

# *Chapitre II*

## *Méthode de calcul*

## II.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

### II.1.1. Introduction :

Dans la branche de la matière condensée, les modèles servants au traitement des problèmes atomiques, moléculaires et des solides sont développés de manière à permettre un calcul avec un nombre réduit (limité) d'atomes non-équivalents tout en intégrant le plus grand nombre possible d'interactions, un compromis pas toujours évident à satisfaire, du fait de sa complète dépendance en la nature des problèmes traités. Les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calculs sont en général réparties en trois (03) grandes catégories : i/ Une première catégorie constituée par les méthodes de premier-principe (*LMTO* et *LAPW*) développées par *Andersen* (1975)[1],[2] et celle du pseudo potentiel (*PP*) de *Phillips-Kleinman* (1959)[3],[4],[5], des méthodes démarrant du zéro et ne nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique...). ii/ La catégorie des méthodes empiriques recourant à ce type de paramètres d'ajustement pour l'adaptation de leurs résultats avec ceux de l'expérimental, la méthode des liaisons-fortes (*ETB*) [6],[7],[8] mettant en œuvre des orbitales construites sur la base de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (*LCAO*) est l'une des méthodes empiriques les plus usuelles pour le traitement du magnétisme des systèmes métalliques à base d'éléments de métaux de transition[9]. iii/ la catégorie des méthodes semi-empiriques englobant les méthodes (*APW* et *KKR*) développées respectivement par *Slater* (1937) [10] et *Korringa-Kohn-Rostoker* (1954) [11], [12].

La résolution des problèmes quantiques constitués par les systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides) et traités dans la branche de la matière condensée est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices (mais rigoureuses) de manière à permettre une description microscopique des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes en question, à travers leurs mouvements électroniques. En fait, le traitement exact des systèmes quantiques réels est le plus souvent confronté au problème du nombre important de variables (électroniques et nucléaires) les caractérisant et rendant leur résolution exacte une tâche quasiment impossible à réaliser. L'une des techniques adoptées pour surmonter ce type de problèmes cruciaux est le recours à des approximations des

systèmes réels complexes par des systèmes voisins de moindre complexité, des corrections sont par la suite apportées aux solutions approximatives résultantes de manière à mieux les concorder avec les données expérimentales. La seule difficulté susceptible d'être soulevée est celle liée au choix approprié des approximations à mettre en œuvre ainsi qu'à celui de la base des fonctions d'essai à appliquer, des choix entièrement dépendant de la nature des problèmes à résoudre.

### II.1.2. Résolution de L'équation de Schrödinger et la fonction d'onde :

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation des particules (les électrons, les noyaux...) à l'origine de leurs propriétés. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires.

Les propriétés d'un système en mécanique quantique peuvent se déduire des fonctions d'onde  $\Omega$  de l'équation de *Schrödinger* dépendant des positions électroniques  $r = \{r_1, \dots, r_n\}$  et nucléaires  $R = \{R_1, \dots, R_m\}$ . Ces fonctions d'onde sont des vecteurs normalisables d'un espace de *Hilbert*.

L'équation de *Schrödinger* indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H}/\Omega(r, R)\rangle = \varepsilon/\Omega(r, R)\rangle \quad (\text{II.1})$$

La résolution d'une équation de *Schrödinger* écrite avec un Hamiltonien qui contient à la fois les degrés de libertés « ioniques » et « électronique » :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy}-\text{noy}} \quad (\text{II.2})$$

Où  $T_{\text{noy}}$  et  $T_e$  sont les opérateurs d'énergie cinétique associés aux noyaux et aux électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles.

Les opérateurs des énergies potentielles électron-noyau, noyau-noyau et électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées.

L'une des solutions préconisée est le recours à des approximations appropriées et simplificatrices. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [13].

### II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $T_{\text{noy}} = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $V_{\text{noy-noy}}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

À ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de *Schrödinger* d'un système à (N électrons + M noyaux), à la résolution de l'équation pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur  $V_{\text{ext}} \propto V_{\text{noy-noy}}$ ).

L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type monoélectronique ( $T_e$  et  $V_{\text{noy-e}}$ ) et biélectronique ( $V_{e-e}$ ) :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e\text{-noy}} + \hat{V}_{e\text{-e}} \quad (\text{II.3})$$

Soit :

$$\hat{H} = \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^M \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (\text{II.4})$$

Il est à noter que les deux représentations (N électrons en interaction) + (M noyaux et N électrons en interaction) dans le potentiel extérieur (dû aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel.



#### II.1.4. Approximation de Hartree (électrons libres) :

L'approximation de *Hartree* [14] consiste à chercher les fonctions propres à partir de forme approchée :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, où les particules sont considérées comme indépendantes ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin donc, la répulsion inter-électronique de l'Hamiltonien est omise. La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au principe de *Pauli* qui exige le changement de signe quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique, et représentée sous la forme suivante :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{II.6})$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

#### II.1.5. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de *Hartree-Fock* [15] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du principe d'exclusion de *Pauli* pour la résolution de l'équation de *Schrödinger*. Dans cette approximation *Fock* a exprimé la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi$  comme un déterminant de *Slater* construit à partir de N fonctions d'ondes monoélectronique.

L'énergie électronique moyenne  $E_e$  est obtenue par une minimisation de l'Hamiltonien électronique en appliquant le principe variationnel :

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* \cdot H \cdot \psi}{\int \psi^* \cdot \psi} dt \quad (\text{II.7})$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales, et la meilleure fonction d'onde est recherchée en se basant sur cette procédure. Avec cette idée, *Hartree* et *Fock* ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connue comme les équations de *Hartree-Fock*, qu'ils peuvent être vus comme les équations de *Schrödinger* pour un électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT).

### **II.1.6. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) :**

Alors que les méthodes *Hartree-Fock* conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\Psi$ ), les méthodes DFT considère l'énergie comme étant une fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ). Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de *Schrödinger* en ne faisant intervenir que l'observable  $\rho$  définie dans l'espace physique  $R^3$ , au lieu de le faire dans l'espace de configuration à  $3N$  variables, dans lequel est définie la fonction d'onde (*Hartree-Fock*). Toutefois cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique ( $\rho$ ).

### **II.1.6.1. Premier théorème de Hohenberg-Koh :**

Le premier théorème de *Hohenberg* et *Khon* [16] a démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique ( $\mathbf{r}$ ) au lieu de sa fonction d'onde. Elle s'écrit sous la forme :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.8})$$

Rappelons que pour un système électronique décrit par l'Hamiltonien  $H$  (I.8), l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées par la minimisation de la fonctionnelle  $E[\Psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  fixe complètement l'Hamiltonien  $H$ . Ceci signifie que si nous connaissons le nombre d'électrons  $N$  du système ainsi que le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , alors nous pouvons déterminer de façon unique l'Hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental.

Alors, ce théorème consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond à un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Puisque  $\rho$  fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système ( $N, V_{\text{ext}}$ ).

### **II.1.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn :**

Nous venons d'établir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, le second théorème de *Hohenberg* et *Kohn* montre que la densité qui varie à l'état fondamental est la densité qui minimise  $F[\rho(\mathbf{r})]$ .

➤ Par conséquent, si cette fonctionnelle universelle est connue, alors il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie fondamentale et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ne donne aucune indication de la forme de  $F[\rho(\mathbf{r})]$ .

➤ En résumé :

- Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.
- L'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie.

### II.1.6.3. L'Approximation de la Densité Locale (LDA) :

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

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

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

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.9})$$

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

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

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)])}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.10})$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et l'approximation de la densité locale doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (*LSDA : Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.11})$$

➤ L'approximation de la densité locale suppose que la fonctionnelle est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes : Où :  $\text{Exc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et  $[\rho(r)]$  est l'énergie de corrélation.

#### **II.1.6.4. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :**

C'est une amélioration de l'approximation de la densité locale dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient  $|\nabla(\rho)|$ .

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

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.12})$$

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

L'utilisation des fonctions de type GGA [17,18] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la

DFT par les chimistes dans les années 90. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de *Perdew et al* (1991) [19] et *Perdew et al* (1996) [20] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [21] et *Perdew* [22].

### **II.1.6.5. Equations de Kohn-Sham pour une particule :**

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales *Kohn-sham* ; on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basée sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter le schéma comme un arbre des possibilités de traitement DFT, tous issus de la même base. Dans cette mémoire, les calculs ont été principalement effectués selon la méthode d'orbital *Muffin-Tin* linéaire (LMTO), il existe d'autres méthodes comme l'onde sphérique augmentée (ASW) ou la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW), qui ont été également employées pour l'étude de matériaux durs basés sur le carbone. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement fiables quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et forte compacité.

L'utilisation explicite d'une base peut être évitée en construisant les orbitales *Kohn-Sham* en effectuant une résolution numérique sur des grilles des équations différentielle. Cependant, il est important de noter que presque toutes les approches qui ont été proposées pour les solides (y compris les méthodes pseudo-potentiels et LAPW) se basent sur une méthode d'expansion d'une base d'orbitales *Kohn-Sham* sont de la forme :

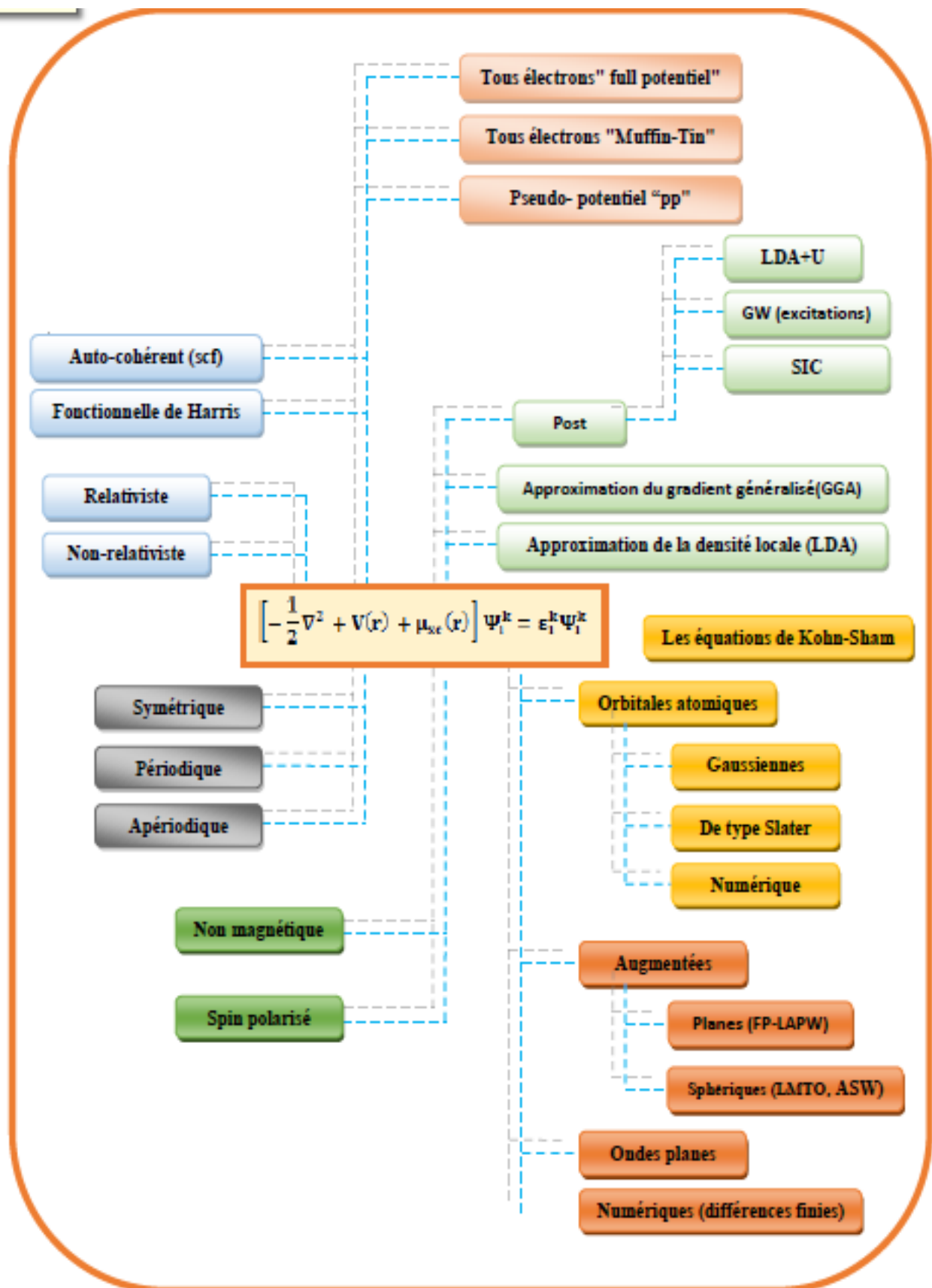
$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (\text{II.13})$$

Où :  $\Phi_j(r)$  sont les fonctions de base

$C_{ij}$  sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients  $C_{ij}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Sa résolution pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs. Cette résolution

se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la (**Figure II.1**).



**Figure II.1** : représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT



### **II.1.7. Succès de la DFT :**

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible cout, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-*Hartree-Fock*. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-*Hartree-Fock* ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT est aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs de la DFT donnent de bons résultats sur les systèmes très divers (métallique, ionique, ...etc.) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaire, les fréquences de vibration, les potentiel d'ionisation,...etc.). Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate

## **II- 2 La méthode de calcul FP-LMTO**

### **II-2.1. Introduction :**

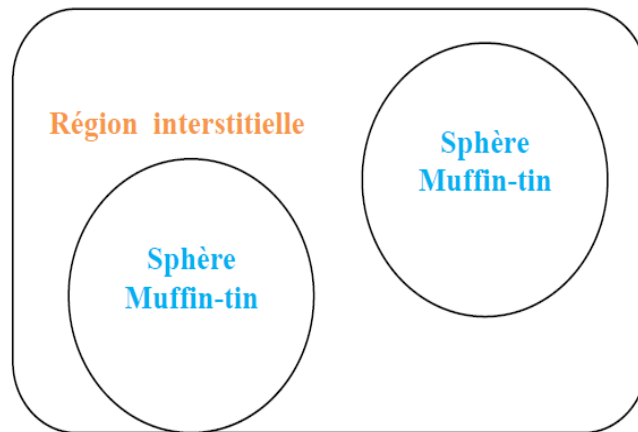
La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points:

- 1- L'utilisation des fonctions de base d'atome centre qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 2- L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base a proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée.

## II-2.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) :

L'approximation Muffin-Tin consiste à découpler le cristal en deux régions :

- Des sphères appelées sphère Muffin-Tin [23], englobent chaque atome où le potentiel est supposé à symétrie sphérique.
- Des zones interstitielles (ZI) où le potentiel est lisse où variant très lentement



*Figure II.2: Potentiel Muffin-Tin*

## II.2.3. Instruction de base :

Dans le paragraphe précédent on a décrit l'approximation Muffin-tin qui suppose que l'espace cristallin est divisé en sphère d'atomes centrés et la région constante c'est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.14})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.15})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes de principe variationnel :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.16})$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{II.17})$$

Et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} (\langle \chi_{L'k'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle) A_{Lk\tau}^{k\lambda} \quad (\text{II.18})$$

#### II-2.4. Sphères muffin-tin :

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de BLOCH de ces ondes partielles :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}^k(r - R - \tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) \quad (\text{II.19})$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.20})$$

Pour que les constantes de la structure  $S_{L'\tau'L\tau}^k(k)$  se stabilisent et la valeur de  $\gamma_{\tau} = (1/Sr(2l+1))$ .

On obtient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.21})$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = H_{Lk\tau}^H(r_{\tau})\delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k'\tau'}(r_{\tau'})\gamma_{l'\tau'}S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.22})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lkr}^H(r_{\tau}) = a_{l_{k\tau}}^H\phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{l_{k\tau}}^H\phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (\text{II.23})$$

$$\Phi_{Lkr}^H(r_{\tau}) = a_{l_{k\tau}}^J\phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) + b_{l_{k\tau}}^J\phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_v) \quad (\text{II.24})$$

Où

$$a_{l_{k\tau}}^H = +W\{\phi_{Lk\tau}H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II.25})$$

$$b_{l_{k\tau}}^H = -W\{\phi_{Lk\tau}H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II.26})$$

$$a_{l_{k\tau}}^J = +W\{\phi_{Lk\tau}H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II.27})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W\{\phi_{Lk\tau}H_{Lk\tau}\} \quad (\text{II.28})$$

Avec  $W_{f,g} = S^2(fg - fg)$  et les coefficients  $a_{lk\tau}$  et  $b_{lk\tau}$  fournissent un lissage similaire

avec  $\phi_{\tau lk}$  Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S\tau} \phi_{\nu lk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W\{\phi_{\nu lk\tau}\phi_{\nu lk\tau}\} = 1 \quad (\text{II.29})$$

$$\int_0^{S\tau} \phi_{\nu lk\tau}(r) \phi_{\nu lk\tau}(r) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II.30})$$

## II-2.5 La contribution d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \rho_{L=0\tau(r_\tau)Y_{00}} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_\tau) i^L Y_L(\hat{r}) = \rho_\tau^{sph}(r_\tau) + \delta\rho_\tau(r_\tau) \quad (\text{II.31})$$

Alors ;

$$V^{xc}[\rho_\tau(r_\tau)] = V^{xc}[\rho_\tau^{sph}] + \frac{dV^{xc}}{d\rho} \Big|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_\tau(r_\tau)]^2 \quad (\text{II.32})$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.33})$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.34})$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{dp}$$

$$\eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2p} \quad (\text{II.35})$$

$$\gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho}$$

### II-2.6. Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II-36) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\Psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{K\lambda} \Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{LK\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} \Phi_{LK\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II.36})$$

Et dans la région interstitielle la fonction d'onde a la forme suivante :

$$\Psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{LK} A_{LK\tau}^{K\lambda} H_{LK\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{LK\tau}^{K\lambda} \gamma_{L\tau} J_{LK\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II.37})$$

Où  $A_{LK\tau}^{k\lambda}$  sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO  $S_{LK\tau}^{k\lambda}$  et sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est-à-dire :

$$S_{LK\lambda}^{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{L'k'} S_{L\tau L'\tau'}^K(k) A_{Lk\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.38})$$

### II-2.7. Calcul de la densité de charge :

La densité de charge comprend deux composants, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_{\tau}) i^{L''} Y_{L''}(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.39})$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin  $T^{\tau(i)}_{LkLk'}$ , en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'l'lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'l'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.40})$$

Puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{l'm'k'l'lk}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m' m_1}^{l*}(\gamma) \tilde{T}_{l' m_1 k l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.41})$$

### II-2.8. Harmoniques sphériques :

L'harmonique sphérique  $Y$  est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.42})$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère  $S$

$$\int Y_{m'l'}^*(r) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{n} \delta_{m'l'm} \quad (\text{II.43})$$

Et  $P_l^m$  sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que  $\alpha_{lm}$  sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad (\text{II.44})$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.45})$$



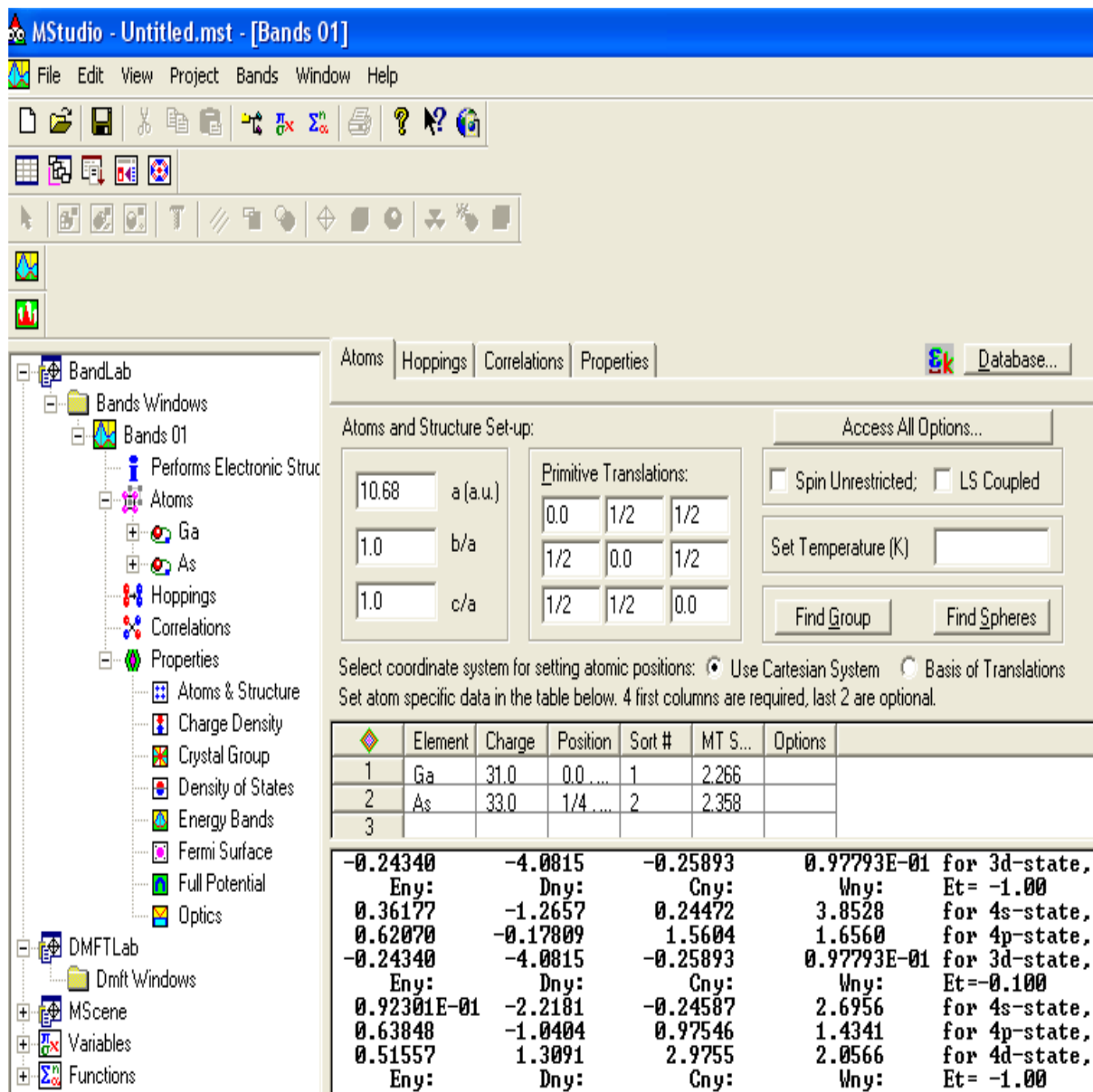
$$C_{lm'm}^{l''-m'} = C_{l''m-m'l'm}^{l''-m'} = (-1)^{m-m'} C_{l'm'l'm}^{l''m'-m} \quad (\text{II.46})$$

### II-2.9 Le code de calcul Mstudio Mindlab :

Mindlab est le premier logiciel scientifique pour les systèmes Windows qui effectue des calculs de structure électronique des solides [24]. Ce programme est créé par une collaboration de « Université de Californie, Davis », « Physical Institute, Moscow » et « Department of Physics, New Jersey Institute of Technology ».

Ce code est une implémentation de la méthode FP-LMTO pour le calcul des plusieurs propriétés ; en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Le code Mindlab utilise des différentes bibliothèques ; la bibliothèque BandLab pour effectuer des calculs de l'énergie totale et la structure de bande, une bibliothèque DMFTLab pour résoudre mode impureté et la bibliothèque MScene pour la visualisation des différentes propriétés calculées. Toutes ces bibliothèques sont liées entre eux d'une manière dynamique MStudio.



*Figure III 3 : Fenêtre de dialogue Mstudio Mindlab*

Un ensemble de propriétés qui peuvent être calculés par ce programme :

- (1) calcul du groupe d'espace.
- (2) La structure de bande électronique.
- (3) la densité d'état : Mindlab calcule et visualise densités d'états
- (4) Hoppings: pour le cas des liaisons fortes
- (5) les propriétés optiques (E1, E2, et de spectres de perte d'énergie des électrons)
- (6) visualisations 2D de la densité de charge et le Full potentiel.
- (7) visualisation 3D contour de la densité de charge, Full potentiel, les surfaces de Fermi
- (8) Visualisation de structure cristalline.
- (9) Correction des calculs par la méthode LDA + U pour les systèmes électroniques fortement corrélés.

## ***Bibliographies :***

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [2] H. Skriver in *The LMTO Method* (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [3] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959), L. Kleinman and J. C. Phillips, Phys. Rev. 116, 880 (1959).
- [4] W. E. Pickett, in *Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications* (Comp. Phys. Rep, 1988).
- [5] D. J. Singh, in *Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Klüwer Academic, Norwell, 1994).
- [6] J. Friedel, in *Transition Metals: Electronic Structure of d-Band in The Physics of Metals*, edited by J. Ziman (Cambridge university Press, 1969).
- [7] R. Haydock, in *Solid States Physics-Vol. 35*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1980).
- [8] A. P. Horshfield and A. M. Bratkovky, J. Phys: Cond. Matt. 12, R1 (2000).
- [9] F. Gautier, in *Itinerant Magnetism* (Université Louis Pasteur, Institut de Physique de Strasbourg, 1981), F. Gautier, in *Métaux et Alliages de Transition 34* (Université Louis Pasteur, Institut de Physique de Strasbourg), F. Gautier, Mat. Sci. Forum 59, 361 (1990),
- [10] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [11] J. Korringa, Physica 13, 392 (1947).
- [12] W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
- [13] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig), **84**, 457 (1927).
- [14] T. He et al. Nature (London) **411**, 54 (2001).
- [15] V. Fock, Z. Phy. Rev. **61**, 126 (1930).
- [16] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joann poulos, Rev. Mod. Phys, **64**, 4 (1992).
- [17] K. Burke, J. P. Perdew and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys, **109**, 3760 (1998).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [19] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **43**, 6671 (1992).
- [20] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [21] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [22] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academic Verlag, Berlin, **11** (1991).
- [23] *J.S Slater Wave function in a periodic potential ,phy.Rev .51:846-851.(1937) .*
- [24] *WWW.physics.ucdavis.edu/mindlab/.*

# *Chapitre III*

## *Résultats et Discussions*

### ***III.1 Introduction :***

À l'égard des développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés afin d'obtenir des bons résultats pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Et pour cela, la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux, son intérêt est de minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses où même inaccessibles au laboratoire et, elle permet aussi de modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement [1]. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FP-LMTO avec les deux approximations : LSDA et LDA+U.

Ce dernier chapitre contient les résultats et leurs interprétations lors des études approfondies faites sur les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des matériaux phase de Lave cubique de type  $MgCu_2$  tel que :  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$ .

### **III.2 Détails et techniques de calculs :**

Nos calculs sont basés sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT), utilisant la méthode des orbitales Muffin-Tin linéarisées (FP-LMTO) basés sur les ondes planes linéarisées implémentée dans le code Mstudio Mindlab.

L'approximation LSDA (Approximation de la Densité Spin Locale) a été utilisé pour décrire le potentiel d'échange et corrélation, et ceci pour des systèmes faiblement corrélés. Nous avons jugé que cette approximation n'est pas à elle seules très efficaces pour prendre en compte la structure électronique de nos matériaux avec une grande précision.

De ce fait, nous avons opté pour une autre approche, quoiqu'un peu phénoménologique, mais qui a le mérite de tenir compte de la contribution réaliste des effets d'échange et de corrélation des électrons 3d, 4d et 5d. Il s'agit d'introduire un terme supplémentaire U, terme d'Hubbard [2], à l'hamiltonien de la méthode LSDA. Ceci donne des résultats satisfaisants, comparés à d'autres résultats, nous le verrons dans ce chapitre.

### III-2.1 Calcul par l'approche LDA+U :

La méthode  $LDA+U$  présentée dans cette partie s'avère être une combinaison de l'approximation  $LDA$  et de ce type de modèle : une correction est apportée localement, uniquement sur les orbitales  $d$  dans le cas qui nous intéresse. Dans les systèmes faiblement corrélés, en utilisant l'approximation  $LSDA$ , le potentiel pris en compte est un potentiel moyen des orbitales indépendant (potentiel à un électron). Cette approximation peut être raisonnable dans de tels systèmes. Dans le modèle proposé par Hubbard [3] le cas de ce type de système est un cas extrême qui correspond à la situation où la répulsion de coulomb tend vers zéro.

En fait, la méthode  $LDA+U$  [3] a été initialement proposée pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Dans le modèle d'Anderson [4] les électrons sont traités en deux sous-systèmes, un premier sous-système qui considère que les électrons  $d$  ou  $f$  sont localisés, alors que le deuxième sous-système considère que les électrons sont délocalisés.

Dans le premier sous-système, les électrons  $d-d$  ou  $f-f$  sont décrits par un terme d'énergie  $U$  qui correspond au terme introduit par Hubbard

$$\frac{1}{2}U = \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{III.1})$$

Où  $n_i$  est probabilité d'occupation des états  $d$  ou  $f$  au lieu du terme relatif à l'approximation de  $LSDA$

$$E = UN(N - 1)/2 \quad (\text{III.2})$$

Ensuite, une nouvelle énergie fonctionnelle peut être écrite comme :

$$n_i E^{LSDA+U} = E^{LSDA} - \frac{UN(N-1)/2}{2} - \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{III.3})$$

Et les énergies des orbitales  $\varepsilon_i$  sont donnés par :

$$\varepsilon^{LSDA+U} = \frac{\partial E^{SDA+U}}{\partial n_i} = \varepsilon_i^{LSDA} + U\left(\frac{1}{2} + n\right) \quad (\text{III.4})$$

Cette nouvelle formulation divise les énergies des orbitales des électrons localisés  $n_i$  par  $U$  reproduisant ainsi la physique qualitativement correcte pour les systèmes fortement corrélés [5]. L'analyse ci-dessus est cependant, seulement un aperçu simplifié. Il est à noter qu'une formulation invariante par rotation de la fonctionnelle LSDA+U est donnée par:

$$E^{LSDA+U} = E^{LSDA} + U\left(\frac{U-J}{2}\right) \sum_{\partial} [Tr p^{\partial} - Tr(p_{\uparrow}^{\partial} p_{\downarrow}^{\partial})] \quad (\text{III.5})$$

Où  $\partial$  est le spin,  $U$  est le paramètre Hubbard  $U$  et  $J$  est paramètre d'échange  $J$ . Comme nous l'avons dit auparavant, en pratique les paramètres  $U$  et  $J$  peuvent être pris comme paramètres ajustables. Ces paramètres sont donnés pour chaque type d'électron par l'expression suivante :  
Où  $\partial$  est le spin,  $U$  est le paramètre Hubbard  $U$  et  $J$  est paramètre d'échange  $J$ . Comme nous l'avons dit auparavant, en pratique les paramètres  $U$  et  $J$  peuvent être pris comme paramètres ajustables. Ces paramètres sont donnés pour chaque type d'électron par l'expression suivante [6] :

$$U = F_0, J = \frac{(F_2 + F_4)}{14}, F_4 / F_2 \sim 0,625 \quad (\text{III.6})$$

Ensuite, nous avons testé plusieurs valeurs de  $U$  :

$U= 2\text{eV}$  et  $J=0.51\text{eV}$  pour Zr,  $U= 2\text{eV}$  et  $J= 0.35\text{eV}$  pour Hf,  $U= 2.2\text{eV}$  et  $J=0.31\text{eV}$  pour Lu,  $U=6.8\text{eV}$  et  $0.89\text{eV}$  pour Fe, [7,8].

Dans notre travail nous avons commencé par optimiser le nombre de points spéciaux «  $k$  » pour le maillage de la première zone de Brillouin (PZB) sachant que la convergence a été obtenue à partir d'une mèche de  $10 \times 10 \times 10$  pour la structure cubique C15 de type  $MgCu_2$ , Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin  $R_{MT}$  pour les composés  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$  pour les atomes Zr, Hf, Lu et Fe sont illustrées dans le tableau suivant :

Matériel/structure	$R_{MT}$ (a.u)			
	Zr	Hf	Lu	Fe
$ZrFe_2$	2.816	-	-	2.299
$HfFe_2$	-	2.880	-	2.351
$LuFe_2$	-	-	2.860	2.335

**Tableau III.1** : Les valeurs des  $R_{MT}$  pour les différents atomes Zr, Hf, Lu et Fe

### III.3 Propriétés structurales :

L'étape la plus importante dans ce calcul est la détermination des propriétés structurales afin d'avoir plus d'informations sur les propriétés des matériaux à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, magnétiques, ...).

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compression  $B$  (Bulk modulus) et sa dérivée  $B'$ . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

Rappelons que nos calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LMTO avec l'approximation LSDA, version donnée par Perdew et Wang [9] aussi avec la LSDA+U.



A fin de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tels que le paramètre du réseau, le module d'incompressibilité et sa dérivée, nous avons calculé l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau  $a$ , par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [10].

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.7})$$

Avec :

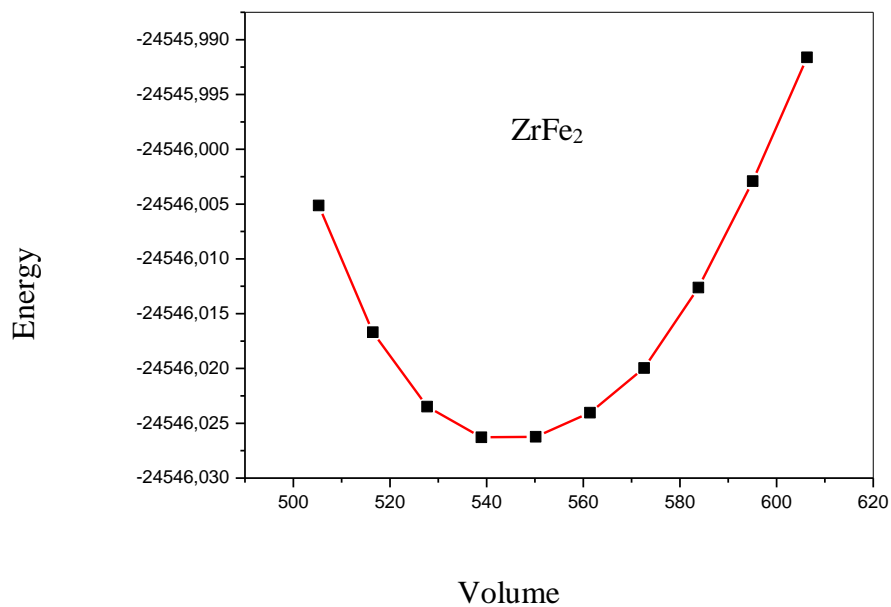
$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'}{B} P \right)^{-1/B'} \quad (\text{III.8})$$

Le module de compressibilité  $B$  est défini par :

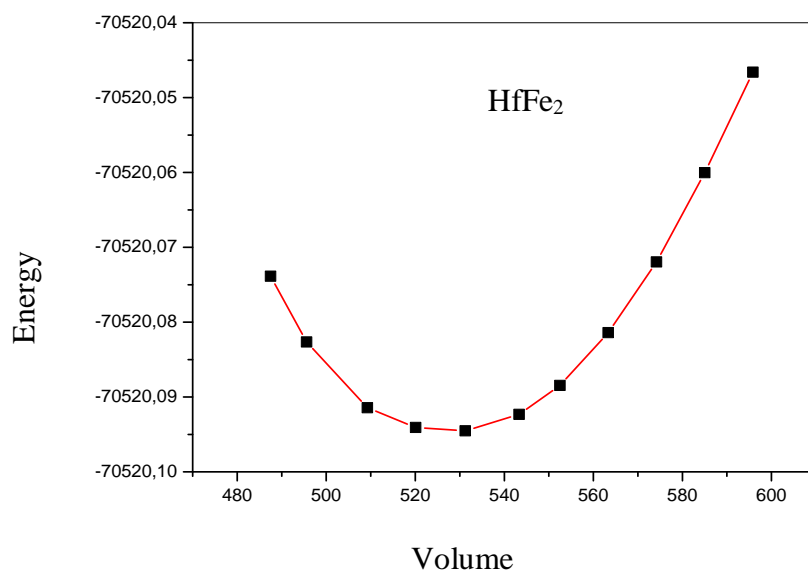
$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (\text{III.9})$$

La dérivée première du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie  $E$ .

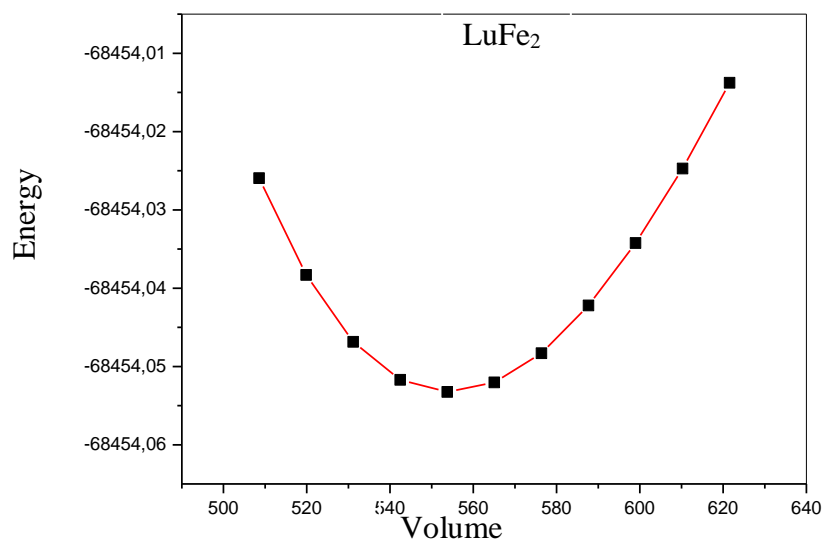
Les figures (III -1, 2, 3) nous montrent la variation de l'énergie totale de nos matériaux, en fonction du volume de la maille.



**Figure III.1:** l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé ZrFe<sub>2</sub> de type C15



**Figure III.2:** l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé HfFe<sub>2</sub> de type C15



**Figure III.3:** l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé LuFe<sub>2</sub> de type C15

Le tableau III.2 regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée pour les composés ZrFe<sub>2</sub>, HfFe<sub>2</sub> et LuFe<sub>2</sub> ainsi que les résultats expérimentaux.

**Le tableau III.2 :** L'énergie totale (eV), paramètre de maille  $a_0(\text{Å})$ , module de compressibilité  $B$  (GPa), et sa première dérivée  $B'$  des matériaux ZrFe<sub>2</sub>, HfFe<sub>2</sub> et LuFe<sub>2</sub>

Material	Reference	$a_0(\text{Å})$	$B_0$ (GPa)	$B'$
ZrFe <sub>2</sub>	Present work :			
	LSDA	6.86	184.46	4.13
	LDA+U	6.92	202.12	4.5
	Experimental :	7.06 <sup>a</sup>	-	-
	Other works:			
	(LSDA)	6.84 <sup>b</sup>	-	-
(GGA)	7.04 <sup>b</sup>	-	-	
HfFe <sub>2</sub>	Present work :			
	LSDA	6.78	189.17	3.9
	LDA+U	6.85	211.68	3.487
	Experimental :	7.02 <sup>a</sup>	-	-
	Other works:			
	(LSDA)	6.82 <sup>b</sup>	-	-
(GGA)	7.00 <sup>b</sup>	-	-	
LuFe <sub>2</sub>	Present work :			
	LSDA	6.89	178.87	5.2
	LDA+U	6.94	153.43	5.04
	Experimental :	7.217 <sup>a</sup>	-	-
	Other works:			
	(LSDA)	6.93 <sup>b</sup>	-	-
(GGA)	7.15 <sup>b</sup>	-	-	

### III.4 Propriétés élastiques :

Dans les structures idéales, le matériau est stable mais quand il est soumis à des contraintes extérieures comme la température ou la pression, il change complètement de phase. Notre rôle est de chercher la phase dans laquelle il devient stable.

L'étude des propriétés élastiques des solides est l'outil indispensable pour fournir des informations précieuses sur la stabilité structurale et les propriétés mécaniques des matériaux, selon des critères bien définis.

Le comportement élastique des matériaux est généralement décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, dite loi de Hook.

Les constantes élastiques déterminent la réponse linéaire d'un cristal élastique de symétrie arbitraire à une déformation infiniment petite [11-12]. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ).

En utilisant le modèle de Mehl, nous calculons le module ( $C_{11} - C_{12}$ ) par le tenseur de déformation orthorhombique en volume conservé :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1 - \delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.10})$$

. Où  $\delta$  est la déformation appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V \cdot \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III.11})$$

Où  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial sans déformation et  $V$  est le volume de la cellule élémentaire à l'état d'équilibre.

Pour obtenir les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , nous avons besoin d'une deuxième équation qui est donnée par le module de compressibilité pour un cristal cubique isotrope par :

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III.12})$$

Finalement, pour déterminer la troisième constante élastique  $C_{44}$ , on exerce une déformation monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivant :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4 - \delta^2)} \end{bmatrix} \xrightarrow{\text{après diagonalisation}} \vec{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4 - \delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.13})$$

En remplaçant l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (1/2) C_{44} V. \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III.14})$$

En combinant les équations (III.8) et (III.9), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , alors que la troisième constante élastique  $C_{44}$  est déduite directement de l'équation (III.11).

Les constantes élastiques  $C_{ij}$  d'un système cubique doivent satisfaire les critères de stabilité de Born suivants [13] :

$$C_{11} > 0,$$

$$C_{44} > 0,$$

$$C_{11} - C_{12} > 0,$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0.$$

Le pionnier Robert Hooke (1635–1703) est le premier qui fait des études sur le domaine des déformations élastiques où les solides ont la possibilité de revenir à leur état

préalable sans dommage résiduelle et restreinte à des déformations dues à des contraintes limitées, alors qu'au-delà de ce domaine s'étend le domaine des déformations plastiques où elle est irréversible.

La connaissance des propriétés mécaniques d'un composé permet d'estimer et d'évaluer sa stabilité mécanique et de bien cerner son utilité.

Le module de Young  $Y$  est exprimé par la relation suivante :

$$Y = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.15})$$

$B$  : module de compressibilité,  $G$  : le module de cisaillement.

Pour des cristaux cubiques, le module de cisaillement est lié aux constants élastiques selon l'approximation de Voigt- Reuss- Hill [14] par les relations suivantes :

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III.16})$$

$$\text{et } G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{(4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}))} \quad (\text{III.17})$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (\text{III.18})$$

Où  $G_V$  est le module de cisaillement de Voigt correspondant à la limite supérieure des valeurs  $G$  et  $G_R$  est le module de cisaillement de Reuss pour les cristaux cubiques correspondant aux valeurs plus faibles.

Le paramètre de Kleinman [15] est important, car il décrit la position relative des sous-réseaux de cations et d'anions sous des distorsions de contrainte conservant le volume pour des positions non fixées par symétrie. Il est donné par la relation suivante:

$$\xi = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} - 2C_{12}} \quad (\text{III.19})$$

L'anisotropie élastique d'un cristal cubique est mesurée par la variation entre les modules à travers le facteur d'anisotropie A:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.20})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.21})$$

$\nu$ : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

Le comportement ductilité ou fragilité de ces matériaux peut être prédit. Selon le critère de Pugh [16,17], si le rapport B/G est inférieur à 1.75 le matériau est fragile par contre s'il est supérieur à cette valeur le matériau est ductile.

Vu les composés  $\text{ZrFe}_2$ ,  $\text{HfFe}_2$  et  $\text{LuFe}_2$  ayant un module d'élasticité Y élevé, ce dernier subira une plus faible déformation avec module de cisaillement et un module de Young plus grand.

Du point de vu pour la ductilité et fragilité, le rapport B/G est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile/fragile, ce qui classifie notre matériau comme un matériau ductile.

Ces matériaux possèdent un module de compressibilité plus élevé, ce qui implique que les matériaux étudiés sont difficile à être brisé. On peut expliquer ce résultat par une faible distance interatomique qui entraîne une grande cohésion du cristal.



Pour un cristal isotopique  $A$  est égal à 1, mais quand il existe une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope [18], concernant nos

composés, nous remarquons que le coefficient d'anisotropie a dépassé l'unité, ce qui indique un caractère anisotropique.

Les valeurs du coefficient de Poisson et inférieure à 0.5 ( la valeur maximale de  $\nu$  ), indiquant que les composés  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$  sont parfaitement compressible.

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de cisaillement de Voigt  $G_V$ , le module de cisaillement de Reuss  $G_R$ , le facteur d'anisotropie  $A$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le module de Young  $Y$  de nos composés sont listées dans le **Tableau III.3**, le facteur d'anisotropie  $A$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le module de Young  $Y$  de nos composés sont listées dans le **Tableau III.3**, Il est à noter que ces constantes calculées pour ses composés n'ont pas fait objet de mesures expérimentales préalables, à notre connaissance.

**Tableau III.3** : Les constantes élastiques  $C_{ij}$  en (GPa), le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de cisaillement de Voigt  $G_V$ , le module de cisaillement de Reuss  $G_R$ , le facteur d'anisotropie  $A$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le module de Young  $Y$  des matériaux  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$ .

Composés		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G_V$	$G_R$	$G$	$B/G$	$\xi$	$A$	$Y$	$\nu$	
ZrFe <sub>2</sub>	Our	LSDA	248.138	152.621	56.046	184.46	52.731	.52408	52.569	3.508	0.927	1.173	.144025	0.369
	results:	LDA+U	263.594	171.383	60.639	202.12	54.825	53.849	54.336	3.719	0.976	1.315	149.602	0.376
HfFe <sub>2</sub>	Our	LSDA	253.678	156.916	58.171	189.17	54.255	53.815	54.035	3.5	0.932	1.202	147.94	0.369
	results:	LDA+U	272.420	181.31	64.373	211.68	56.845	55.244	56.044	3.77	0.998	1.413	154.49	0.378
LuFe <sub>2</sub>	Our	LSDA	235.568	150.521	51.962	178.87	48.186	47.724	47.955	3.729	0.960	1.22	132.062	0.376
	results:	LDA+U	202.824	128.733	48.714	153.43	44.046	43.263	43.654	3.514	0.954	1.31	119.617	0.370

Après avoir calculé le module de cisaillement  $G$  et le module de compressibilité  $B$ , nous pouvons facilement calculer les vitesses de l'onde sonore longitudinale et transversale du son, ils sont donnés par les équations de Navier [19] citées respectivement ci-dessous:

$$v_l = \left[ \frac{3B + 4G}{3\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ et } v_t = \left[ \frac{G}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.22})$$

Où  $\rho$  est la densité du composé obtenue à partir des constantes du réseau ( $a_0$ ) et des masses moléculaires du cristal.

$$\rho = \frac{M}{V}, M = \frac{\Sigma M_t}{N_A} \quad (\text{III.23})$$

La vitesse moyenne du son  $v_m$  est:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.24})$$

La température de Debye ( $\theta_D$ ) est estimée à partir de la vitesse moyenne du son ( $v_m$ ), en utilisant l'équation :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi v_a} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III.24})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $K_B$  est la constante de Boltzmann,  $V_a$  est le volume atomique et  $n$  est le nombre d'atomes par unité de volume. Le **tableau III.4** présente les résultats obtenus pour les matériaux ZrFe<sub>2</sub>, HfFe<sub>2</sub> et LuFe<sub>2</sub>, les valeurs de la température de Debye ( $\theta_D$ ) calculées pour tous les matériaux étudiés sont exposées dans le tableau.

**Tableau III.4 :** Densité moléculaire ( $\rho$ ), les vitesses de propagation longitudinal et transversale ( $v_l$ ,  $v_t$ ), la vitesse moyenne de son ( $v_m$ ) et la température de Debye ( $\theta_D$ ) des matériaux ZrFe<sub>2</sub>, HfFe<sub>2</sub> et LuFe<sub>2</sub>.

matériaux	$P$	$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$
ZrFe <sub>2</sub> : LDA	4.174	7809.298	.3548858	.400080	.347368
LDA+U	4.066	8217.529	3655.612	4124.97	355.033
HfFe <sub>2</sub> : LSDA	6.131	6527.318	2968.738	3346.681	294.009
LDA+U	5.945	6940.881	3070.355	3465.387	301.327
LuFe <sub>2</sub> : LSDA	5.090	6906.760	3069.432	3463.677	299.420
LDA+U	4.981	6518.322	2960.422	3337.519	286.440

### III.5 Propriétés électroniques :

L'étude des propriétés électroniques d'un matériau nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau soient, l'énergie de gap et la distribution de charges.

Pour les systèmes magnétiques, en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément, on effectue les calculs à spins polarisés en procédant à l'analyse des propriétés données par la structure de bande et la densité d'états.

#### III- 5-1. La densité d'états (DOS) :

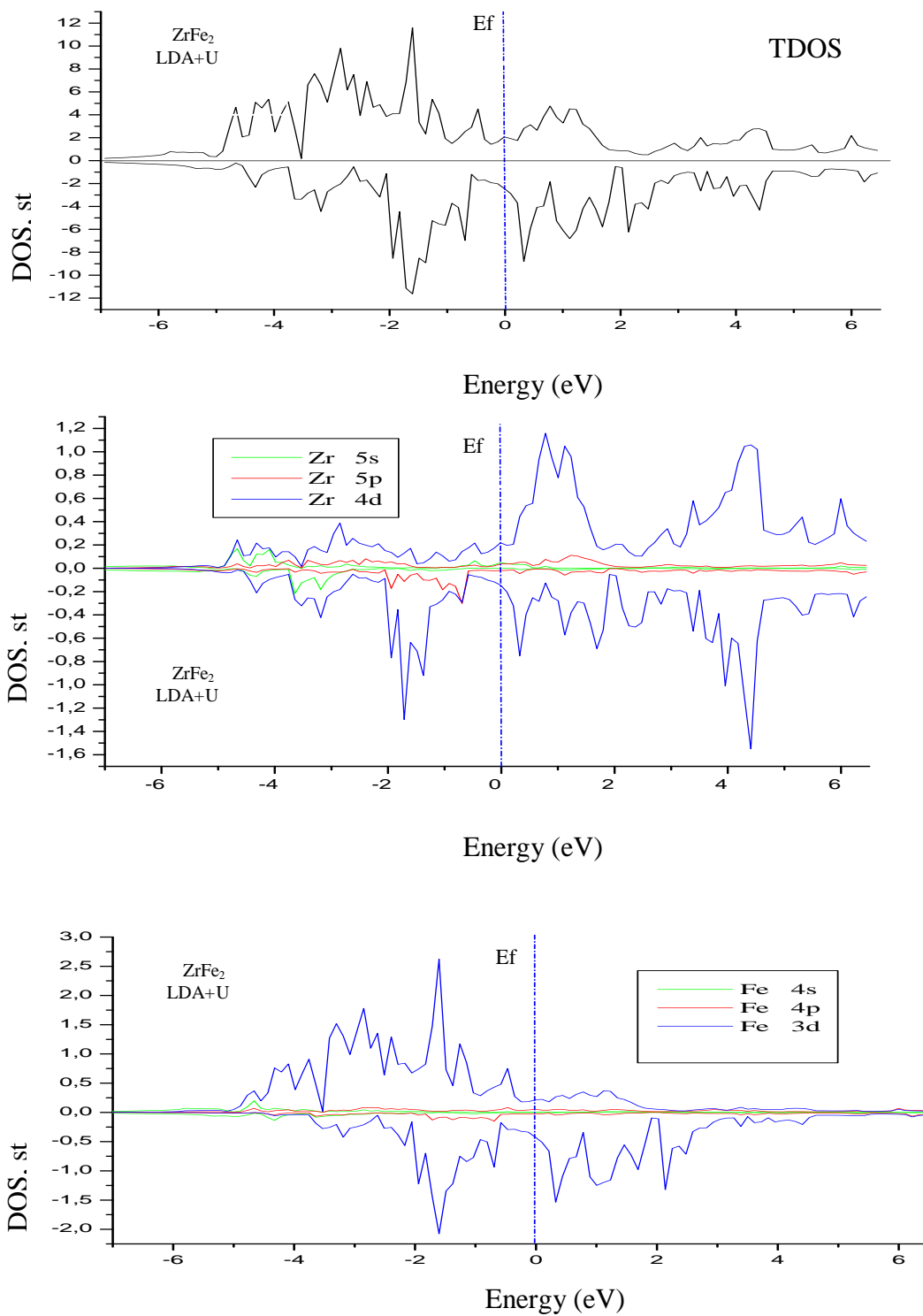
La densité d'états désigne les sites qui sont plus riches ou pauvres en électrons, elle se retrouve majoritairement sur les atomes les plus électronégatifs, la compréhension de la densité électronique permet mieux de trouver les sites électrophiles et nucléophiles dans une molécule et la plupart des propriétés de transport sont déterminées à partir de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de définir la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent le transfert de charge entre orbitales et atomes.

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (PDOS) des trois composés ZrFe<sub>2</sub>, HfFe<sub>2</sub> et LuFe<sub>2</sub> dans la structure cristalline C15 considérées sont illustrées respectivement sur les figures ci-dessous, le niveau de Fermi séparant la bande de valence BV de la bande de conduction BC est pris comme origine des énergies.

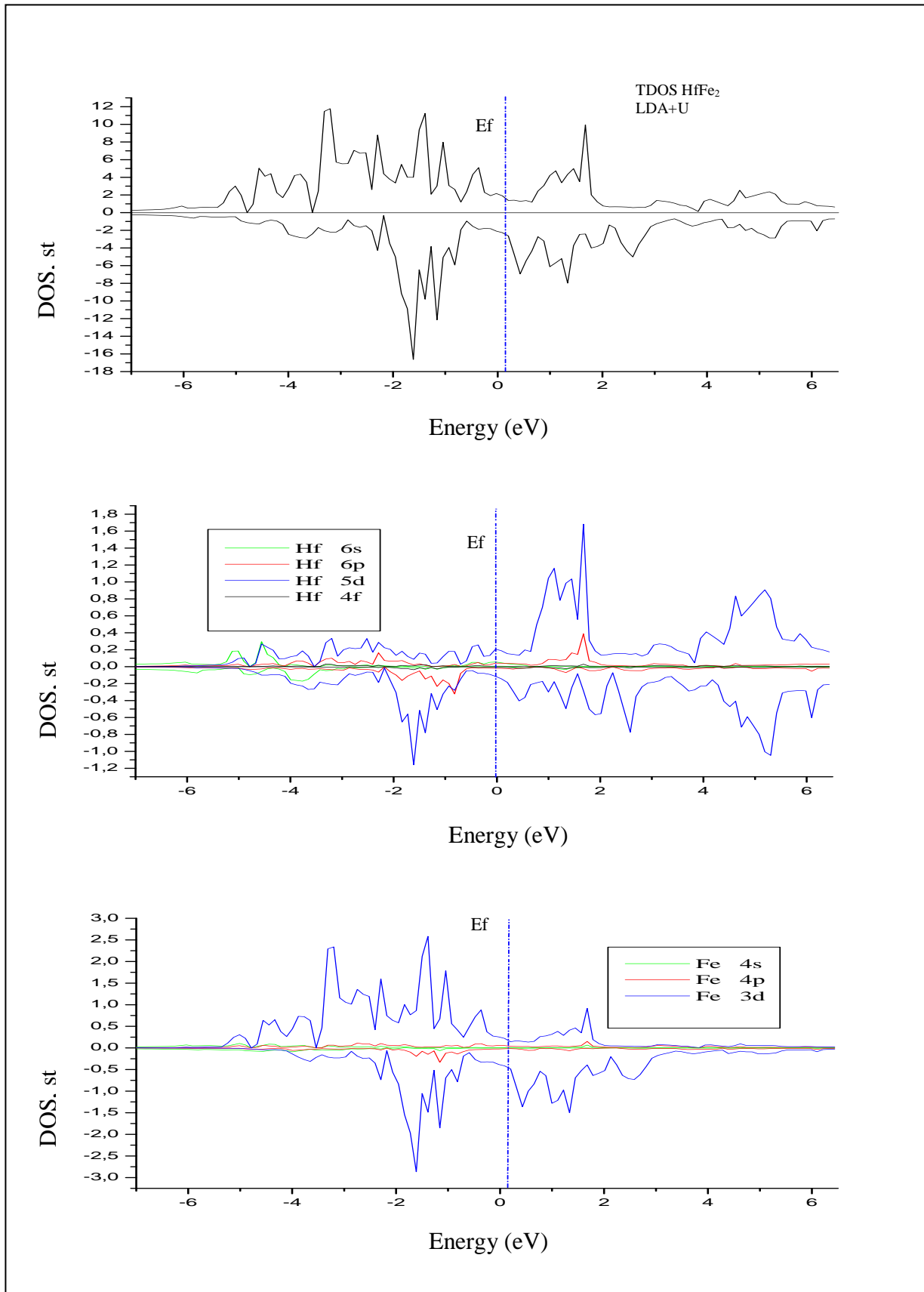
A partir des figures [III.4, 5, 6], nous constatons que les DOS du Fe jouent un rôle dominant et très important dans la densité totale du  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$ . Dans ces composés, cristallisant dans la structure C15, les électrons du Fer prennent place de -5 à 3 eV.

Les DOS de Zirconium (Zr -4d), Hafnium (Hf-4d) et Lutécium (Lu-5d) contribuent clairement au niveau de Fermi.

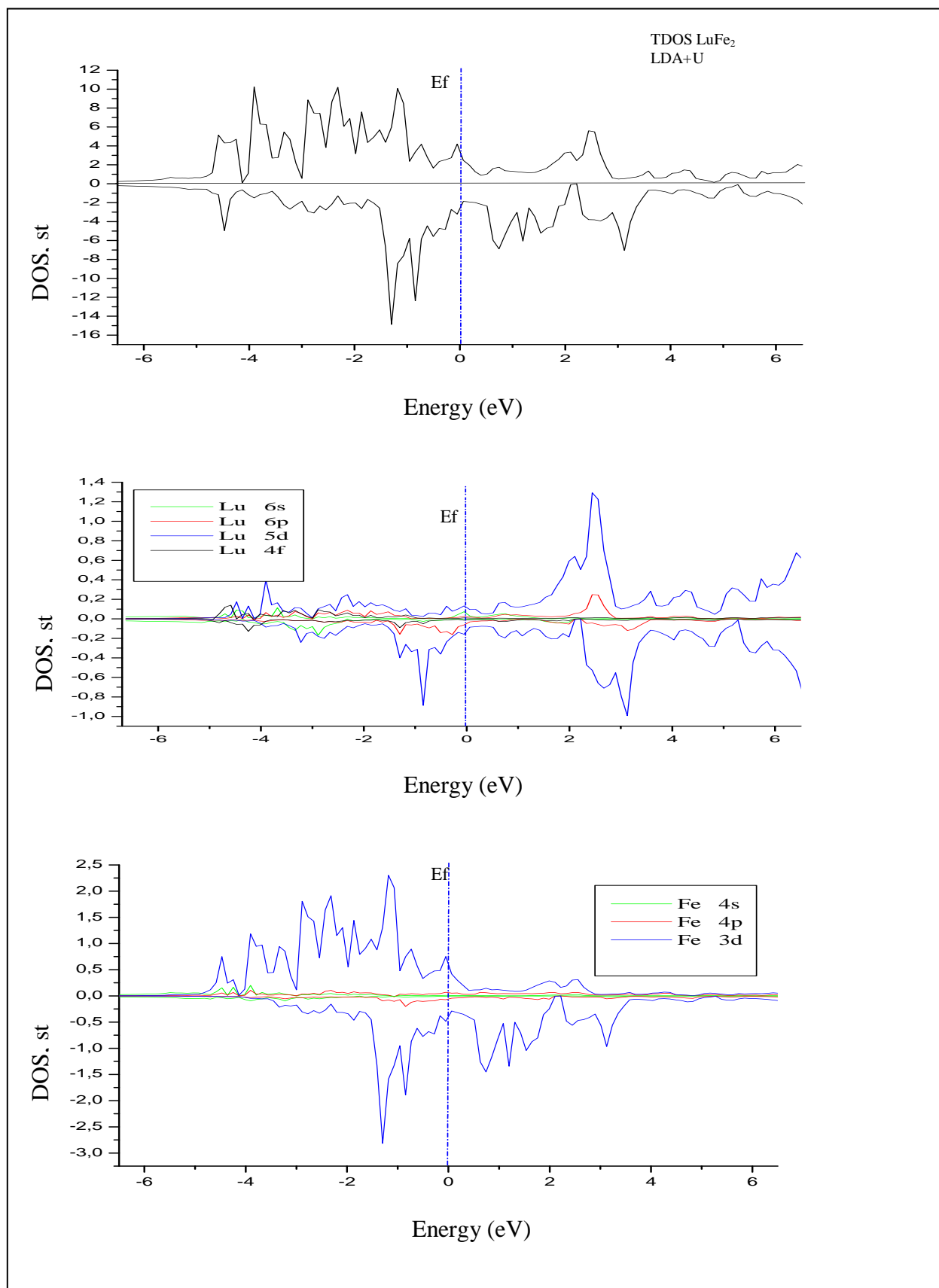
Cependant, une caractéristique importante qui peut être notée est la continuité de la densité d'états de chaque matériau, donc l'absence du gap énergétique ce qui nous informe sur le caractère métallique de ces matériaux.



**Figure III.4 :** La densité d'état totale et partielle de composé  $\text{ZrFe}_2$



**Figure III.5 :** La densité d'état totale et partielle de composé  $\text{HfFe}_2$



**Figure III.6** : La densité d'état totale et partielle de composé LuFe<sub>2</sub>

### **III. 5- 2. La structure de bande :**

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les valeurs possibles que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci de façon générale ces électrons n'ont la possibilité d'avoir que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure des bandes.

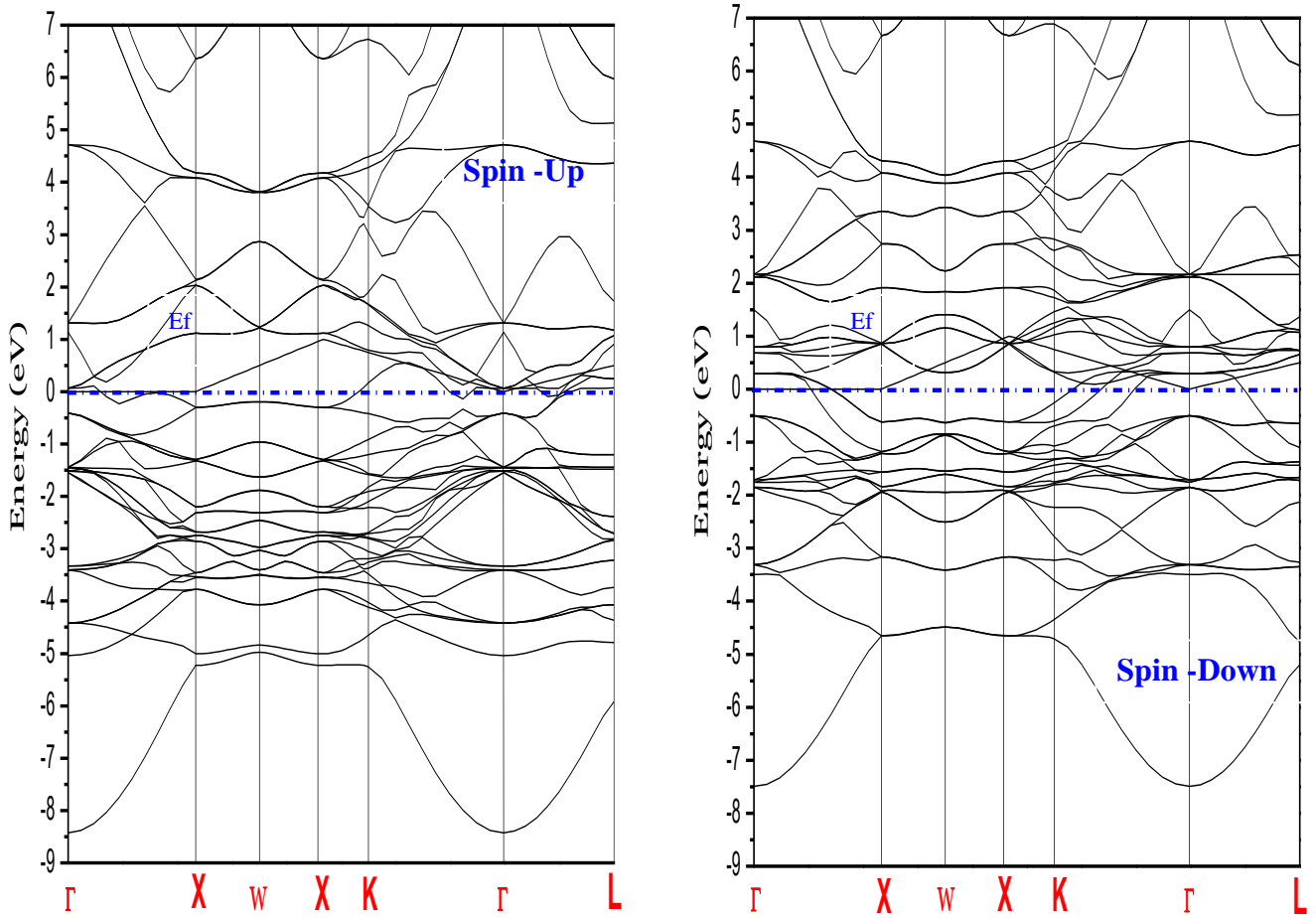
Selon la façon dont ces bandes sont réparties il est possible de comprendre et d'expliquer schématiquement les différences de comportement entre un isolant un semi-conducteur, un conducteur et un métal

Les structures de bandes des trois matériaux sont illustrées dans les figures en tenant compte du calcul spin-polarisé.

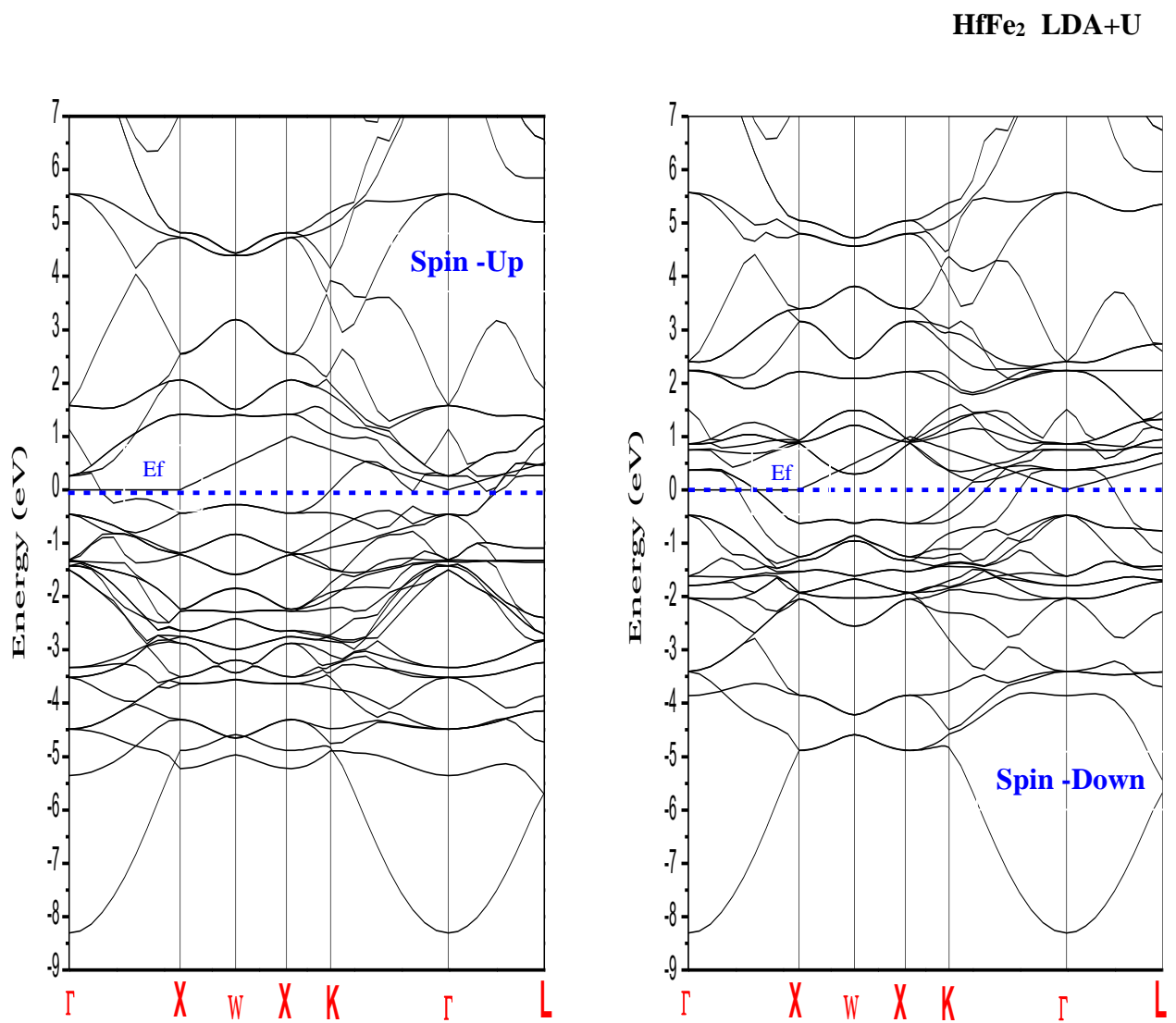
Nous observons que les structures de bandes de spins majoritaires (spin-up) et de spins minoritaires (spin-down) ont toutes deux, présentent des intersections métalliques c'est-à-dire un chevauchement entre les deux bandes au niveau de Fermi, ce qui indique un caractère métallique.



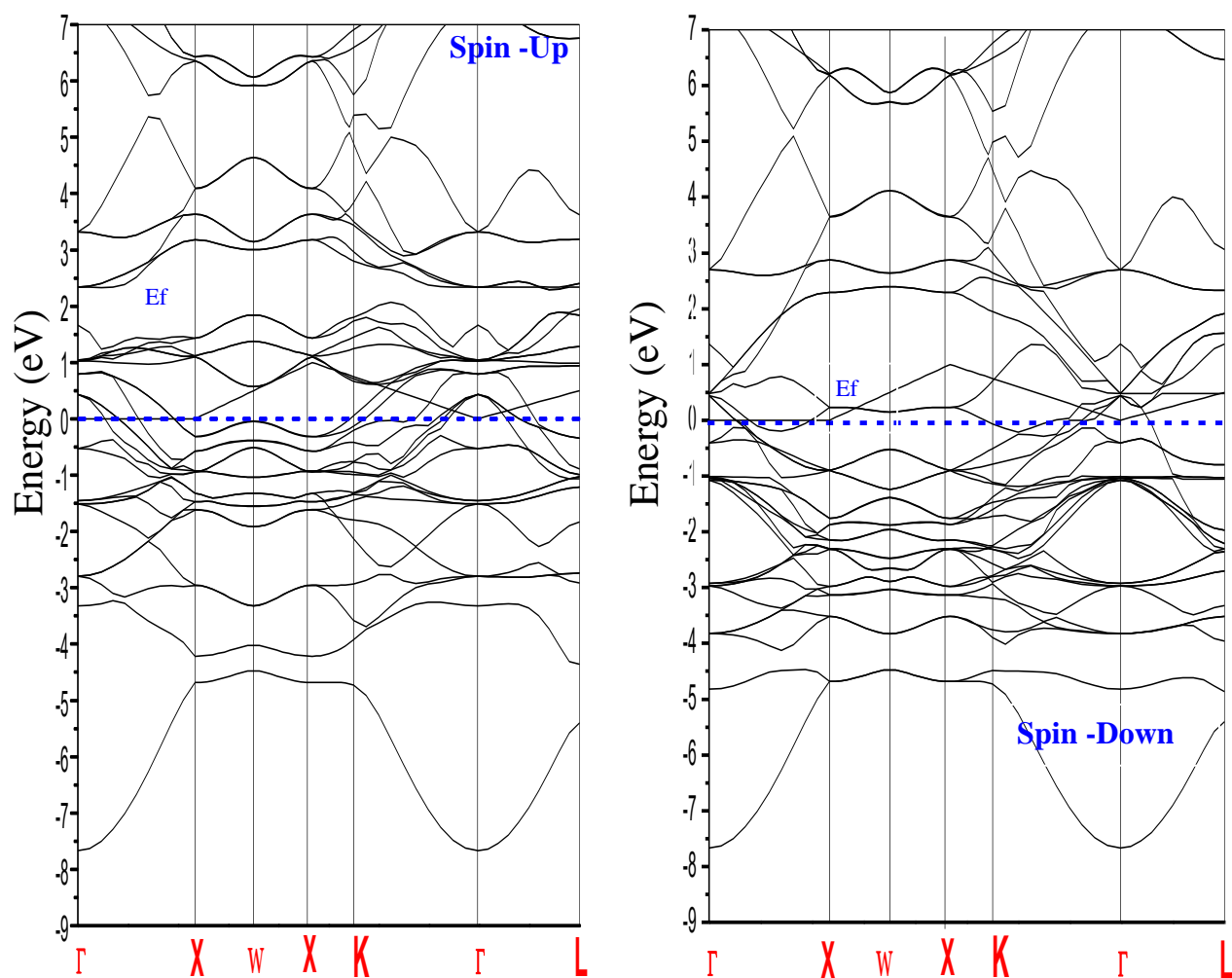
ZrFe<sub>2</sub> LDA+U



**Figure III.7:** Les bandes des structures pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de composé ZrFe<sub>2</sub>.



**Figure III.8:** Les bandes des structures pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de composé HfFe<sub>2</sub>.



**Figure III.9:** Les bandes des structures pour les spins majoritaires et les spins minoritaires de composé LuFe<sub>2</sub>.

### ***III. 6 Les propriétés magnétiques :***

Le tableau III.5 suivant regroupe les résultats et valeurs obtenues pour le moment magnétique total et local en ( $\mu_B$ ) à l'équilibre pour les composés  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$  dans la structure cristalline C15. En plus, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres :

Dans nos calculs, nous avons également constaté que chaque atome des composés  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$  présentait des moments de spin avec des alignements opposés. Le tableau III.5 résume ces calculs des moments magnétiques par formule pour les composés  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$ , et ceci en utilisant les méthodes LSDA et LDA + U.

Nous devons souligner qu'il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques pour  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$  concernant les moments magnétiques locaux, les moments magnétiques dans les régions interstitielles. Enfin, notons que les valeurs obtenues par la méthode LDA + U sont très proches des résultats expérimentaux, ce qui montre que le terme Hubbard ajouté dans LDA + U prend mieux en compte les corrélations fortes et les localisations des électrons.

**Tableau III.5** : Les résultats des moments magnétiques des matériaux ZrFe<sub>2</sub>, LuFe<sub>2</sub> et HfFe<sub>2</sub>

	$M_{\text{tot}}$ ( $\mu\text{B}$ )	$M_{\text{Zr}}$ ( $\mu\text{B}$ )	$M_{\text{Hf}}$ ( $\mu\text{B}$ )	$M_{\text{Lu}}$ ( $\mu\text{B}$ )	$M_{\text{Fe}}$ ( $\mu\text{B}$ )	$M_{\text{int}}$ ( $\mu\text{B}$ )
<b>ZrFe<sub>2</sub></b>						
Present work :						
LSDA	2.60	-0.30			1.45	-0.16
LDA+U	3.31	-0.49			1.90	-0.26
Experiment:	3.14 <sup>a</sup>	-			-	-
Other work:						
LSDA	2.38 <sup>a</sup>	-0.61 <sup>b</sup>			1.86 <sup>b</sup>	-
		-0.53 <sup>c</sup>			1.87 <sup>c</sup>	-
GGA	3.10 <sup>a</sup>	-			-	-
<hr/>						
<b>HfFe<sub>2</sub></b>						
Present work :						
LSDA	2.04		-0.24		1.14	-0.11
LDA+U	3.30		-0.40		1.85	-0.18
Experiment:	3.36 <sup>a</sup>		-		-	-
Other work:						
LSDA	2.86 <sup>a</sup>		-0.43 <sup>c</sup>		1.71 <sup>c</sup>	-
GGA	3.26 <sup>a</sup>		-		-	-
<hr/>						
<b>LuFe<sub>2</sub></b>						
Present work :						
LSDA						
LDA+U						
Experiment:	2.64			-0.22	1.43	-0.184
Other work:	3.0			-0.30	1.65	-0.280
	2.97 <sup>a</sup>			-	-	-
LSDA						
GGA	2.53 <sup>a</sup>			-0.33 <sup>c</sup>	1.64 <sup>c</sup>	-
	3.06 <sup>a</sup>			-	-	-
<hr/>						

### **Références bibliographiques :**

- [1] Z. ABOUB, « *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des systèmes (Sr, La)(Ti, Ni)O<sub>3</sub>* », Université Kasdi Merbah, Ouargla, Mémoire de Magister, (2012).
- [2] A. Munoz, K. Kunc, *phys. rev.*, B44, 10372, (1991).
- [3] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys. Condens. Matter* 9, 767 (1997).
- [4] Liechtenstein A I Anisimov VI and Zaanen J, *Phys. Rev.* B52R5467, (1995)
- [5] Dudarev S L botton G A, Savrasov S Y Hump
- [6] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky,
- [7] M. Adel F. Al Alam, « Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques », L'université Bordeaux I école Doctoral Des Sciences Chimiques, Juin (2009).
- [8] E. Şaşıoğlu, Ch. Friedrich, S. Blügel *Phys. Rev. B* 83 ( March 2011) 92
- [9] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 (1996).
- [10] Murnaghan FD. *Proc Natl Acad Sci U S A*; **30** (1947) 244.
- [11] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford Univ. Press, Oxford, USA (1985).
- [12] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon, Oxford, UK) (1954).
- [13] W.Y. Yu, N. Wang, X.B. Xiao, B.Y. Tang, L.M. Peng, W.J. Ding *Solid State Sci.*, 11 (2009), p. 1400
- [14] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B.* **59**, 1758 (1999).
- [15] L. Kleinman, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2614.
- [16] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B.* **50**, 17953 (1994).
- [17] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B.* **72**, 035105(2005).
- [18] E. Schreiber and O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, (1973) 82-125.
- [19] O. L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 909.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale :

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des matériaux phases de Laves cubique de type C15 tel que :  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$ .

Cette étude a été réalisée par la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémentée dans le code *Mstudio Mindlab*, et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation on a utilisé l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) avec la correction d'Hubbard.

Les conclusions les plus importantes sont résumées comme suit :

### 1- Propriétés structurales :

- Nos résultats concernant les propriétés structurales telles que le paramètre de maille,  $(a_0)$ , module de compressibilité ainsi que sa dérivée sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.

### 2- Propriétés élastiques :

- Les coefficients élastiques prédits par le modèle de Mehl montrent que nos matériaux sont stables dans cette phase de structure.

### 3- Propriétés électroniques :

- Pour la structure de bande et la densité d'états, nous avons utilisé, en plus de l'approche LSDA, l'approche LDA+U, Cette dernière donne une meilleure topologie de la structure de bande
- Pour la densité d'états, on a indiqué les contributions des états de chaque partie des bandes et nous avons montré la nature de la liaison de nos composés à l'aide de la densité de charge.



- Les propriétés électroniques montrent que les composés  $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$  présentent un caractère métallique pour les deux directions de spin majoritaire *up* et minoritaire *down*.

#### **4- Propriétés magnétiques :**

- L'exploitation des résultats fournis par l'étude des propriétés magnétiques établit que l'origine du magnétisme dans nos matériaux provient principalement de métal de transition Fe.
- Les résultats obtenus prouvent que nos matériaux sont des matériaux ferrimagnétique.

Cette étude du premier principe fait partie des grand efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des phases de lave cubique ( $ZrFe_2$ ,  $HfFe_2$  et  $LuFe_2$ ) sera certainement très utile pour l'interprétation des futures données expérimentales.