



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة وهران للعلوم والتكنولوجيا محمد بوضياف

# THÈSE

En vue de l'obtention du  
Diplôme de Doctorat en Sciences

Présenté par :

**ATTOU Mustapha**

## *Intitulé*

Etude des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques  
des matériaux GdX ( X=Mg, Be, Ca) par la méthode FP-LAPW

**Faculté** : *Physique*

**Département** : *Gène Physique*

**Spécialité** : *Physique*

**Option** : *Sciences des matériaux*

**Devant le Jury Composé de :**

<b>Membres de Jury</b>	<b>Grade</b>	<b>Qualité</b>	<b>Domiciliation</b>
<b>BOUTAOUS AHMED</b>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>Univ -MB Oran</i>
<b>ABIDRI BOUALEM</b>	<i>Professeur</i>	<i>Encadrant</i>	<i>Univ -Sidi-Bel-Abbès</i>
<b>HIADSI SAID</b>	<i>Professeur</i>		<i>Univ -MB Oran</i>
<b>ELCHIKH MOKHTAR</b>	<i>Professeur</i>	<i>Examineurs</i>	<i>Univ -MB Oran</i>
<b>BENKHETTOU NOUREDDINE</b>	<i>Professeur</i>		<i>Univ -Sidi-Bel-Abbès</i>
<b>RACHED JAMEL</b>	<i>Professeur</i>		<i>Univ -Sidi-Bel-Abbès</i>
<b>BOUAFIA HAMZA</b>	<i>MCA</i>	<i>Invité</i>	<i>Univ-Tiaret</i>

**Année Universitaire : 2018/2019**

# Remerciement

*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 Saïd Hiadsi, Professeur à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 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. Boualem Abidri Professeur à l'université de Djilali Liabes de sidi belAbesse. En tant que encadreur, je le remercie pour son suivi permanent, ses conseils judicieux, ses grandes qualités humaines et le soutien qu'il m'a constamment apporté en me faisant profiter de ses compétences et de son enthousiasme.*

*Mes vifs remerciements vont également à Mr. Ahmed Boutaous Professeur à l'université des Sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf pour la présidence du jury.*

*Comme, j'exprime aussi ma gratitude à Mr .Hamza Bouafia docteur à l'université de Tiaret et son équipe: B. Djebourb, B. Sahli et M.A. Timaouib pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de réaliser ce travail.*

*Mes remerciements les plus vifs à toute ma famille, particulièrement un grand merci à : mes parents, et toute la famille, qui m'ont aidé durant mes études.*

# Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction Générale

## Chapitre I

### Généralités sur les matériaux à base terre rare

I.1. Introduction.....	06
I.2. Les terres rares.....	07
I.3. Les terres rares, propriétés et applications.....	08
I.4. Propriétés particulières.....	10
I.4.1 Propriétés électroniques .....	10
I.4.2. Propriétés électrochimiques.....	11
I.4.3. Propriétés magnétiques.....	12
I.4.4. Propriétés thermiques et thermodynamiques.....	13
I.5. Structure cristalline de type RMgx ( $R=Gd$ , $X=1, 2, 3$ ).....	15
I.6. Structure cristalline de type RMgx ( $R=Tb$ , $X=1, 2, 3$ ).....	16
I.7. Diagramme de phase des terres rares-magnésium.....	17
Références .....	18

## Chapitre II

### La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction.....	21
II.2. L'équation de Schrödinger.....	22
II.2.1 Approximation de Born Oppenheimer.....	22
II.2.2. Approximation de Hartree (des électrons libres).....	23
II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	24
II.3.1. Théorème de Hohenberg-Kohn.....	26
II.3.2. L'approche de Kohn et Sham.....	26
II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	28
II.3.4. L'approximation de la densité locale (LDA).....	28
II.3.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	29
II.3.6. Introduction du spin (LSDA).....	30
II.4. Résolution des équations de Kohn et Sham.....	30
II.5. Origine du magnétisme des matériaux.....	32
II.6. Classification des matériaux magnétiques.....	32
II.7. Types de couplages magnétiques.....	36
II.8. Influence de la température sur les propriétés magnétiques.....	37
Références.....	39

## *Chapitre III*

### *La méthode de calcul FP-LAPW*

III.1. Introduction.....	42
III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	43
III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	45
III.4. La détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	46
III.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	48
III.5.1 La méthode (LAPW+LO).....	49
III.5.2. La méthode (APW+lo).....	49
III.6. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	50
III.7. Potentiel d'échange et de corrélation.....	51
III.8. Le code Wien2k.....	51
III.9. Le principe de la méthode FP-LMTO.....	53
<i>Références</i> .....	55

## *Chapitre IV*

### *Résultats et Discussions*

IV.1. Introduction.....	59
IV.2. Méthode Computationnelle de <b>GdMg</b> , <b>GdMg<sub>2</sub></b> et <b>GdMg<sub>3</sub></b> .....	61
IV.3.1. Propriétés structurales et État magnétique.....	62
IV.3.2. Propriétés électroniques et magnétiques.....	66
IV.3. Propriétés optiques.....	73
IV.4. Méthode Computationnelle de <b>GdBe</b> et <b>GdCa</b> .....	79
IV.5.1. Propriétés structurales et état magnétique.....	79
IV.5.2. Propriétés électroniques.....	85
IV.6. Propriétés mécaniques et constantes élastiques.....	88
IV.7. Température de Debye.....	92
IV.8. Propriétés thermodynamiques.....	93
<i>Références</i> .....	102
<b>Conclusion Générale</b> .....	105
<b>Publication</b>	

## La liste des figures

<b>Figure I-1</b> : Les éléments terres rares ( <i>en vert</i> ) dans le tableau de Mendeleïev.....	07
<b>Figure I-2</b> : Demande mondiale de terres rares pour diverses applications en 2011.....	08
<b>Figure I-3</b> :Diagramme de phase de la structure Gd-Mg.....	17
<b>Figure I-4</b> :Diagramme de phase de la structure Tb-Mg.....	17
<b>Figure II-1</b> :Schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT	25
<b>Figure II-2</b> : Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	31
<b>Figure II-3</b> : Différentes configurations des spins dans les matériaux magnétiques.....	35
<b>Figure II-4</b> : Représentation schématique du recouvrement d'orbitales.....	37
<b>Figure II-5</b> : Types de couplages magnétiques.....	37
<b>Figure II-6</b> : l'influence de la température sur le magnétisme.....	38
<b>Figure III-1</b> : Représentation du potentielle Muffin-tin.....	44
<b>Figure III-2</b> : Représentation Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.....	49
<b>Figure III-3</b> : Fenetre principal de w2web .....	53
<b>Figure III-4</b> : Schéma du code WIEN2k.....	54
<b>Figure IV-1</b> : Représentation des structures cellulaires unitaires de GdMg, GdMg <sub>2</sub> et GdMg <sub>3</sub> .....	64
<b>Figure IV-2</b> : Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques ( <i>NM</i> ), antiferromagnétiques ( <i>AFM1</i> , <i>AFM2</i> et <i>AFM3</i> ) et ferromagnétiques ( <i>FM</i> ) de GdMg.....	65
<b>Figure IV-3</b> : Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques ( <i>NM</i> ), antiferromagnétiques ( <i>AFM1</i> , <i>AFM2</i> et <i>AFM3</i> ) et ferromagnétiques ( <i>FM</i> ) deGdMg <sub>2</sub> .....	66
<b>Figure IV-4</b> : Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques ( <i>NM</i> ), antiferromagnétiques ( <i>AFM1</i> , <i>AFM2</i> et <i>AFM3</i> ) et ferromagnétiques ( <i>FM</i> ) de GdMg <sub>3</sub> ....	66
<b>Figure IV-5</b> : Structure de la bande électronique et densité totale des états de GdMg. ....	71
<b>Figure IV-6</b> : Structure de la bande électronique et densité totale des états de GdMg <sub>2</sub> .....	71
<b>Figure IV-7</b> : Structure de la bande électronique et densité totale des états de GdMg <sub>3</sub> .....	72
<b>Figure IV-8</b> : Densité partielle calculée des états obtenue pour GdMg.....	72
<b>Figure IV-9</b> : Densité partielle calculée des états des atomes de Gd (a) et des atomes de Mg (b) obtenus pour GdMg <sub>2</sub> .....	73
<b>Figure IV-10</b> : Densité partielle calculée des atomes de Gd (a) et des atomes de Mg (b) obtenue pour GdMg <sub>3</sub> .....	74
<b>Figure IV-11</b> : Variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons calculée par GGA et GGA + U de GdMg.....	76
<b>Figure IV-12</b> : Variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons calculée par GGA et GGA + U de GdMg <sub>2</sub> .....	77
<b>Figure IV-13</b> : Variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons calculée par GGA et GGA + U de GdMg <sub>3</sub> .....	77

<b>Figure IV-14</b> : Variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie photonique calculée par GGA et GGA + U de GdMg, GdMg <sub>2</sub> et GdMg <sub>3</sub> .....	78
<b>Figure IV-15</b> : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie photonique calculée par GGA et GGA+U de GdMg, GdMg <sub>2</sub> , GdMg <sub>3</sub> .....	79
<b>Figure IV-16</b> : Courbe d'énergie totale en fonction du volume pour les structures <b>B1</b> de GdBe.....	82
<b>Figure IV-17</b> : Courbe d'énergie totale en fonction du volume pour les structures <b>B2</b> de GdBe.....	82
<b>Figure IV-18</b> : Courbe d'énergie totale en fonction du volume pour les structures <b>B1</b> de GdCa.....	83
<b>Figure IV-19</b> : Courbe d'énergie totale en fonction du volume pour les structures <b>B2</b> de GdCa.....	83
<b>Figure IV-20</b> : Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états, antiferromagnétiques ( <b>AFM</b> ) et ferromagnétiques ( <b>FM</b> ) de GdBe.....	85
<b>Figure IV-21</b> Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états, antiferromagnétiques ( <b>AFM</b> ) et ferromagnétiques ( <b>FM</b> ) de GdCa.....	85
<b>Figure IV-22</b> : Structure de la bande électronique de GdBe.....	87
<b>Figure IV-23</b> : Structure de la bande électronique de GdCa.....	87
<b>Figure IV-24</b> : La densité d'état total de GdBe.....	88
<b>Figure IV-25</b> : La densité d'état total de GdCa.....	88
<b>Figure IV-26</b> : Calcul de la densité partielle de GdBe.....	89
<b>Figure IV-27</b> : Calcul de la densité partielle de GdCa.....	89
<b>Figure IV-28</b> : Variation de la capacité thermique $C_v$ en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P(GPa) de GdBe.....	99
<b>Figure IV-29</b> : Variation de la capacité thermique $C_v$ en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P(GPa) de GdMg.....	99
<b>Figure IV-30</b> : Variation de la capacité thermique $C_v$ en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P(GPa) de GdCa.....	100
<b>Figure IV-31</b> : Variation de bulk V (Bohr) en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P (GPa) de GdBe.....	100
<b>Figure IV-32</b> : Variation de bulk V (Bohr) en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P (GPa) de GdMg.....	101
<b>Figure IV-33</b> : Variation de bulk V (Bohr) en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P (GPa) de GdCa.....	101
<b>Figure IV-34</b> : Variation de volume B (GPa) en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P (GPa) de GdBe.....	102
<b>Figure IV-35</b> : Variation de volume B (GPa) en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P (GPa) de GdMg.....	102
<b>Figure IV-36</b> : Variation de volume B (GPa) en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P (GPa) de GdCa.....	103

## La liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Principales utilisations des différents ETR.....	09
<b>Tableau I-2</b> : Consommation, par terre rare, en 2015.....	09
<b>Tableau I-3</b> : Configuration électroniques des éléments terres rares ( <i>lanthanide</i> ).....	11
<b>Tableau I-4</b> : Propriétés thermodynamiques des ETR.....	13
<b>Tableau I-5</b> : Propriétés thermiques des ETR.....	14
<b>Tableau I-6</b> : Structure cristalline et paramètres de réseau des phases intermédiaires de Gd-Mg.....	15
<b>Tableau I-7</b> : Structure cristalline et paramètres de réseau des phases intermédiaires de Tb-Mg.....	16
<b>Tableau IV-1</b> : Paramètre de réseau calculé $a_0$ (Å), module en vrac $B_0$ (GPa) et son dérivé de pression $B'$ , l'énergie cellulaire unitaire totale $E_0$ (eV / cellule).....	67
<b>Tableau IV-2</b> : Terme d'interaction de Coulomb efficace calculé « $U_{eff}$ » (eV), moments magnétiques totaux ( $\mu_B$ / cellule), moments magnétiques partiels ( $\mu_B$ / atome) et spin magnétique polarisation « $P$ » de GdMg, GdMg <sub>2</sub> et GdMg <sub>3</sub> .....	70
<b>Tableau IV-3</b> : Indice de réfraction statique calculé $n(0)$ obtenu par <b>GGA et GGA + U</b> pour GdMg, GdMg <sub>2</sub> et GdMg <sub>3</sub> .....	80
<b>Tableau IV-4</b> : Paramètre de réseau calculé $a_0$ (Å), module en vrac $B_0$ (GPa) et son dérivé de pression $B'$ , l'énergie cellulaire unitaire totale $E_0$ (eV / cellule) de GdBe et GdCa.....	84
<b>Tableau IV-5</b> : la relation entre le numéro $Z$ atomique et $\mu_{in}$ le moment interstitiel et $\mu_{cell}$ le moment de cellule, le Paramètre de réseau calculé $a_0$ (Å), le volume $V_0$ (Å <sup>3</sup> ) module en vrac $B$ (GPa) et son dérivé de pression $B'$ , l'énergie cellulaire unitaire totale $E_0$ (eV / cellule) et le $\Delta E$ (eV) de GdBe, GdMg et GdCa.....	86
<b>Tableau IV-6</b> : Valeurs calculées des constantes élastiques $C_{11}$ , $C_{12}$ , $C_{44}$ (GPa) et module de compressibilité $B = (1/3)(C_{11} + 2C_{12})$ (GPa), le module de cisaillement $C_s = (C_{11} - C_{12}) / 2$ , calculées par <b>GGA</b> des composés GdBe et GdCa.....	92
<b>Tableau IV-7</b> : L'ensemble des Valeurs de la compressibilité $\beta$ (GPa), l'anisotropie $A$ , le module de Young $E$ (GPa) et le coefficient de Poisson $\nu$ , paramètre Kleinman $\xi$ et le coefficient de Cauchy $C_a$ calculées par <b>GGA</b> de GdBe et GdCa.....	93
<b>Tableau IV-8</b> : Valeurs calculées de densités $\rho$ ( g/cm <sup>3</sup> ), vitesses d'ondes $v_t, v_l$ et $v_m$ (m/s) et la température de Debye $\theta_D$ (K), température $T_m$ et la fréquence de Debye $W_D$ (Hz) des composées GdBe, GdMg et GdCa.....	95
<b>Tableau IV-9</b> : Valeurs calculées de l'enthalpie de formation $\Delta H_f$ (eV), capacité calorifique $C_v$ (J/mol K), capacité $C_p$ (J/mol*K), $S$ (J/mol K), $U$ (kJ/mol), le coefficient de dilatation $\alpha$ Alpha (10 <sup>-5</sup> /K).....	98

## **Introduction Générale**

Vouloir comprendre le monde qui l'environne (*et pouvoir ainsi le maîtriser*) a conduit l'Homme à rechercher des modèles susceptibles d'expliquer les phénomènes naturels qu'il pouvait observer.

Avec le développement des sciences expérimentales, ce n'est plus uniquement l'observation qui est à la base des théories scientifiques mais également l'expérience. Celle-ci apparaît en amont du modèle comme source d'inspiration mais aussi en aval comme source de validation.

L'activité scientifique est donc liée intimement à l'expérimentation. Depuis le milieu du **XX<sup>ème</sup>** siècle, une nouvelle forme d'expérimentation, virtuelle et non réelle, connaît un développement considérable, que l'on attribue habituellement au développement du calcul numérique et des moyens informatiques. En réalité, cette expérimentation virtuelle n'est pas aussi récente qu'on pourrait le croire.

On emploie régulièrement les termes de modélisation et de simulation, souvent en les confondant. Or, ces termes représentent des activités différentes même si elles sont liées d'une certaine manière.

La modélisation consiste à mettre sous une forme analytique la plus simple possible (dans *la mesure du possible*) un phénomène ou un ensemble de phénomènes physiques. Le modèle peut être issu d'une théorie physique rigoureuse et dans ce cas la représentation mathématique possède un sens physique réel (*par exemple les lois de Newton pour la gravitation, L'équation de Schrödinger ...etc.*).

La simulation numérique ne peut traiter une telle variété à l'aide d'une seule technique. Pour chaque type de phénomène et en fonction des échelles de temps et d'espace mis en jeu, on disposera de codes spécifiques. On peut donc définir différents domaines, ou « *échelles* » spécifiques, en espace et en temps (*L'échelle nanoscopique ou atomique, L'échelle mésoscopique, L'échelle macroscopique*).

La première échelle concerne les phénomènes ou mécanismes se déroulant à l'échelle de l'atome ; c'est un milieu discret où l'élément de base est l'atome. On peut considérer la structure électronique des atomes, c'est le cas des méthodes « *ab-initio* » où l'on tente de résoudre l'équation de Schrödinger ou considérer l'atome comme une entité unique.

Les méthodes « *ab-initio* » qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Les études *ab-initio* menées sur l'ensemble des matériaux existants sont nombreuses, et ont donné des résultats fiables en les comparant avec les mesures expérimentales.

Parmi ces méthodes « *ab-initio* », la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**). Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode **FP-LAPW** est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Actuellement, les nouvelles technologies utilisées dans les développements industrielles électroniques et électrochimiques sont basées sûrement sur les propriétés magnétiques, structurales et optiques des plusieurs matériaux.

Dans une enquête plus récente; Une catégorie ainsi récente des matériaux appelant les terre-rare qui regroupent dix-sept métaux stratégiques [1] sont particulièrement importantes à cause de leurs comportement électroniques, magnétiques intéressant (ferromagnétisme, antiferromagnétisme) :Buschow (1973, 1976) [2,3] et même optiques et catalytiques très recherchées dans l'industrie des nouvelles technologies ; Les composés équiatomiques terres rares-magnésium (**RMg**) cristallisent dans la Structure de type **B2** [4.2,5] avec des terres rares lourdes telle que (**Tb**, **Gd**) présentent un ordre particulier structures magnétiques observées (**TbMg**: *Aleonard et al 1975, 1976, Schafer et ul 1977*), (**GdMg** *Morin et al 1978*). La particularité de ces éléments, ainsi que celle de leurs applications, réside dans leur structure électronique. En raison de leurs nombreuses utilisations, leur demande a augmenté ces dernières années et il est prévu qu'elle continue de croître [6].

Les éléments de terres rares aussi nommés les lanthanides (**R**) sont des éléments chimiques dont le numéro atomique (**Z**) est compris entre 57 (lanthane) et 71 (lutétium). La configuration électronique externe (*couches 5d-6s*), qui détermine le nombre et la nature des électrons de valence, est approximativement la même pour les 15 éléments compris dans le groupe des lanthanides. De plus, leur rayon atomique (*de l'ordre de 1,8 Å*) varie peu, même s'il diminue avec l'augmentation de **Z** (*phénomène de contraction des lanthanides*). En conséquence, les propriétés chimiques des terres

rare sont similaires. Par contre, leurs propriétés magnétiques peuvent être très différentes. Comme la structure électronique de R (*[Xe] 4f<sub>n</sub> 5d<sub>1</sub> 6s<sub>2</sub>*) est incomplète au niveau 4f, il y a un remplissage progressif de cette couche interne avec des électrons, ce qui fait que les moments cinétiques de spin et orbital varient beaucoup le long de la série [7], Les moments magnétiques théoriques des lanthanides peuvent être significativement différents de ceux expérimentaux, ceci à cause de l'influence du réseau métallique (*effet de champ cristallin par exemple*) [8].

Notre étude de la structure cristalline a fait apparaitre une corrélation entre les propriétés structurales et les propriétés magnétiques qui donner une meilleure compréhension de changements magnétiques et structural de matériaux à base terres rares type **RMg** ; Plusieurs études ont été réalisées sur l'influence de concentration des atomes **Mg** sur les différents propriétés (électroniques, magnétiques [2,3], optiques et thermodynamiques [9,10]...)

Ces travaux effectués en utilisant des techniques de modélisations informatiques ont ainsi permis d'obtenir des informations cruciales sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques (Le changement de phase : ferromagnétique et antiferromagnétique) et optiques des matériaux à base terres rares telle que (*GdBe*, *GdCa*) ainsi l'influence de la concentration des différents éléments comme le *Mg* sous la composition (GdMg cubique type *CsCl* ; GdMg<sub>2</sub> cubique type *MgCu<sub>2</sub>* ; GdMg<sub>3</sub> cubique type *BiF<sub>3</sub>* [1.2] ) ; ( TbMg cubique type *CsCl* ,TbMg<sub>2</sub> Hexagonal type *MgZn<sub>2</sub>*,TbMg<sub>3</sub>cubique type *BiF<sub>3</sub>* [3]) ; en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) implanté dans les code Wien2k basées sur un calcul SCF ( *Self Consistent Field*) et sur l'approximation *PBE-sol + U* (PBE-sol est une version de l'approximation du gradient généralisé (*GGA*) et l'addition du terme d'Hubbard (*U*) de corrélation décrivant sur la répulsion du site électron-électron).

Ce manuscrit va s'articuler de la manière suivante (4 chapitres, suivis des conclusions générales et de la bibliographie utilisée):

**Dans le chapitre I**, nous introduirons quelques définitions des matériaux à base terres rares avec un bref historique, Nous parlerons très brièvement sur certaines généralités et quelques propriétés et applications des terres rares au stade industriel. Nous rappellerons ensuite les caractéristiques structurales de différentes compositions type *R-Mg*

**Dans le chapitre II**, nous fournirons l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).

**Dans le chapitre III**, nous nous consacrerons à la description de grande technique utilisé et implanté dans notre code de calcul dite *Wien2k* : qui est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées *FP-LAPW (full-potentiallinearizedaugmented plane wave)*.

**Dans le chapitre IV**, nous détaillerons l'ensemble des résultats obtenus pour le calcul des paramètres : propriétés structurales, électroniques. Magnétiques et optiques des matériaux à base terres- rares type *RMgx* (R= Gd, x= 1, 2,3) dans la structure cristalline *B2* et de type GdBe, GdMg et GdCa dans la structure cristalline *B1*, *B2*. Ainsi nous présentons les propriétés élastiques et thermodynamiques des composées étudiés.

Enfin nous terminerons notre manuscrit en détaillant les principales conclusions de nos travaux, et nous soulignerons les principales perspectives ouvertes par cette thèse.

**Références**

- [1] CPPA. Un site du groupe Prisme Media - 8 -09-2014- Risma Media 2018.
- [2] K.H.J. Buschow, J Less-Common Metals 33 (1973) 239
- [3] Buschow, K.H.J.: J. Less-Common Met. 44 (1976) 301
- [4] I.W. Modder, H.Bakker, Journal of Alloys and Compounds 283 (1999) 21-25
- [5] Saccone, S. Delfino, D. Macci6, and R. 3 1-16132, Genova, Italy
- [6] Adapté de Christmann, 2011 ; EPA, 2012 ; HayesLabruto et al, 2013 ; Humphries, 2013.
- [7] K.H.J. Buschow, Reports on Progress in Physics, Vol. 40-10, 1179 (1977).
- [8] Prof.Dr. Olivier Isnard et Prof.Dr. Viorel Pop.Institut Néel CNRS, Grenoble (2013).
- [9] I.W. Modder, H. Bakker Van der Waals–Zeeman Institute, University of Amsterdam, Valckenierstraat, The Netherlands. Journal of Alloys and Compounds 283 (1999) 21–25.
- [10] M. Hampl , C. Blawert , M.R. Silva Campos , N. Hort , Q. Peng , K.U. Kainer , R. Schmid-FetzerJournal of Alloys and Compounds 581 (2013) 166–177

## *Chapitre I*

### *Généralités sur les matériaux à base terre rare*

Ce chapitre sera organisé en deux sections. Tout d'abord, nous commençons dans la première section une étude bibliographique avec un bref historique des matériaux terres rares, on passe quelques définitions, propriétés et applications technologiques de ces matériaux, en suite dans la deuxième section, nous présentons les propriétés structurales des matériaux terre-rare-magnésium type  $RMgx$  ( $R=Gd, X=1, 2,3$ ), ( $R=Tb, X=1, 2,3$ ).

I.1. Introduction.....	06
I.2. Les terres rares.....	07
I.3. Les terres rares, propriétés et applications.....	08
I.4. Propriétés particulières.....	10
I.4.1 Propriétés électroniques .....	10
I.4.2. Propriétés électrochimiques.....	11
I.4.3. Propriétés magnétiques.....	12
I.4.4. Propriétés thermiques et thermodynamiques.....	13
I.5. Structure cristalline de type $RMgx$ ( $R=Gd, X=1, 2, 3$ ).....	15
I.6. Structure cristalline de type $RMgx$ ( $R=Tb, X=1, 2, 3$ ).....	16
I.7. Diagramme de phase des terres rares-magnésium.....	17
<i>Références</i> .....	18

## I.1. Introduction :

Actuellement, une vaste recherche a été réalisée sur un grand nombre des matériaux ; ainsi que les nouvelles technologies utilisées dans les développements industrielles électroniques et électrochimiques sont basées sur les propriétés structurales et magnétiques des plusieurs matériaux.

Une catégorie récente des matériaux appelant les terres-rares sont particulièrement importantes ; ces matériaux sont devenus indispensables car ils sont utilisés dans des fabrications de haute technologies. On trouve les terres rares dans les constructions des voitures, les **LED**, les puces de Smartphone, les panneaux photovoltaïques, capteur de radars et sonars ou de systèmes d'armes et de ciblage [1].

Plusieurs études ont été réalisées sur le changement des propriétés structurales et magnétiques des composées équiatomiques terre-rare- magnésium type  $RMg_x$  ( $R=Gd, X=1, 2, 3$ ),  $RMg_x$  ( $R=Tb, X=1, 2, 3$ ) ; qui possèdent un comportement magnétique (ferromagnétique et antiferromagnétique) très intéressent dans la structure cristalline **B2** [2].

## I.2. Les terres rares

Le groupe des terres rares **ETR** rassemble dix sept -17- éléments métalliques présents en traces dans la plupart des environnements naturels. Bénéficiant de propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques très recherchées dans l'industrie des nouvelles technologies, ces éléments font aujourd'hui une partie des métaux dits stratégiques de numéros atomiques compris entre 57 et 71 qui sont :

Elles rassemblent 15 éléments appelées aussi lanthanides : (*le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'europlum, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium*) aux quels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium (*Métal de transition*), en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique [3].

L'appellation « *terres rares* » provient de l'époque de leur découverte en 1787 : « *terres* » car c'était le terme utilisé pour désigner les oxydes réfractaires au feu, et « *rare*s » parce qu'elles étaient présentes en petites quantités.

Les **ETR** sont subdivisés en deux groupes, soit les terres rares légères aussi appelées terres cériques, les plus abondantes, et les terres rares lourdes dites aussi terres yttriques, les moins abondantes Cette distinction est importante notamment car chaque catégorie possède des niveaux d'utilisations et de demande différents. Dans la nature, on trouve généralement les **ETR** agglomérés dans certains types de roches et de minerais [1].

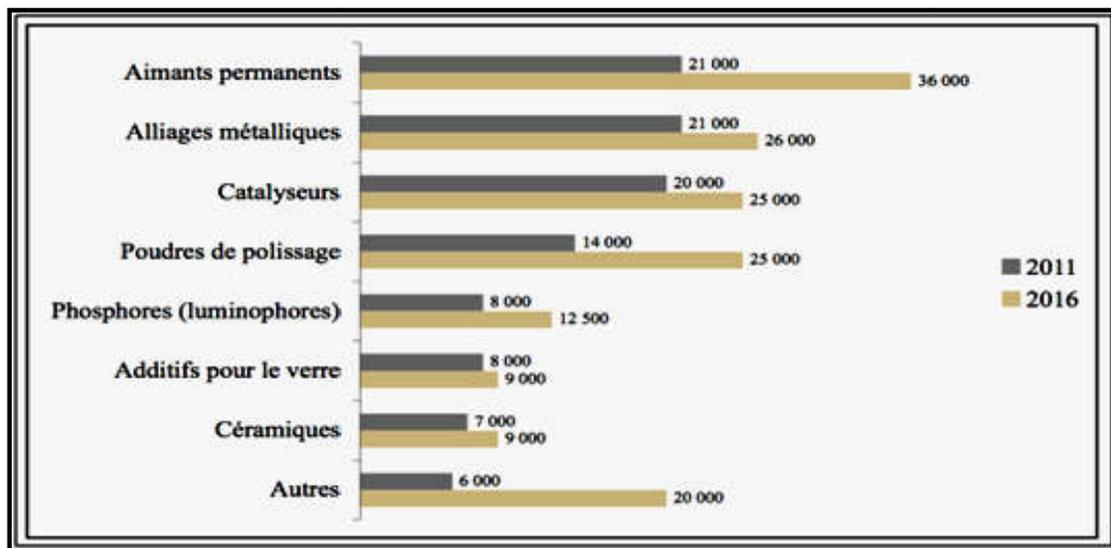
1		atomic number										15						18																	
H		Symbol										B C N O F Ne						He																	
1.007 - 1.009		element atomic weight										10.81 12.01 14.01 16.00 18.99 20.18						4.003																	
3	Li	4	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne										
11	Na	12	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57 - 71		72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89 - 103		104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn												
Lanthanoids				57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu		
Actinoids				89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr		

Fig I-1. Les éléments terres rares (*en vert*) dans le tableau de Mendeleïev.

### I.3. Les terres rares, propriétés et applications

Ce groupe de métaux aux propriétés électromagnétiques uniques, est indispensable dans de nombreuses technologies. Il est la base de l'industrie des hautes technologies ; Les *ETR* ont commencé à être utilisés à grande échelle au cours des années 50, à la suite de la découverte de méthodes efficaces de séparation des différents éléments ; ils sont utilisés dans une multitude d'applications, notamment dans le raffinage du pétrole, la fabrication de verres, de céramiques, de batteries rechargeables, d'éoliennes, de baladeurs numériques ; également dans la fabrication d'écrans de téléviseurs et d'ordinateurs, d'ampoules lumineuses *ultra-efficaces*, de systèmes de radar, de convertisseurs catalytiques, de super-conducteur et d'aimants permanents (*notamment utilisés dans les moteurs électriques*).

En général, les usages sont très spécifiques. En raison de leurs propriétés uniques, l'avenir des *ETR* est prometteur, particulièrement dans le domaine de la haute technologie.



**Fig I-2.** Demande mondiale de terres rares pour diverses applications en 2011[4].

Nombre de ces éléments possèdent des propriétés uniques qui les rendent utiles dans de nombreuses applications dans les industries, électroniques ou autres ; cette synthèse des propriétés et utilisations des terres rares montrent la diversité des applications et la nécessité de sécuriser l'approvisionnement de ces éléments. Chacune de ces applications requiert l'emploi *d'ETR* spécifiques. Le tableau suivant résume les principales utilisations des différents *ETR* :

<i>Eléments</i>	<i>Principales utilisations</i>
<i>Lanthane (La)</i>	Catalyseurs pour automobiles et avion, moteurs hybrides, alliages métalliques, verres optiques, luminophores.
<i>Cérium (Ce)</i>	Catalyseurs pour automobiles, raffinage du pétrole, alliages métalliques, plissage de verre.
<i>Praséodyme (Pr)</i>	Aimants, alliages métalliques, pour les moteurs d'avions.
<i>Néodyme (Nd)</i>	Aimants, lasers, Catalyseurs pour automobiles, raffinage du pétrole, disques durs les ordinateurs portables, écouteurs, moteurs hybrides.
<i>Prométhéum (Pr)</i>	Batteries nucléaires, source de rayons (X) portables, lasers.
<i>Samarium (Sm)</i>	Aimants.
<i>Europium (Eu)</i>	Luminophores, aimants permanents, , alliages métalliques. utilisé dans la protection des billets de banque.
<i>Gadolinium (Gd)</i>	Imagerie par résonance magnétique ( <i>IRM</i> ), alliages métalliques.
<i>Terbium (Tb)</i>	Luminophores, aimants permanents, alliages métalliques.
<i>Dysprosium (Dy)</i>	aimants permanents, lasers, moteurs hybrides.
<i>Holmium (Ho)</i>	Coloration du verre, lasers.
<i>Erbium (Er)</i>	Luminophores, fibres optiques, lasers
<i>Thulium (Tm)</i>	Appareils médicaux émettant des rayons (X)
<i>Ytterbium (Yb)</i>	Lasers, alliages à base d'acier.
<i>Lutétium</i>	Catalyseurs pour l'industrie pétrolière.
<i>Scandium (Sc)</i>	alliages métalliques, éclairages, des alliages d'aluminium destinés à des applications dans l'industrie aérospatiale et le sport.
<i>Yttrium (Y)</i>	efficacité du carburant, lasers appareils de communications à micro-ondes alliages métalliques, employé pour améliorer la tenue aux chocs thermiques des aciers pour pipeline.

**Tableau I-1.** Principales utilisations des différents *ETR* [4].

<i>Eléments</i>	<i>en volume</i>	<i>en valeur</i>	<i>Eléments</i>	<i>en volume</i>	<i>en valeur</i>
<i>Gd</i>	2 %	22 %	<i>Tb</i>	2 %	22 %
<i>Ce</i>	35 %	4 %	<i>Y</i>	7 %	2 %
<i>La</i>	29 %	3 %	<i>Sm</i>	1 %	0,002 %
<i>Nd</i>	18 %	36 %	<i>Dy</i>	1 %	12 %
<i>Pr</i>	7 %	21 %	<i>Eu</i>	2 %	22 %

**Tableau I-2.** Consommation, par terre rare, en 2015 [5].

## I.4. Propriétés particulières

Ces éléments possédant un certain nombre de particularités touchant par exemple à leur structure électronique, à leur rayon ionique, ou à d'autres propriétés chimiques, nous allons passer rapidement en revue les plus intéressantes d'entre elles.

### I.4.1 Propriétés électroniques (*Structure électronique*)

Les terres rares ont des propriétés particulières attribuées à leurs structures électroniques ; l'intérêt en spectroscopie est une conséquence de cette structure.

Les lanthanides ont la structure du Xénon ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ) à laquelle s'ajoutent des électrons *4f*, *5d* et *6s*. Ce qui veut dire le remplissage de la couche *4f* se fait alors que les couches externes *5d* et *6s* sont totalement ou partiellement remplies :

$1s^2$	$2s^2, 2p^6$	$3s^2, 3p^6, 3d^{10}$	$4s^2, 4p^6, 4d^{10}$	$5s^2, 5p^6$
<i>1ère couche</i>	<i>2ème couche</i>	<i>3ème couche</i>	<i>4ème couche</i>	<i>5ème couche</i>

On peut observer que, dans cette structure, les niveaux *5s* et *5p* ont été remplis avant le niveau *4f*.

Après le xénon (*Xe*), on trouve dans la classification périodique le césium, puis le baryum, pour lesquels l'électron supplémentaire se place sur le niveau *6s*. On arrive donc avant le lanthane, à une configuration électronique dans laquelle toutes les orbitales sont saturées, mais où deux niveaux sont totalement inoccupés ; ce sont les niveaux *4f* et *5d* qui peuvent contenir respectivement *14* et *10* électrons.

Pour le lanthane l'électron additionnel occupera la première orbitale du niveau *5d*, puis pour les quatorze éléments suivants, on assistera au remplissage progressif du niveau *4f*.

Finalement, la configuration électronique des quinze éléments des lanthanides pourra s'écrire, en désignant par (*Xe*) celle du xénon : (*Xe*),  $6s^2, 5d^1 4f^0$  à  $4f^{14}$ . Ces configurations sont en fait des configurations idéales. En effet, l'interprétation des spectres d'émission des éléments conduit à des configurations légèrement différentes des précédentes. Dans ces configurations "*réelles*", on observe un remplissage préférentiel du niveau *4f* aux dépens du niveau *5d*, jusqu'à obtention des configurations stables à *7* et *14* électrons.

Les électrons de valence des lanthanides et de leurs cations sont donc respectivement peu et assez peu sensibles à leur environnement, les ions trivalents de lanthanides sont donc durs [6-7]. C'est pourquoi ils ont tendance à former des liaisons à caractère fortement ionique, donc peu directionnelles [8-9].

### I.4.2. Propriétés électrochimiques :

Les terres rares étant pour la plupart des lanthanides (chimiquement très similaire au lanthane, elles sont parfois représentées avec le pseudo-symbole chimique Ln), on les trouve donc naturellement sous forme de cations trivalents, à l'exception (*Ce, Pr, Tb*) : qui présentent les états **+3 et +4** et de *Eu, Sm, Tm Tb* qui présentent les états **+2 et +3**. Les terres rares sont des éléments très faiblement électronégatifs. Le degré d'oxydation de ces ions est généralement **+3**. Certains ions ont la possibilité d'être stabilisés au degré **+4** comme le Cérium, le Praséodyme et le Terbium, ou degré **+2** comme l'Europium, l'Ytterbium et le Samarium.

La configuration électronique de l'ion terre rare trivalent au repos correspond à celle du Xénon (*Xe*) à laquelle s'ajoute de **0 à 14** électrons dans la couche **4f**,  $[Xe] = 4f^{n-1}$

Les terres rares sont confondues avec les lanthanides, D'une manière générale, ils sont très électropositifs et forment avec les autres éléments des complexes trivalents ; leurs trication  $Ln^{3+}$  sont des cations durs selon le concept acide-base de la théorie : (**HSAB : Hard Soft Acide Base**), donc difficile à réduire.

Le **tableau I-4** représente les configurations électroniques de l'atome neutre et celle de l'ion trivalent. Cet ion est obtenu à partir de l'atome en lui retirant les électrons externes  $6s^2$  et un électron de **4f** ou **5d**.

élément	Numéro atomique	Elément neutre [Xe]	Ion $Ln^{+3}$
<i>Ce</i>	58	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^15d^16s^2$
<i>Pr</i>	59	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^36s^2$
<i>Nd</i>	60	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^46s^2$
<i>Pm</i>	61	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^56s^2$
<i>Sm</i>	62	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^66s^2$
<i>Eu</i>	63	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^76s^2$
<i>Gd</i>	64	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^75d^16s^2$
<i>Tb</i>	65	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^96s^2$
<i>Dy</i>	66	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^{10}6s^2$
<i>Ho</i>	67	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^{11}6s^2$
<i>Er</i>	68	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^{12}6s^2$
<i>Tm</i>	69	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^{13}6s^2$
<i>Yb</i>	70	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^{14}6s^2$
<i>Ln</i>	71	$4d^{10}5s^25p^6$	$4f^{14}5d^16s^2$

**Tableau I-3.** Configuration électronique des ions terres rares ( $ions Ln^{+3}$ ).

Ils forment une série chimique très homogène caractérisées par le remplissage progressif de la sous-couche électronique  $4f$ , à l'exception du plus lourd  $Lu$  qui est différencié par la sous-couche  $5d$ , les orbitales  $4f$  ont une faible extension radiale et sont blindées par les couches extrêmes  $5s^2$  et  $5p^6$  qui les protègent des perturbations extérieures, ainsi les électrons de valence  $4f$  sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison par interaction covalente impliquant des électrons  $4f$  est impossible [10].

Les lanthanides diffèrent l'un de l'autre par la différence du nombre d'électrons de la sous-couche  $4f$  qui passe de  $f0$  à  $f14$ , la sous-couche  $f$  se trouve sous les sous-couches saturées  $5s^2$  et  $5p^6$ , les électrons de  $4f$  ne sont pas des électrons de valence comme expliqué précédemment, cela induit deux conséquences : premièrement des caractéristiques électroniques est la différence des spectres atomiques et des propriétés magnétiques, la deuxième les propriétés chimiques des métaux de terres rares diffèrent très peu, la dimension de rayon atomique diminue en fonction du croissement du nombre atomique.

Ils ont une préférence pour les ligands anioniques de grande électronégativité telle que  $O$  et  $F$ ,

Ils forment des complexes labiles échangeant facilement des ligands l'orbitale  $4f$  protégée par les orbitales  $5s^2$  et  $5p^6$  ne participe pas directement aux liaisons chimiques, cela implique que les propriétés spectroscopiques et magnétiques ne sont pas influencées par le ligand [11],

### I.4.3. Propriétés magnétiques :

Les propriétés magnétiques des substances résultent du fait que chaque électron en mouvement est en lui-même un micro aimant, l'électron a un mouvement orbital et une révolution autour de lui-même, les propriétés magnétiques d'une substance seront une contribution de tous les électrons présents, lorsqu'une substance est placée dans un champ magnétique, elle a tendance à s'aligner contrairement au champ magnétique appliqué, on parlera de comportement diamagnétique ou selon un alignement parallèle, on parlera alors de comportement paramagnétique, le diamagnétisme consiste en une annulation des contributions magnétiques des électrons, les ions  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$  et  $Lu^{3+}$  sont diamagnétiques, le paramagnétisme consiste en l'existence d'électron empêchant cette annulation

(Les lanthanides trivalents non cités précédemment sont paramagnétiques) [11].

### I.4.3. Propriétés thermiques et thermodynamiques :

La dureté et le point de fusion des éléments augmente du *Ce* au *Lu*, cela est du à la l'augmentation de l'attraction entre les atomes avec la réduction de la dimension, Les métaux de terres rares sont particulièrement tendres malléables ductiles et très réactifs aux températures élevées ou finement divisés, ils ont des points fussions allant de (768 C° pour le cérium a 1663 C° pour lutétium) [11],

De toutes ces propriétés particulières (*catalytiques, chimiques, électroniques, magnétiques et optiques..*) les terres rares associées a leurs versatilités, nous devons constater que les terres rare sont eu une utilisation variées les sortants de l'obscurité pour donner une importance technologie, environ mentale et considérable.

Eléments	Enthalpie d'ionisation (KJ/MOL)			$E^\circ$	$E^\circ$	$E^\circ$	$\Delta_{atm} H$	$\Delta_{hyd} H$
	1st	2nd	3rd	( $M^{4+}/M^{3+}$ )	( $M^{3+}/M^{2+}$ )	( $M^{3+}/M$ )		
	1st	2nd	3rd	V	V	V	KJ/MOL	KJ/MOL
<i>Ce</i>	541	1047	1940	1.61	-	-2.483	419	-3370
<i>Pr</i>	522	1018	2090	2.86	-	-2.462	356	-3413
<i>Nd</i>	530	1034	2128	-	-	-2.431	328	-3442
<i>Pm</i>	536	1052	2140	-	-	-2.423	301	-4878
<i>Sm</i>	542	1068	2285	-	-1.0	-2.414	207	-3515
<i>Eu</i>	547	1085	2425	-	-0.36	-2.407	178	-3547
<i>Gd</i>	595	1172	1999	-	-	-2.397	398	-3571
<i>Tb</i>	569	1112	2122	2.7	-	-2.391	389	-3605
<i>Dy</i>	567	1126	2230	-	-	-2.353	291	-3637
<i>Ho</i>	574	1139	2221	-	-	-2.319	301	-3667
<i>Er</i>	582	1151	2207	-	-	-2.296	317	-3691
<i>Tm</i>	589	1163	2305	-	-	-2.278	232	-3717
<i>Yb</i>	603	175	2408	-	-1.205	-2.267	152	-3739
<i>Lu</i>	513	1341	2054	-	-	-2.255	-	-3760

Tableau I-4. Propriétés thermodynamiques des *ETR*

<i>Eléments</i>	<i>Temp. Fus C°</i>	<i>Temp. ébul C°</i>	<i>Densité g/cm<sup>3</sup></i>	<i>Densité métal Liq g/cm<sup>3</sup></i>	<i>Cond.therm W/m.K</i>	<i>Cond élect 10<sup>6</sup>S/m</i>
<i>Sc</i>	1540	2830	2.99	2.8	15.8	1.5
<i>Y</i>	1575	3340	4.47	4.24	17.2	1.8
<i>La</i>	1500	2830	6.16	5.86	13.4	1.9
<i>Ce</i>	798	3443	6.78	6.68	11.3	1.4
<i>Pr</i>	931	3510	6.77	6.59	12.5	1.5
<i>Nd</i>	1016	3070	7.00	6.72	16.5	1.6
<i>Pm</i>	1142	3300	7.22	6.9	17.9	2.0
<i>Sm</i>	1170	1750	7.54	7.16	13.3	1.1
<i>Eu</i>	822	1600	5.25	4.87	13.9	1.1
<i>Gd</i>	1312	3000	7.90	7.4	10.6	0.8
<i>Tb</i>	1360	3220	8.27	7.65	11.1	0.9
<i>Dy</i>	1410	2560	8.54	8.2	10.7	1.1
<i>Ho</i>	1470	2700	8.80	8.34	16.2	1.1
<i>Er</i>	1530	2890	9.05	78.6	14.5	1.2
<i>Tm</i>	1550	1990	9.33	9.0	16.9	1.3
<i>Yb</i>	1220	1200	6.97	6.21	38.5	3.7
<i>Lu</i>	3990	3390	6.97	9.3	16.4	1.5

**Tableau I-5.** Propriétés thermiques des *ETR*

*Temp. fus* : température de fusion, *Temp.ébul* : température ébullition

*Cod.therm* : conductibilité thermique, *Cod Elect* : conductibilité électronique

### I.5. Structure cristalline de type RMgx (R=Gd, X=1, 2, 3)

Les propriétés magnétiques de GdMg et similaire **B2** composés ont été étudiés depuis des décennies déjà, dans 1973, Buschow a montré que les composés RMg cristallisent dans la structure **B2** présentent un comportement magnétique intéressant [12]:

<i>phase</i>	<i>Structure</i>	<i>Type</i>	<i>Group d'espace</i>	<i>a [Å]</i>	<i>Ref.</i>
GdMg	Cubique	CsCl	221 (Pm-3m)	0.3818	[13]
GdMg <sub>2</sub>	Cubique	MgCu <sub>2</sub>	227 (Fd-3m)	0.85762	[14]
GdMg <sub>3</sub>	Cubique	BiF <sub>3</sub>	225 (Fm-3m)	0.7326	[15]

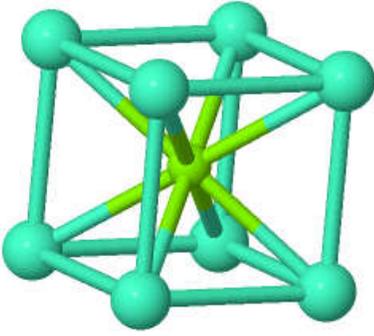
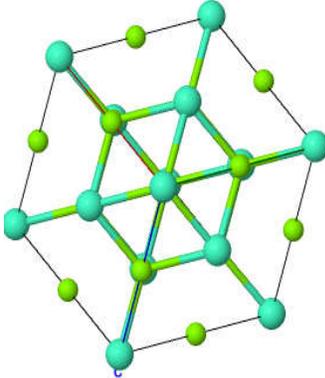
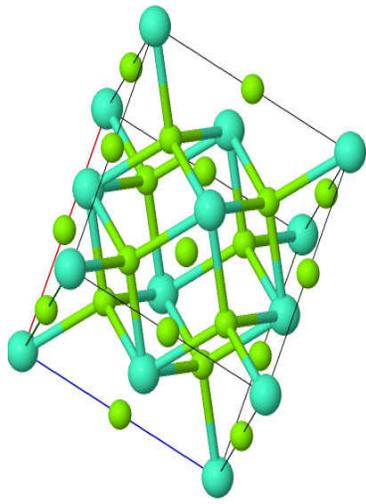
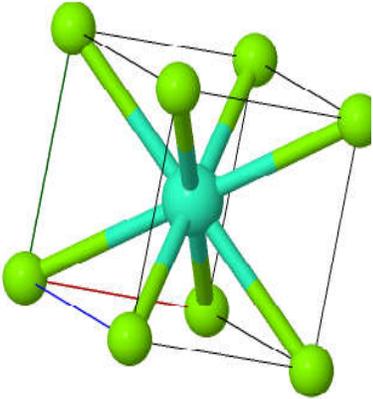
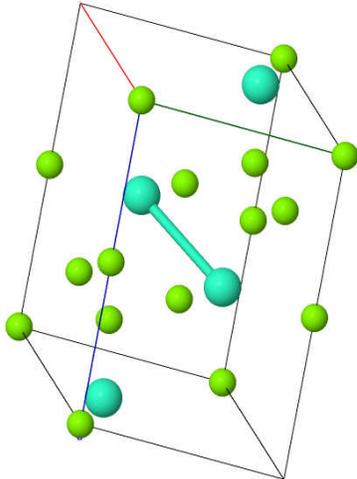
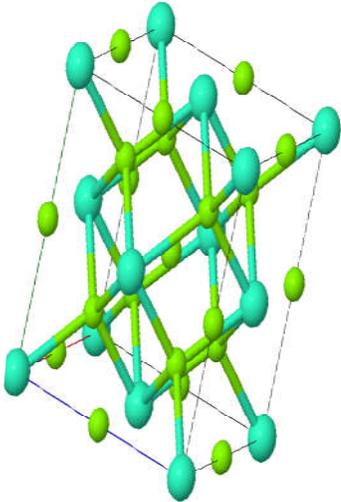
<i>GdMg</i>	<i>GdMg<sub>2</sub></i>	<i>GdMg<sub>3</sub></i>
Gd x-y-z: (0, 0, 0) Mg x-y-z: (0.5, 0.5, 0.5) $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Gd x-y-z (0.375, 0.375, 0.375) Mg x-y-z: (0, 0, 0) $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Gd x-y-z: (0, 0, 0) Mg1 x-y-z (0.5, 0.5, 0.5) Mg2 x-y-z (0.25, 0.25, 0.25) $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
		

Tableau I-6. Structure cristalline et paramètres de réseau des phases intermédiaires de Gd-Mg.

**I.6. Structure cristalline de type RMgx (R=Tb, X=1, 2, 3)**

Les alliages Tb-Mg ont été étudiés dans la gamme de 0 à 100% Mg, en utilisant Enquête expérimentale de Diagramme de phase Tb-Mg; les phases intermédiaires suivantes ont été identifiées et leurs structures cristallines dans la structure **B2** [20]:

<i>phase</i>	<i>Structure</i>	<i>Type</i>	<i>Group d'espace</i>	<i>a [Å]</i>	<i>Ref.</i>
TbMg	Cubique	CsCl	221 (Pm-3m)	3.778	[16]
TbMg2	Hexagonal	MgZn2	194 (P63/mmc)	6.051	[17,18]
TbMg3	Cubique	BiF3	225 (Fm-3m)	7.296	[19]

<i>TbMg</i>	<i>TbMg2</i>	<i>TbMg3</i>
Tb x-y-z (0, 0, 0) Mg x-y-z (0.5, 0.5, 0.5) $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	Tb x-y-z (0.3333333333333333, 0.6666666666666667, 0.5629) Mg1 x-y-z (0.1697, 0.3394 ,0.25) Mg2 x-y-z (0, 0, 0) $\alpha=\beta= 90^\circ, \gamma= 120^\circ$	Tb x-y-z (0, 0, 0) Mg1 x-y-z (0.5, 0.5, 0.5) Mg2 x-y-z (0.25, 0.25, 0.25) $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$
		

**Tableau I-7.** Structure cristalline et paramètres de réseau des phases intermédiaires de Tb-Mg.

### I.7. Diagramme de phase des terres rares-magnésium

#### a- Diagramme de phase (Gd-Mg)

Okamoto [21] a synthétisé un diagramme de phase plus fiable et optimal basé sur les résultats obtenus par Nayeb-Hashemi et Cacciamani [22,23].

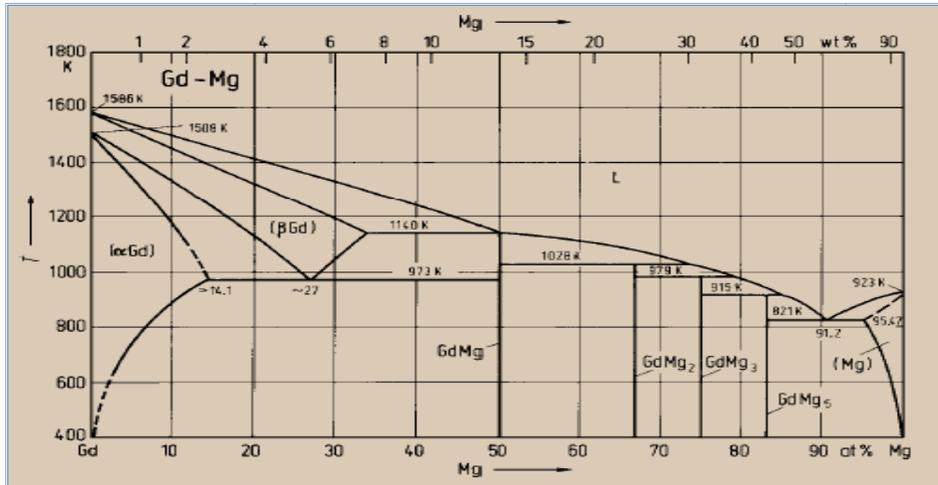


Fig I-3. Diagramme de phase de la structure Gd-Mg [21].

#### b- Diagramme de phase (Tb-Mg)

Dans le diagramme (*Terbium-Magnésium*), la solubilité solide donnée obtenues par Drits [24] concernant le magnésium les alliages riches sont également inclus.

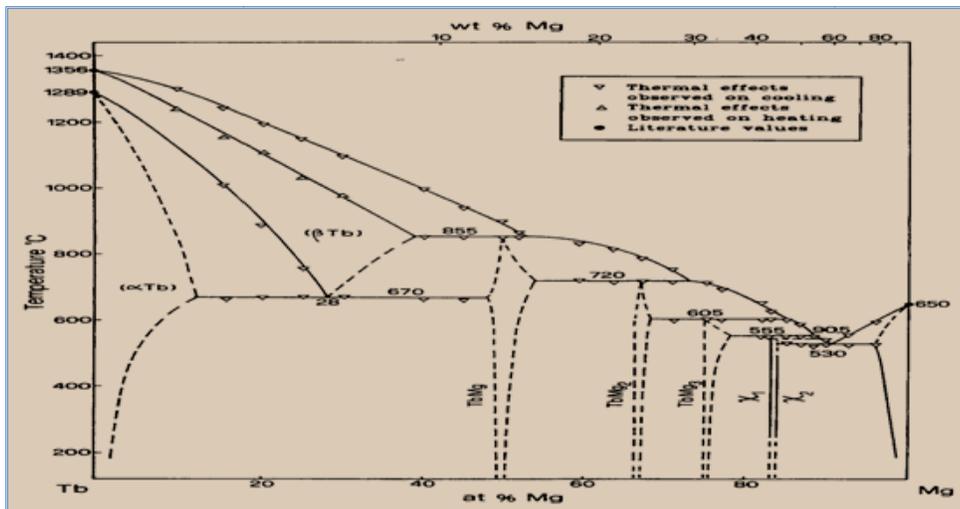


Fig I-4. Diagramme de phase de la structure Tb-Mg [24].

**Références**

- [1] CPPA. Un site du groupe - 8 -09-2014. RismaMedia (2018).
- [2] I.W. Modder, H.Bakker, Journal of Alloys and Compounds 283 -21-25 (1999)
- [3] Degeorges, 2013 ; Jordens et al. ; Liao et al. 2012 ; Klyuchaner et al, 2013 ; Yang et al, (2013)
- [4] Adapté de Christmann, 2011 ; EPA, 2012 ; HayesLabruto et al, 2013 ; Humphries, (2013).
- [5] Source : Lynas Corp. Société Chimique de France.
- [6] R.G. Pearson J. of Am. Chem. Soc, Si, 3583, (1963).
- [7] D.G. Karraker J. Chem. Educ. 4J, 427, (1970).
- [8] P Vltorge, Thèse de doctorat d'état UPMC Paris VI soutenue le25nov. (1983)
- [9] T.Moeller, D.F.Martin, L.C.Thompson, R. Ferrus, G.R. Feistel and WJ. Randall Chem. -1- 1- (1965)
- [10] A Nonat, université de Joseph Fourrée –Grenoble 1. (2007).
- [11] Roger Rumbu , introduction à la métallurgie extraction, 978-1-329-97718-14
- [12] K.H.J. Buschow, J Less-Common Metals 33 (1973) 239
- [13] Iandelli, A., Palenzona, A.: J. Less-Common Met. 9 (1965) 1
- [14] Buschow, K.H.J., Sherwood, R.C., Hsu, F.S.L.: J. Appl. Phys. 45-1510- (1978)
- [15] Buschow, K.H.J.: J. Less-Common Met. 44- 301(1976)
- [16] K.H.J. Buschow, Rep. Pro. Phys., Printed in Great Britain, 42 (1979)
- [17] K.H.J. Buschow, R. C. Sherwood, and ES.L. Hsu, "Magnetic Properties of Rare Earth
- [18] EI. Kripyakevich, V.I. Evdokimenko , I.I. Zalutsky, Dopov.Akad. Nauk. Ukr. SSR, 26- 766-(1964).
- [19] K.H.J. Buschow, G. Will, and M.O. Bargouth, J. Phys. C, Solid State Phys, 11, 2405- 2413 (1978).
- [20] Saccone, S. Delfino, D. Macchi6, and R. 3 1-16132, Genova, Italy
- [21] Okamoto, H.: J. Phase Equilibria 14 534 (1993).

[22] Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B, Materials Information Soc., Materials Park, Ohio (1990)

[23] Cacciamani, G., Saccone, A., Borzone, G., Delfino, S., Ferro, R.: *Thermochim. Acta* 199-17 -(1992)

[24] M.E. Drits, L.L. Rokhlin, E.M. Padezhnova, and L.S. Guzei, *Russ. Metall.* (9), 771-774 (1978).

## Chapitre II

### Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans ce chapitre nous allons intéresser a présenté la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT**) qui fait partie des méthodes *ab-initio*, cette méthode est le plus utilisée dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (*atomes, molécules, solides*) aussi pour prédire les propriétés physiques et chimiques des matériaux.

II.1. Introduction.....	21
II.2. L'équation de Schrödinger.....	22
II.2.1 Approximation de Born Oppenheimer.....	22
II.2.2. Approximation de Hartree (des électrons libres).....	23
II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	24
II.3.1. Théorème de Hohenberg-Kohn.....	26
II.3.2. L'approche de Kohn et Sham.....	26
II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	28
II.3.4. L'approximation de la densité locale (LDA).....	28
II.3.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	29
II.3.6. Introduction du spin (LSDA).....	30
II.4. Résolution des équations de Kohn et Sham.....	30
II.5. Origine du magnétisme des matériaux.....	32
II.6. Classification des matériaux magnétiques.....	32
II.7. Types de couplages magnétiques.....	36
II.8. Influence de la température sur les propriétés magnétiques.....	37
Références.....	39

## II.1.Introduction

Les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (**DFT**) ont été formulés en **1964** par Hohenberg et Kohn. L'objectif principal de la **DFT** est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité.

Le principe de cette théorie consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps en un problème mono-corps (*ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère les problèmes de spin*) pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la **DFT** est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie. Dans cette théorie l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , d'un système à  $N$  électrons dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Hohenberg, Kohn et Sham ont proposés cette théorie qui permet de mieux tenir compte de l'énergie cinétique et de l'énergie d'échange et de corrélation.

## II.2. L'équation de Schrödinger

Au début du *20<sup>ème</sup>* ; les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement des particules telle que les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leurs comportements sont régis par les lois de la mécanique quantique, exactement par l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui s'écrit sous la forme :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

$E$  : l'énergie propre du système.

$H$  : est l'opérateur Hamiltonien,

$\Psi$  : sa fonction propre (*fonction d'onde*).

L'Hamiltonien  $H$  du système résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (*répulsion ou attraction*) suivant la charge des particules (*ions, électrons,...*) [1]

$$H = T_N + T_e + V_{N-N} + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-2})$$

Où  $T_N$  est l'énergie cinétique des noyaux,  $T_e$  est l'énergie cinétique d'électrons,  $V_{N-N}$  est le potentiel d'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau,  $V_{N-e}$  est le potentiel d'interaction coulombienne attractive noyau-électron et  $V_{e-e}$  est le potentiel d'interaction coulombienne répulsive électron-électron. La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système de N-noyaux et N-électrons en interaction est plus difficile, pour simplifier ce problème il faut faire des approximations.

### II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Le concept de l'approximation de Born-Oppenheimer est de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger c'est-à-dire négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons ; donc les noyaux sont considérés figés et les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux [2], l'énergie cinétique des noyaux  $T_N$  est nulle et l'énergie coulombienne répulsive noyau-noyau devient constante.

L'équation de Schrödinger s'écrit avec un nouvel Hamiltonien d'électron  $H_e$  défini comme [3]:

$$H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

L'équation de Schrödinger peut être écrite sous la forme suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.4})$$

$$\left( \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_\alpha} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \psi_e(r, R_\alpha) = E_e(R_\alpha) \psi_e(r, R_\alpha) \quad (\text{II.5})$$

L'expression de  $\Psi_e$  apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre, et les positions des noyaux  $\mathbf{R}_\Omega$  sont des paramètres fixés.  $E_e$  représente l'énergie d'électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Grâce à cette approximation on simplifie le problème de  $N$  corps, on découple le mouvement d'électrons de celui des noyaux.

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement d'électrons, mais il reste encore très difficile car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, donc pour donner une solution à cette équation on passe à d'autres approximations

## II.2.2. Approximation de Hartree (des électrons libres)

Dans l'approximation de Hartree [4] l'Hamiltonien peut être écrit comme une somme d'Hamiltonien décrivant un seul électron :

$$H_e = \sum_i^{N_e} H_i \quad (\text{II.6})$$

Dans cette approximation l'électron est dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux, les effets d'échange-corrélation sont négligés et le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

L'approximation de Hartree-Fock [5] consiste à prendre comme fonction d'essai un déterminant de Slater qui est une combinaison convenable des fonctions d'ondes d'électrons :

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_N(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N \vec{\sigma}_N) \end{pmatrix} \quad (\text{II.7})$$

La fonction d'onde totale est remplacée par un déterminant de Slater. Dans ce cas les fonctions mono-électroniques sont antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons.

L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à  $N$  corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif  $V_{eff}$  qui est en partie généré par les autres électrons.

$$V_{eff} = V_H + V_X \quad (\text{II.8})$$

$V_H$  et  $V_X$  sont respectivement le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange qui s'écrivent de la forme suivante :

$$V_H = - \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II.9})$$

$$V_X = \int dr \sum_j^{N/2} \frac{\phi_j^*(r)}{|r-r'|} \phi_j(r) \quad (\text{II.10})$$

C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono-électronique de façon auto-cohérente : en utilisant la fonction d'essai. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant  $\Psi$  comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs

### II.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : *(DensityFunctionalTheory)*

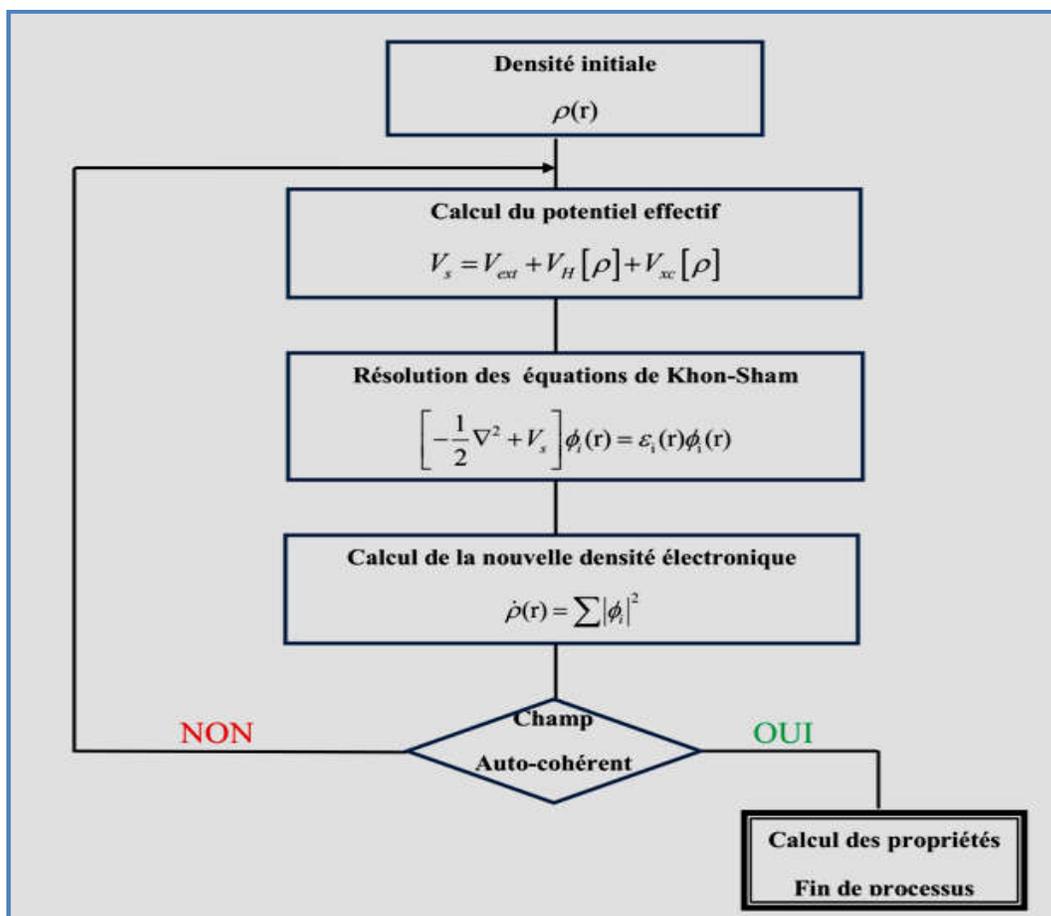
La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en **1964** et en **1965**, par Hohenberg, Kohn et Sham [**Hohenberg-1964**, **Kohn-1965**]; Est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que

Les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (*fonction d'une fonction*) de la seule densité électronique

La théorie de la fonctionnelle de la densité est actuellement la technique des premiers principes la plus largement utilisée en physique de la matière condensée. La *DFT* repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème stipule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel. Ainsi, selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, on peut connaître totalement l'état d'un système électronique en déterminant sa densité électronique et on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental en minimisant l'énergie du système.

Finalement, sur *la fig (I-1)*, un schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la DFT [6].



**Fig II-1.** Schéma illustrant les différentes étapes dans un calcul auto-cohérent réalisé par la *DFT*.

### II.3.1. Théorème de Hohenberg-Kohn

#### a- Le premier théorème

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique ( $\rho$ ) [7].

#### b) Le deuxième théorème (principe variationnel)

Il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$  exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité  $\rho(\mathbf{r})$  correspondante est la densité exacte de l'état fondamental. De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante [6] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.11})$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme *Exc*.

### II.3.2. L'approche de Kohn et Sham

Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposés, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante [8]:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{EE}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (\text{II.12})$$

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.} \quad (\text{II.13})$$

$$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{Nn} \int \frac{Z_i \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} d\mathbf{r} \quad \text{est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, électrons,} \quad (\text{II.14})$$

L'énergie cinétique de l'état fondamentale  $T_0[\rho]$  de notre système fictif est :

$$\mathbf{T}_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.15})$$

Où  $\phi_i^{KS}$  sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{KS}|^2 \quad (\text{II.16})$$

L'énergie cinétique du système réel prend la majeure partie de l'énergie cinétique exacte. La différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif de l'état fondamental  $\Delta T = T_{réel} - T_0$  est petit devant  $T_{réel}$ .

Le dernier terme de l'équation (II.12) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation.

Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient :

- la différence  $\Delta T$  entre l'énergie cinétique du système,  $T_{réel}$ , et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif. Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{ks} \phi_i^{KS} = E_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.17})$$

$$(\mathbf{T} + V_{ee} + E_{XC} + V_{ext}) \phi_i^{KS} = E_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.18})$$

$$\left[ \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) + \sum_{i=1}^{Nn} \int \frac{Z_i \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = E_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

$V_{xc}$  est le potentiel d'échange-corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

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

Les fonctionnelles  $E_{xc}$  sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie  $\epsilon_{xc}$  qui dépend de la densité d'électrons :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II.21})$$

Si nous connaissons la fonctionnel exacte  $E_{xc}$  l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte. Sachant que :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.22})$$

### II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitélaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange - corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système [9].

### II.3.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale **LDA (Local Density Approximation)** est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi [10,11].

L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point  $r$ , dépendant faiblement des variations de la densité

autour de ce même point  $r$ . Donc reproduire au mieux les caractéristiques physiques de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation plutôt que du trou lui-même. Cette approximation est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes et peut-être définie comme suit :

$$E_x^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II.23})$$

où le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron uniforme de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . De plus,  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange - corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (\text{II.24})$$

Le terme d'échange, communément appelé "échange de Dirac" [12] (*symbolisé par  $S$  du fait que cette expression fut reprise par Slater*) est connu exactement :

$$\varepsilon_x^s(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left( \left( \frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right) \right)^{1/3} \quad (\text{II.25})$$

La partie corrélation  $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$  ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme établie par Vosko, Wilk et Nussair [13] a obtenu le plus de succès. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur le gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [14].

### II.3.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la **LDA** provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent sur estimée même. Si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendances à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs **DFT**, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation.

L'approximation du gradient généralisé (**GGA**) est une amélioration significative au-delà de la **LDA**, c'est-à-dire elle tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Dans l'approximation de la **GGA** le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à ce que l'énergie d'échange - corrélation soit une fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.26})$$

Où  $f_{xc}[\rho(\mathbf{r}); |\nabla\rho(\mathbf{r})|]$  est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité. Cette énergie est définie par Perdew et Wang (1992) [15], Perdew, Burke et Ernzerhof (1996) [16], et ainsi que Perdew et Wang (1986) [17]. Introduire le spin consiste à considérer deux états  $\rho(\uparrow)$  et  $\rho(\downarrow)$  dans la matrice de densité, et le terme  $E_{xc}$  est maintenant fonction de deux spins par conséquent l'énergie d'échange-corrélation est définie de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) f_{xc}[\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r}), \nabla\rho\uparrow(\mathbf{r}), \nabla\rho\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.27})$$

L'approximation **GGA** a fait ses preuves dans de très nombreux cas, et est connue pour donner de meilleurs résultats que la **LDA**, notamment pour les systèmes magnétiques

### II.3.6. Introduction du spin (LSDA)

La généralisation de la **LDA** au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la **LSDA** où S désigne le spin électronique [18]. Introduire le spin consiste à considérer deux populations  $\rho\uparrow(\mathbf{r})$  et  $\rho\downarrow(\mathbf{r})$  dans la matrice densité.

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par [19,20] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow] = \int \epsilon_{xc}(\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.28})$$

$\epsilon_{xc}(\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r}))$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène

### II.4. Résolution des équations de Kohn et Sham

L'idée de base introduite par Kohn et Sham a été d'utiliser une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (**KS**). L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn (1923) et Lu Sham ont proposé en 1965 une idée qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. L'approche de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger

Mono-électroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{xc}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.29})$$

Où  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est le potentiel externe décrivant l'interaction électrons-noyaux,  $V_H[\rho(\mathbf{r})]$  exprime l'interaction Coulombienne classique entre paire d'électrons (*potentiel de Hartree*), et  $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  est le potentiel d'échange-corrélation.

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (\text{II.30})$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.31})$$

Les différents types de méthodes de calculs et des approximations dans le cadre de la **DFT** pour les différents termes de l'équation (II-29) ; l'énergie cinétique, le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, ainsi que la base de projection des  $\varphi_i(\mathbf{r})$ , sont regroupés dans **la figu (I-2)**.

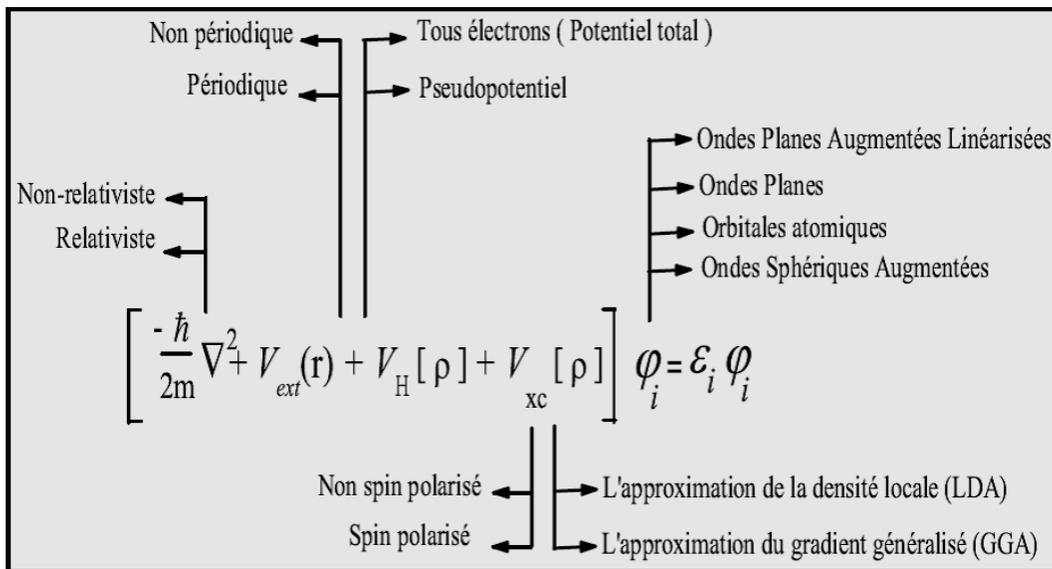


Fig II-2. Théorie de la fonctionnelle de la densité.

## II.5. Origine du magnétisme des matériaux

Le magnétisme est un phénomène les plus enceins des sciences physique, par lequel se manifestent des forces attractives ou répulsives d'un objet sur un autre, ou avec des charges électriques en mouvement.

Le magnétisme d'un atome dépend du nombre d'électrons qu'il possède, et de leur spin. Ainsi on peut déterminer le moment magnétique  $J$  d'un atome, à partir de  $L$  et  $S$ .

$$L = \left| \sum l \right| \text{ moment orbital}$$

$$S = \left| \sum s \right| \text{ moment de spin}$$

$$J = |L - S| \text{ (couche moins qu'amoitié remplie)}$$

$$J = |L + S| \text{ (couche plus qu'amoitié remplie)}$$

Lorsqu'un solide est immergé dans un champ magnétique, celui-ci ne produit pas d'effet sensible sur la structure ou les propriétés du solide à l'exception de quelques substances, dites magnétiques, pour lesquelles le champ magnétique au voisinage de l'échantillon peut être multiplié par un facteur cent voire mille. Chacun des atomes de ce solide, au contact d'un champ magnétique, se comporte comme un petit aimant caractérisé par un moment magnétique. Ce moment est d'origine électronique [21].

## II.6. Classification des matériaux magnétiques [22]

### a- Diamagnétisme

Caractérisé par la susceptibilité magnétique du milieu :  $\chi < 0$  et de faible amplitude ( $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ ), le diamagnétisme définit en général des substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques.

Il s'explique comme une réaction de la matière aux variations du champ magnétique extérieur (*loi de Lenz*).

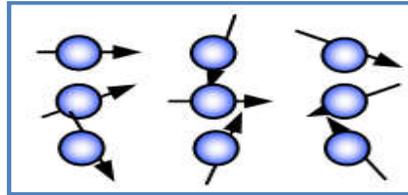
L'expression de la susceptibilité diamagnétique est la suivante :

$$\chi_d = \frac{M}{\mu_0 H} = -\mu_0 \frac{NZe^2}{6m} \langle r^2 \rangle \quad (\text{II.32})$$

Il s'agit de l'expression de Langevin corrigée par Pauli.  $Z$  représente le numéro atomique,  $\langle r^2 \rangle$  est la valeur moyenne du carré de la distance des électrons au noyau,  $N$  le nombre d'atomes par unité de volume,  $e$  la charge de l'électron et  $m$  la masse de l'électron. Nous constatons bien que  $\chi_d$  est négatif à cause du signe du courant dû au sens de rotation des électrons.

### b- Paramagnétisme

Le paramagnétisme ( $\chi > 0$  et inférieur à  $10^{-3}$ ) se rencontre dans les substances dont les atomes possèdent un moment magnétique permanent mais non couplé. L'agitation thermique disperse l'orientation des moments et sans l'action d'un champ extérieur, les moments sont dirigés au hasard et leur résultante est nulle.



Par contre, si un champ magnétique est appliqué dans le milieu, il va tendre à orienter les moments parallèlement à lui-même. Cependant, l'aimantation qui en résulte est très faible car l'effet de l'agitation thermique reste prépondérant. Le moment résultant de  $N$  atomes est donc fonction du rapport  $H/T$  du champ à la température absolue  $T$ .

La susceptibilité magnétique des substances paramagnétiques a été calculée par Langevin et Brillouin :

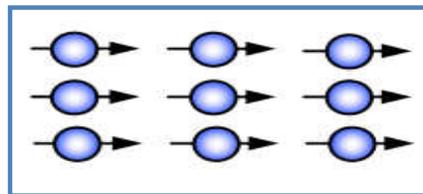
$$\chi_P = \mu_0 \frac{Nm^2}{3Kt} = \frac{C}{T} \quad (\text{II.33})$$

$C$  représente la constante de Curie,  $m$  le module du moment magnétique de l'atome et  $k$  la constante de Boltzmann ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ). De plus, cette relation n'est valable que si  $m_H \ll kT$ .

La plupart des gaz, les métaux alcalins et les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques, lorsqu'ils sont chauffés au dessus de leur température de Curie (*que nous définirons plus loin*), sont paramagnétiques.

### c- Ferromagnétisme

Dans une substance ferromagnétique, les moments magnétiques d'atomes voisins sont parallèles entre eux :



Cet alignement des moments est associé au fait qu'il existe une interaction interne appelée champ d'échange ou champ moléculaire. Ce champ d'échange peut être considéré comme l'équivalent d'une induction magnétique ( $B_E$ ). Son intensité peut atteindre  $10^4 \text{ kG}$ .

Dans l'approximation du champ moyen, chaque atome magnétique est donc soumis à un champ proportionnel à l'aimantation :

$$\vec{B}_E = K \vec{M} \quad (\text{II.34})$$

$k$  est une constante indépendante de la température et où l'aimantation  $\vec{M}$  est défini précédemment comme le moment magnétique par unité de volume. Donc, chaque spin subit l'influence de ses proches voisins. La susceptibilité magnétique des substances ferromagnétiques est donnée par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_F = \frac{C}{T - T_C} \quad (\text{II.35})$$

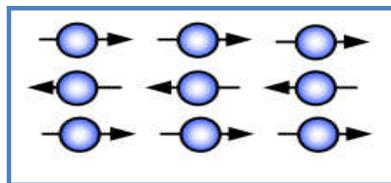
Au-delà d'une certaine température critique ( $T_C$ ), les ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se comportent comme des paramagnétiques. Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que lorsque la température augmente, l'agitation thermique des atomes augmente. Ces derniers deviennent plus mobiles et moins stables. Ainsi, dans les corps ferromagnétiques, les fluctuations des moments magnétiques atomiques, au-delà de la température de Curie sont telles, que le corps perd toute organisation magnétique et devient paramagnétique.

Il existe neuf éléments ferromagnétiques à l'état pur dans la nature : trois éléments de transition fer, cobalt et nickel, ainsi que six terre rares (*Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm*).

#### d- Antiferromagnétisme :

Dans le cas de l'antiferromagnétisme, les moments des atomes sont fortement liés avec un couplage particulier caractérisé par un arrangement antiparallèle ; Dans un matériau antiferromagnétique, les moments magnétiques de spin dans les couches adjacentes ont la même intensité et s'orientent de façon

Antiparallèle, ce qui donne une  $\chi$  nulle ou très faible. :



L'expression de la susceptibilité magnétique de composés antiferromagnétiques est donnée par la loi de Néel

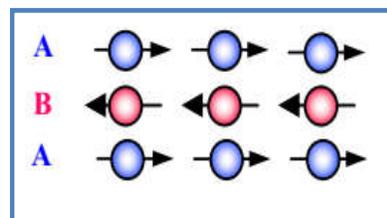
$$\chi_{AF} = \frac{C}{T + \theta_N} \quad (\text{II.36})$$

Lorsque la température augmente, l'arrangement antiparallèle se dégrade et la diminution de l'effet des forces d'alignement rend plus sensible à l'action d'un champ extérieur. Cela explique la diminution de  $\chi$  jusqu'à  $\theta_N$ , appelée température de Néel ;

à laquelle le couplage antiferromagnétique disparaît. Pour  $T > \theta_N$ , le composé devient paramagnétique.

### e- Ferrimagnétisme

Par définition, un matériau ferrimagnétique est un matériau qui possède deux sous-réseaux qui n'ont pas la même aimantation : Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques de spin s'orientent de façon antiparallèle comme dans un antiferromagnétique. Cependant, les moments magnétiques dans les couches en alternance n'ont pas la même intensité de sorte qu'il y a une magnétisation spontanée comme dans un ferromagnétique.



A l'intérieur d'un domaine, les moments de spins des atomes peuvent être opposés; le moment résultant étant positif, négatif ou nul. Le parallélisme ou l'antiparallélisme des moments de spin est déterminé par la condition d'énergie d'échange minimale compte tenu de la valeur de l'intégrale d'échange.

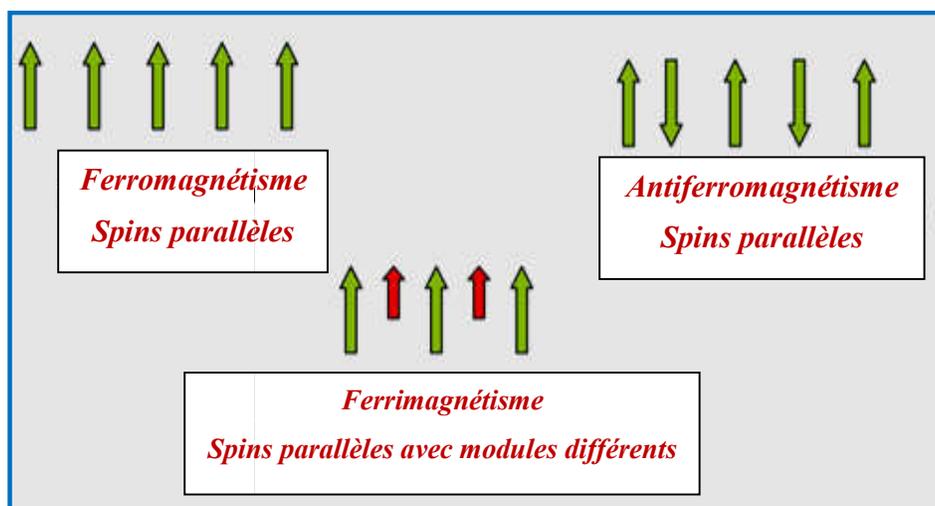


Fig II-3. Différentes configurations des spins dans les matériaux magnétiques

## II.5.2. Types de couplages magnétiques

L'énergie qui couple les porteurs de moment magnétique avec ses voisins dépend du recouvrement des orbitales électroniques qui donnent le moment (*3d pour les métaux, 4f pour les terres rares*). Si elles ne se recouvrent pas l'énergie de couplage est nulle. On appelle cette énergie "*énergie d'échange*" car elle correspond à l'échange d'électrons *3d* entre voisins magnétiques (*pour les terres rares il n'y a pratiquement pas d'échange d'électrons 4f car cette couche est une couche internerne*).

On comprend donc que l'énergie d'échange sera fortement dépendante de la distance entre voisins.

Ni les gaz ni les liquides ne peuvent être magnétique car la distance entre atomes est trop grande. Dans les métaux, toute addition d'un élément qui modifie le paramètre de maille du cristal modifie le comportement magnétique a fortiori si cet élément ne porte pas de moment magnétique.

En fonction du degré de recouvrement des orbitales, l'énergie d'échange peut être soit positive soit négative.

Le diamagnétisme existant pour tous les éléments mais le phénomène peut être caché par un autre plus fort, paramagnétisme et ferromagnétisme. Au-delà de leur point de Curie, tous les matériaux Ferri et ferromagnétiques sont paramagnétiques.

L'antiferromagnétisme disparaît aussi avec la température. Seuls le ferromagnétisme et le ferrimagnétisme ont une utilité pratique en raison de leur susceptibilité élevée [23].

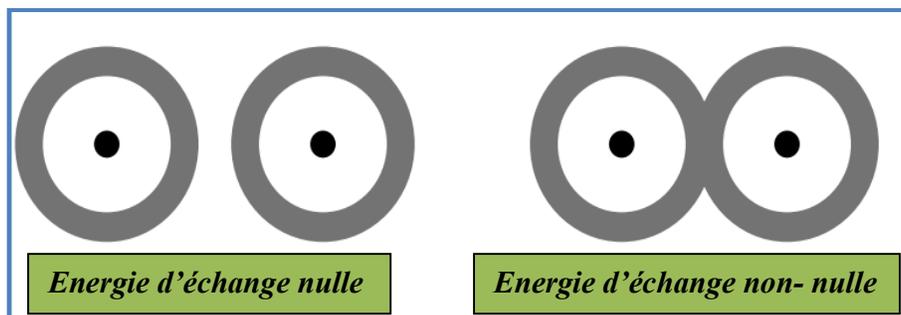


Fig II-4. Représentation schématique du recouvrement d'orbitales.

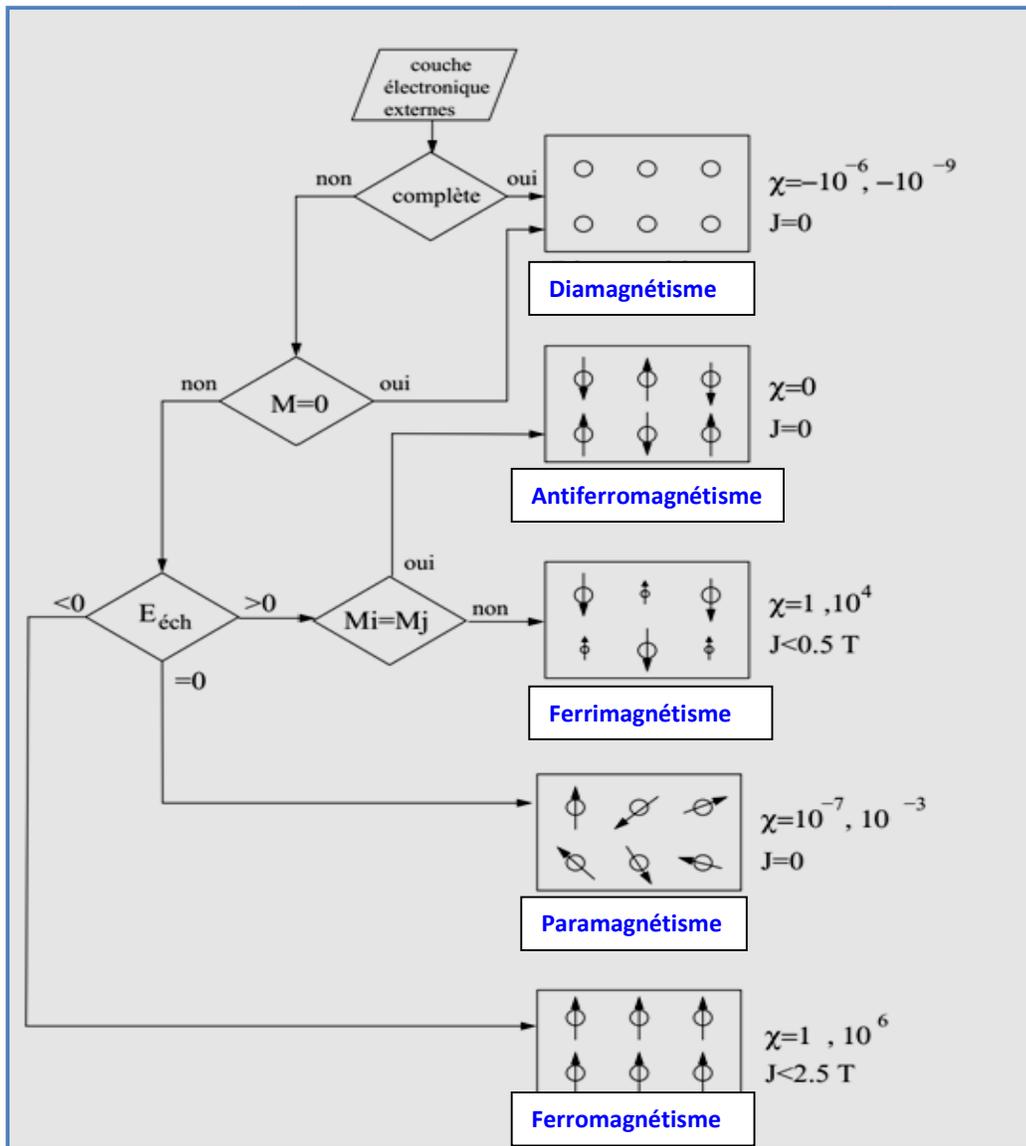


Fig II-5. Types de couplages magnétiques.

## II.6. Influence de la température sur les propriétés magnétiques

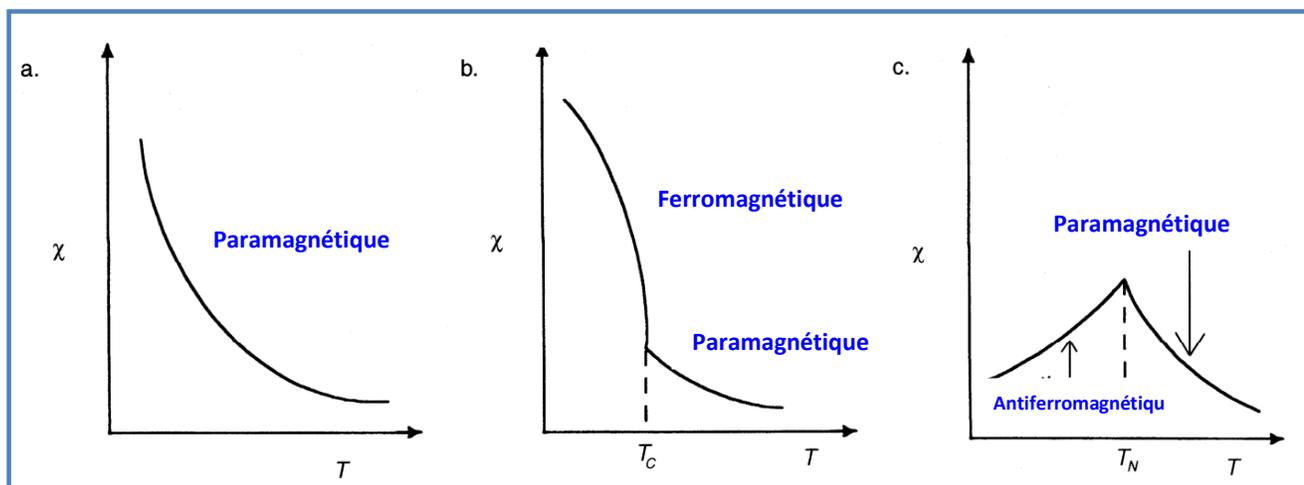
La température peut modifier les propriétés magnétiques des matériaux essentiellement par [24] :

- soit par une évolution irréversible de leurs compositions locale (*vieillessement*). Dans ce cas, la durée de maintien en température du matériau est également importante puis qu'il s'agit d'une réaction chimique lente,
- soit par la variation réversible de leurs paramètres électromagnétiques ( $J_s, \rho, K_I, \lambda$ ) avec la température.

L'effet de la température sur le ferromagnétisme est très important. Lorsque la température augmente, l'énergie thermique tend de plus en plus à rompre l'alignement spontané des atomes. A la température de Curie  $T_C$ , les forces d'échanges sont complètement surmontées et le ferromagnétisme disparaît [25]. Aux températures supérieures au point de Curie, le matériau se comporte comme un matériau paramagnétique. Cette chute de perméabilité joue bien évidemment sur la valeur de l'aimantation à saturation  $M_s$ , qui décroît quand la température augmente jusqu'à une valeur minimale (égale à  $\mu_0 H$ ) au point de Curie [26].

Cet effet n'est cependant pas aussi brutal qu'il y paraît. L'aimantation à saturation est une caractéristique magnétique statique. C'est un paramètre qui dépend notamment de la composition du matériau magnétique et de sa structure.

Pour un matériau paramagnétique,  $\chi$  diminue avec l'augmentation de  $T$  à cause de l'agitation thermique qui réduit l'alignement des moments magnétiques (*individuels*) le long du champ extérieur. Pour un matériau ferromagnétique,  $\chi$  diminue avec l'augmentation de  $T$  à cause de l'agitation thermique qui réduit l'alignement des moments magnétiques dans les domaines. Au-dessus de  $T_C$ , l'énergie thermique est suffisante pour détruire l'alignement coopératif et le matériau devient paramagnétique.



**Fig II-6.** L'influence de la température sur le magnétisme : (a) un paramagnétique, (b) un ferromagnétique (montrant une transition ferromagnéto-paramagnétique) et (c) un antiferromagnétique

(Montrant une transition antiferromagnéto-paramagnétique).

**Références**

- [1] E. Schrodinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926); E. Schrodinger, *Ann. Phys.*, 79 361(1926) .
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, *Am Physik* 84 457(1927).
- [3] P. Kiréev, *La physique des semi-conducteur Livre 2 édition, édition Mir Moscou* (1975)
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.* 2489 (1928)
- [5] V. Fock and D. R.Hartree, *Z.Phys.* 61, 126 (193)
- [6] S. Benyettou, S. Said, N Bouarissa *chemical Phys* 457 147-151(2015)
- [7] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.*136 864 (1964)
- [8] W. Kohn, L .J. Sham, *Phys. Rev.* .140 1133 (1965).
- [9] Maylis Orio. *Université Joseph-Fourier - Grenoble I*, (2007).
- [10] R. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohn, *Phys. Rev. B* 34 1017 (1986).
- [11] R. M. Wentzcovitch, L. M. Cohn and P. K. Lam, *Phys. Rev. B* 36 6058 (1987).
- [12] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [13] S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [14] D. M. Ceperley et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [16] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [17] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys.Rev. B.* 33, 8800 (1986).
- [18] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. *Phys. Rev. B* 48, 4978 (1993).
- [19] B Winkler P. Blaha and K Schwarz, *Am. Mineralogist* 81 545 (1990)
- [20] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett* 74 1387 (1995).
- [21] J. Degauque, “Matériaux magnétiques”, Tome 1 - cours INSA Toulouse (2001-2002).
- [22] *Sandrine*. Science – Technologie – Santé Université de Limoges, (00-2006).

[23] Frédéric MAZALEYRAT Institut Universitaire de Formation des Maîtres de Créteil 17-10-(2006).

[24] Georges Couderchon, “Alliages magnétiques doux”. Techniques de l’Ingénieur, M350, 09 (1998).

[25] Afef Kedous-Lebouc. NSIEG, 2ème NRJ, (2005/2006).

[26] Pierre Brissoneau, “Magnétisme et matériaux magnétiques pour l’électrotechnique” (1997).

## Chapitre III

### La méthode de calcul FP-LAPW

Plusieurs méthodes de calculs basées sur le formalisme de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) ont été développées Pour déterminer les propriétés de solides, la structure de bande électronique ainsi que l'énergie totale ; le but de ce chapitre est de présenter une des méthodes les plus précises et nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées *FP-LAPW*. A la fin de ce chapitre nous présentons un code développé dite (*Wien2k*) appliqué pour les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules.

III.1. Introduction.....	42
III.2. La méthode des ondes planes augmentées ( <i>APW</i> ).....	43
III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées ( <i>LAPW</i> ).....	45
III.4. La détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	46
III.5. Amélioration de la méthode <i>FP-LAPW</i> .....	48
III.5.1 La méthode ( <i>LAPW+LO</i> ).....	49
III.5.2. La méthode ( <i>APW+lo</i> ).....	49
III.6. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ).....	50
III.7. Potentiel d'échange et de corrélation.....	51
III.8. Le code Wien2k.....	51
III.9. Le principe de la méthode <i>FP-LMTO</i> .....	53
Références.....	55

### III.1.Introduction

D'une façon générale pour résoudre l'équation de Kohn et Sham, plusieurs méthodes de calculs ont été développées pour ; Parmi ces méthodes les méthodes dites *ab-initio* ; *FP-LAPW (full-Potential Linearized Augmented Plane Wave)* ou (*la méthode des ondes planes augmentées linéarisées*) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*).Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

### III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées linéaire (*LAPW*: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], et Koeling [2], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (*APW*: Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [3, 4, 5] :

Cette dernière (*APW*) est basée sur l'approximation Muffin-Tin (*MT*) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions : des sphères appelées «Muffin-Tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$  et régions interstitielles (figure (II-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères *MT* et ondes planes dans la région interstitielle :



Fig III-1 : Représentation du potentiel *Muffin-tin*.

La fonction d'onde s'écrit de la forme suivante :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r > R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

$A_{lm}$  et  $C_G$  sont les coefficients de développement.

$\Omega$  est le volume de la maille unitaire.

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

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

$E_l$  est l'énergie de linéarisation,  $V(r)$  la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (III-2) sont orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère qui est représenté dans l'équation (III-3) [1] :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2U_2}{dr^2} \quad (\text{III-3})$$

$U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Au problème de l'asymptote, quelques difficultés de calcul aperçu dans la méthode *APW*.

Dans cette méthode, *Slater* a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(\mathbf{r})$  aux limites des sphères dans la méthode *APW*, les coefficients  $A_{lm}$ ,  $C_G$  sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_1(R_\alpha)} \sum C_G J_l(|\mathbf{K} + \mathbf{g}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \quad (\text{III-4})$$

$R$  est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

$J_l$  est la fonction de Bessel à l'ordre  $l$

$A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$ .

Les paramètres de l'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnel dans la méthode *APW*.

Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (*APW*)

La méthode *APW* présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(R_\alpha)$  au dénominateur.

Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  pour lesquelles la fonction  $U_l(R_\alpha)$  s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients  $A_{lm}$  divergent, à ce moment les fonctions radiales et les ondes

Planes seront découplées. De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire.

### III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode *LAPW* Anderson [1] En (1975) ; et Koeling [2] ; Arbman [6], dans cette méthode *FP-LAPW*, les fonctions de base dans les sphères *MT* sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$ ,  $Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $U$ , sont définies comme dans la méthode *APW* (III-2) et la fonction  $U_l(r)$ ,  $Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U$  et  $\dot{U}$  assurent, à la surface de la sphère *MT*, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur.

Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (*LAPWs*) de la méthode *FP-LAPW* :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$ , correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$ , et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ .

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III-7})$$

$O((E - E_l)^2)$  : représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode *FP-LAPW* assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit, elle, les

fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode **FP-LAPW** entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $(E-E_I)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E-E_I)^4$ .

Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions **LAPWs** forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_I$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode **APW**. En général, si  $U_I$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_I$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère **MT** ne se posera pas dans la méthode **FL-LAPW**.

Takeda et Kubler [7] ont proposé une généralisation de la méthode **LAPW** dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{II}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

On retrouve la méthode **FP-LAPW** standard pour  $N=2$  et  $E_{II}$ , proche de  $E_{I2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode **FP-LAPW** standard. Singh [8] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

Quelques avantages de **LAPW** par rapport à **APW** qu'on peut les résumer en quelques lignes :

Dans la méthode **LAPW**, les énergies des bandes (*au K-point donné*) sont obtenus avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'**APW**, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

Le problème d'asymptote (*à la limite de la sphère*) ne se pose pas dans **LAPW c.-à-d.** suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (*la continuité*) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales. Les fonctions de base de **LAPW** ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnel au contraire de l'**APW** où le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel. Dans la méthode **LAPW**, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

### III.4. La détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de **MT**.

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

$$\Phi(\mathbf{K}_m) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{K}_m \mathbf{r}) \quad (\text{III-8})$$

Avec  $\Omega$  est le volume de la cellule élémentaire,  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde et  $\mathbf{K}_n$  est un vecteur du réseau réciproque, avec :  $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$ .

Dans la région sphérique :

$$\Phi(\mathbf{K}_m) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} U_l(E_l)] Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}}) \quad (\text{III-9})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère de *Muffin-Tin* permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh :

$$\Phi(\mathbf{K}_n, R) = 4\pi\Omega^{\frac{1}{2}} \sum_{lm} i^l j_l(\mathbf{K}_n, R) Y_{lm}^* Y_{lm}(R) \quad (\text{III-10})$$

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

$$A_{lm}(\mathbf{K}_n) = 4\pi R^2 \Omega^{\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{K}_n) \alpha_l(\mathbf{K}_n) \quad (\text{III-11})$$

$$\alpha_l(\mathbf{K}_n) = \frac{\dot{U}_l \frac{d}{dr} j_l(\mathbf{K}_n, R) - U_l \frac{d}{dr} (\dot{U}_l) j_l(\mathbf{K}_n, R)}{R^2 \left[ \left( \frac{d}{dr} (U_l) \dot{U}_l - U_l \frac{d}{dr} (\dot{U}_l) \right) \right]} \quad (\text{III-12})$$

$$B_{lm}(\mathbf{K}_n) = 4\pi R^2 \Omega^{\frac{1}{2}} i^l Y_{lm}^*(\mathbf{K}_n) b_l(\mathbf{K}_n) \quad (\text{III-13})$$

$$b_l(\mathbf{K}_n) = \frac{\frac{dU_l}{dr} j_l(\mathbf{K}_n, R) - U_l \frac{d}{dr} j_l(\mathbf{K}_n, R)}{R^2 \left[ \left( \frac{d}{dr} (U_l) \dot{U}_l - U_l \frac{d}{dr} (\dot{U}_l) \right) \right]} \quad (\text{III-14})$$

$$\alpha_l(\mathbf{K}_n) = \dot{U}_{l'j_l}(n) - \dot{U}_{l'j_l}(n) \quad (\text{III-15})$$

$$b_l(\mathbf{K}_n) = U_{l'j_l}(n) - U_{l'j_l}(n) \quad (\text{III-16})$$

Où  $j_l(\mathbf{K}_n, R)$  est remplacé par  $j_l(n)$ .

Cette procédure dans la méthode *FP-LAPW* a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode *APW*.

### III.5. Amélioration de la méthode FP-LAPW

Le principe de la méthode *FP-LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [1]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergies : Par exemple, les matériaux avec des orbitales *4f* [10, 11] et les éléments des métaux de transition [12, 13, 14]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

#### a- Les fenêtres d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour résoudre le problème du semi-cœur est celle qui consiste à couper le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [11, 15] la figure III-2. une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode *LAPW*, indépendants, mais toujours avec le même potentiel

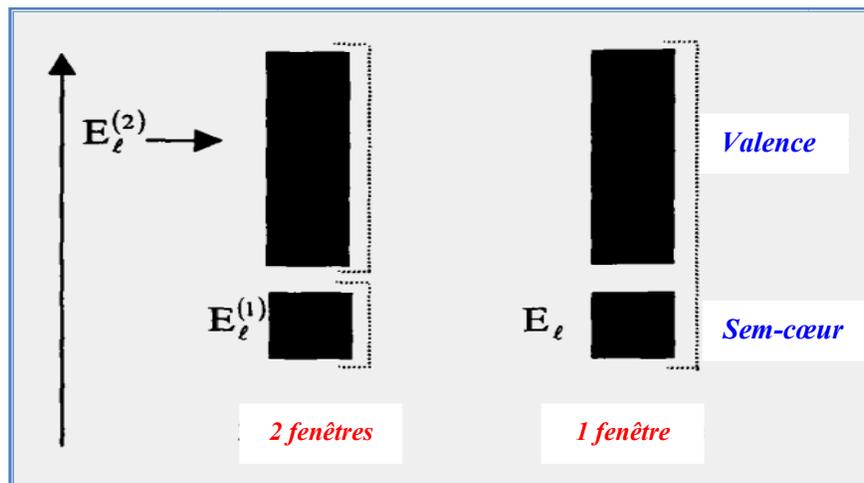


Fig III-2 : Représentation Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

La méthode *FP-LAPW* est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $\hat{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes (*fantômes*) entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

### b- Le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode *LAPW* consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [7], Smrcka [16], Petru [17] et Schanghnessy [18]. Récemment Singh [19] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{III-17})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$ , et  $B_{lm}$  précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

#### III.5.1.La méthode (LAPW+LO)

Afin d'améliorer la linéarisation et rende possible le traitement des états de valence et de semi-cœur dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales dites locales (*LO*) sont intégrées dans la base de la méthode *LAPW* [20], et se composent d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. Une orbitale locale (*LO*) est définie comme suit :

$$\phi_r \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-18})$$

$C_{lm}$ : sont des coefficients possédant la même nature des coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$

#### III.5.2.La méthode (APW+lo)

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [21] ont proposés une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de *LAPW+LO*. Cette méthode dite « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (*comme était la méthode LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de *APW*.

Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-19})$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+LO* définies par :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-20})$$

Dans un calcul, une base mixte *LAPW et APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (*comme les états 3d des métaux de transition*), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [22].

### III.6. Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère *MT*. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode *APW*, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode *FP-LAPW* exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir

Un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$  [23].

### III.7. Potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel utilisé dans les équations de Kohn et Sham comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien  $V_c(\mathbf{r})$ . Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ( $V_H(\mathbf{r})$  et du potentiel nucléaire) qui est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (*électronique et nucléaire*) :

$$\nabla^2 V_c(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (\text{III-21})$$

Dans l'approximation de la densité locale (*LDA*), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien  $V_c(\mathbf{r})$ . Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de *la Fig (III-3)*. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [24, 25].

Mattheiss [15] a utilisé la formule de Wigner [26] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[ 0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{\left((1 + 12.57\rho^{1/3})\right)^2} \right] \quad (\text{III-22})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.

### III.8. Le code Wien2k

Le code WIEN2k un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*) basé sur la méthode *FP-LAPW*. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [24] (*Vienna University of Technology, Austria*) Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Wien2k [25], contient des différents programmes indépendants qui sont liés par le *C-SHELL SCRIPT*. L'usage des différents programmes est présenté dans *la figure (III.3)*.

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

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

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

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

**DSTART:** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0:** Génère le potentiel à partir de la densité.

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

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

**LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.

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

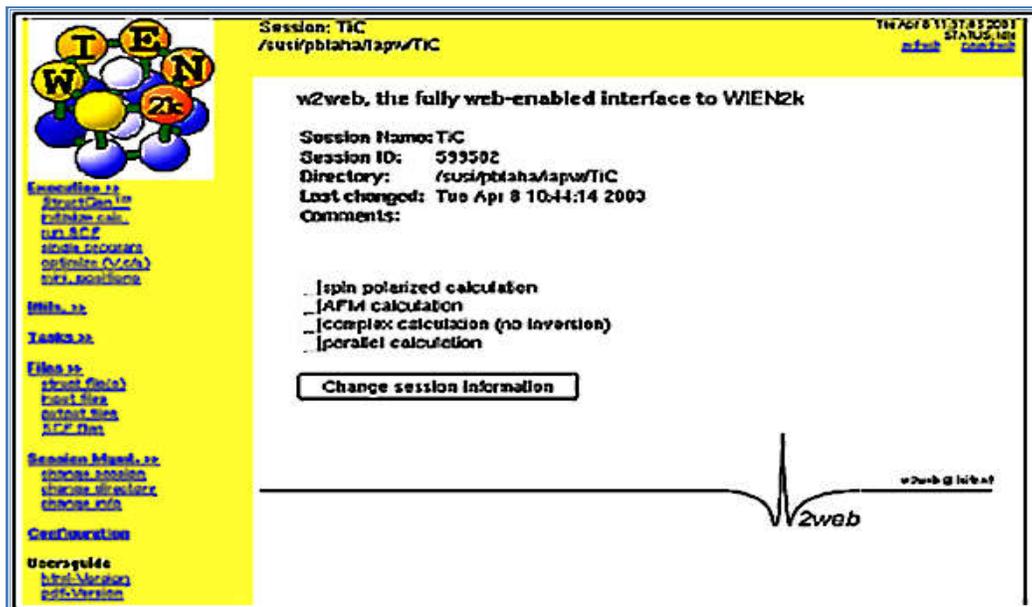


Fig III-3: Fenêtre principale de *w2web*.

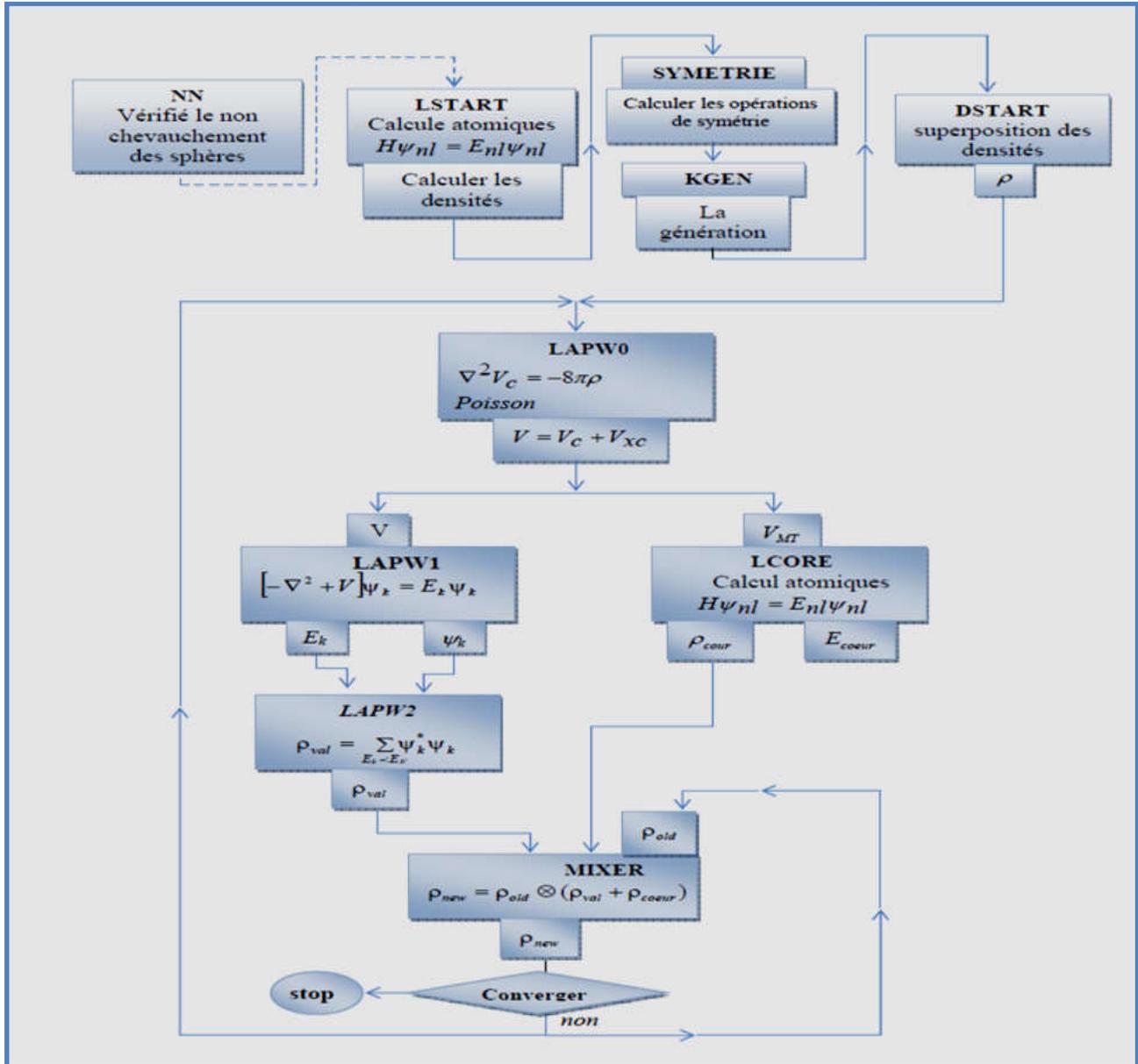


Fig III-4: Schéma du code WIEN2k.

### III.9. Le principe de la méthode FP-LMTO (Full Potential – Linearized Muffin Tin Orbitals)

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [1]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeurs dans les temps de calcul. La méthode des orbitales Muffin Tin (MTO) a été introduite pour la première fois par Anderson en 1971 et Wooly en 1973 [12,29] qui se base sur l'approximation Muffin-Tin pour construire une base des fonctions d'ondes. L'un des principaux avantages de cette méthode est l'efficacité computationnelle qui est obtenue en supprimant la dépendance en l'énergie de la fonction d'onde KKR [30]. Les (MTO) forment une base des orbitales localisées augmentées, leurs but

principal est de fournir une interprétation satisfaisante pour la structure électronique des matériaux en façon d'un minimum de base d'orbitales [31,32].

Dans cette méthode la fonction d'onde dans la région interstitielle est exprimée par la superposition des ondes sphériques centrées aux différents atomes et non pas par la superposition des ondes planes.

Dans la *FP-LMTO*, la maille élémentaire est divisée en deux régions : la région des sphères non chevauchant environnant les sites atomiques (*sphères MT*) et la région interstitielle entre les sphères où l'idée est que la densité de charge et le potentiel sont représentés sans aucune d'approximation de forme.

Les fonctions de bases, la densité électronique et le potentiel sont développés en termes des ondes sphériques à l'intérieur des sphères *MT* et en séries de Fourier dans la région interstitielle [33].

La densité de charge et le potentiel sont varié rapidement à l'intérieur des sphères *MT*, par contre dans les régions interstitielles sont varié lentement.

*Références*

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] D.D. Koelling et G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975)
- [3] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 39, 1760 (1989).
- [4] R. Wentzcovitch, K.J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 34, 1071 (1986).
- [5] R. Wentzcovitch, M. L. Cohen, and Pui K. Lam, Phys. Rev. B 36, 6058 (1987).
- [6] H. C. Hwang, and J. Henkel, Phys. Rev. B 17, 4100 (1978).
- [7] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979)
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [10] D.J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [11]: S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990)
- [12] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [13] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46, 1321 (1992).
- [14] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992)
- [15] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986)
- [16] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [17] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, 62 (1985).
- [18] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14, 1671 (1987).
- [19] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [20] D.J. Singh Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [21] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [22] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 95134 (2001).
- [23] Fouad EL Haj Hassabn, A L'université de Metz . L 335.2- L 335.10 (2000).

- [24] R.C. Singleton, IEEE Trans. AudioElectroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [25] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [26] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934)
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, , Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- [28] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998)
- [29] K.Ohno, K.EsfarjanietY.Kawazoe, "Computational Materials Science"(Germany:Springer, 1999)
- [30] O. K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, R. W. Tank, C. Arcangeli, O. Jepsen et G. Krier, Developing the MTO Formalism Lecture Notes in Physics Volume 535 3-84(2000)
- [31] R.M. Martin, "Electronic Structure:Basic Theory practical methods " Cambridge university press,2004
- [32] J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx, NIC series, vol 31, pp.85-129 (2006)
- [33] H. Dreyss, "Electronic Structure and Physical Properties of Solids", Germany:Springer,(1998)

# ***Résultats et Discussions***

## *Chapitre IV*

### *Résultats et Discussion*

IV.1. Introduction.....	59
IV.2. Méthode Computationnelle de <b>GdMg</b> , <b>GdMg2</b> et <b>GdMg3</b> .....	61
IV.3.1. Propriétés structurales et État magnétique.....	62
IV.3.2. Propriétés électroniques et magnétiques.....	66
IV.4. Propriétés optiques.....	73
IV.5. Méthode Computationnelle de <b>GdBe</b> et <b>GdCa</b> .....	79
IV.5.1. Propriétés structurales et État magnétique.....	79
IV.5.2. Propriétés électroniques .....	85
IV.6. Propriétés mécaniques et constantes élastiques.....	88
IV.7. Température de Debye.....	92
IV.8. Propriétés thermodynamiques.....	93
<i>Références</i> .....	102

## 1. Introduction

Les composés à base de terres rares sont aujourd'hui largement utilisés dans plusieurs domaines de recherche, en électronique et en spintronique [1]. L'industrie des composants électroniques et la technologie spintronique reposent essentiellement sur ces composés ; cela est dû à leur comportements électroniques et surtout magnétiques [2]. Pour toutes ces raisons, les chercheurs ont concentrés leurs travaux sur l'exploration de ces composés afin de mettre en évidence une éventuelle utilisation nouvelle qui représente l'une des raisons du progrès technologique actuel.

La prédiction théorique faisait partie de ces contributions par la proposition de plusieurs composés innovants basés sur des éléments de terres rares [3].

Les composés à base de gadolinium, en particulier ceux de type GdX, GdX<sub>2</sub> et GdX<sub>3</sub>, ont attiré l'attention des chercheurs, car ils sont largement utilisés dans plusieurs industries et domaines technologiques [4] grâce à leur propriétés électroniques et magnétiques [5], thermodynamiques, propriétés intermétalliques [6], supraconductrices [7], phénomènes de Kondo [8] et de nombreuses autres propriétés de même importance [9].

GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> font partie intégrante de cette famille de matériaux et ont fait l'objet de plusieurs études réalisées afin de mieux comprendre le comportement de ces composés pour une éventuelle utilisation objective et optimale.

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont montrées que GdMg possède une structure **B2-CsCl** du groupe d'espace  $n^{\circ} 221$  [10-12] et a affirmé que c'est un métal ferromagnétique [13,14]. U. Köbler et al. ont montrés que pour GdMg, les composantes longitudinales et transversales de l'ordre des moments Gd à différentes températures [14]. En utilisant la simulation de la dynamique moléculaire, Y. Wu et W. Hu [10] ont étudié l'effet de la température sur l'évolution du paramètre de réseau ainsi que de l'énergie cohésive de GdMg. Leur travail aussi comprend une étude détaillée des constantes élastiques et du comportement vibratoire de GdMg.

En utilisant la méthode orbitale linéaire de muffin-étain (**LMTO**), A. E. Baranovskiy et al. [15] ont étudié les propriétés magnétiques et électroniques de plusieurs composés de type GdM<sub>2</sub> dans leurs phases paramagnétiques et ferromagnétiques dont GdMg<sub>2</sub> fait partie. Ces composés cristallisés dans la structure **C15-MgCu<sub>2</sub>** du groupe d'espace # 227 [16].

K.H.J. Buschow et al. [17] ont étudié la structure de GdMg<sub>3</sub> par diffraction des rayons X d'où ils ont constaté qu'elle cristallise dans la Structure **D03-Fe<sub>3</sub>Al** avec groupe d'espace # 225. Ils ont également déduit que GdMg<sub>3</sub> est ferromagnétique pour des températures inférieures à celles de Curie (**117 K**).

Quelques années plus tard, un autre travail a été effectué par K.H.J. Buschow, G. Will et M.O. Bargoutht [18] dans le but d'enquêter sur les propriétés magnétiques de  $GdMg_3$  et  $TbMg_3$  en utilisant une autre méthode de préparation différente de celle utilisée précédemment par K.H.J. Buschow et al. [17] à partir desquels ils ont constaté qu'à basse température, le comportement magnétique de  $GdMg_3$  devient antiferromagnétique

Malgré le nombre d'études réalisées sur les propriétés structurales, magnétiques et optoélectroniques de  $GdMg$ ,  $GdMg_2$  et  $GdMg_3$ , beaucoup d'informations sur leurs propriétés restent inconnues, en particulier celles de l'état fondamental (*à 0 K*). Cela nous a fortement motivé à prendre la réalisation d'un travail basé sur la méthode *FP- (L APW + lo)* afin de prédire l'état fondamental magnétique et optoélectronique

Les propriétés de ces composés dans leur structures cristallines, donc leurs cellules primitives sont représentées respectivement sur *la Fig IV-1 (a – c)*.

*Ce travail est organisé comme suit :*

Après l'introduction, nous trouvons les détails théoriques et les valeurs des paramètres d'entrée utilisés ainsi que les bases de la théorie adoptée. La section résultats et discussions contient tous les résultats obtenus avec leurs interprétations détaillées des matériaux à base terres rares qui sont  $GdMg$ ,  $GdMg_2$  et  $GdMg_3$  ainsi  $GdBe$  et  $GdCa$  et à la fin, nous avons conclu notre travail en citant tous les points remarquables de ce travail.

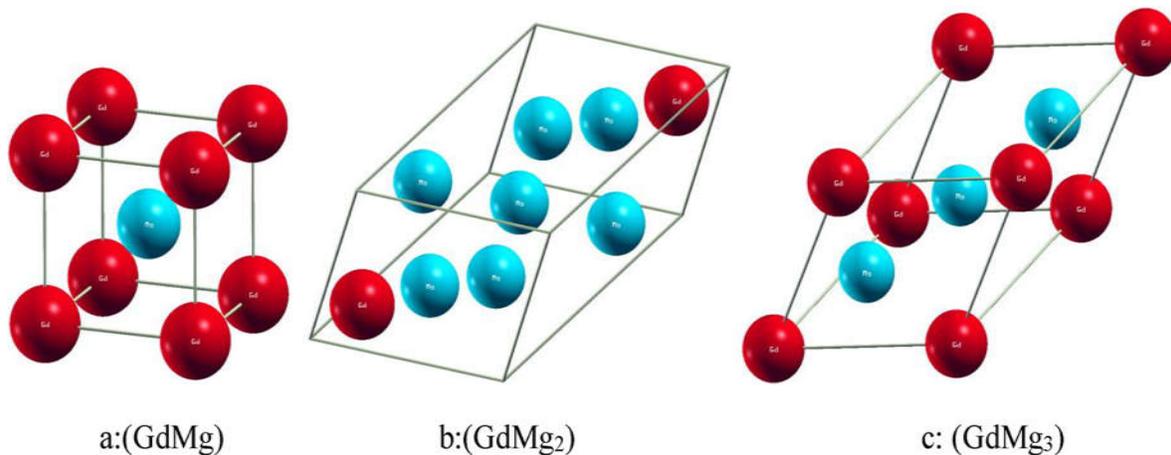
## IV.2.Méthode Computationnelle de GdMg, GdMg2 et GdMg3

L'objectif principal de nos travaux est l'étude de l'état magnétique et des propriétés optoélectroniques de GdMg, GdMg<sub>2</sub> et Composés GdMg<sub>3</sub> utilisant la méthode *FP- (L APW + lo)* [20,21] telle que mise en œuvre dans le code *WIEN2k* [22,23]. Les calculs ont été effectués en utilisant *GGA-PBE* [24] comme fonction de corrélation d'échange. Il est bien connu que les fonctionnalités basées sur *LDA / GGA* ne traitent pas avec précision les propriétés optoélectroniques d'éléments fortement corrélés, notamment ceux contenant des coques *3D, 4f et 5f* et partiellement remplis [25].

Plusieurs méthodes et modèles théoriques ont été proposés pour résoudre ce problème. Dans notre travail, nous avons utilisé la Hubbard correction ajoutée à la fonctionnalité *GGA (GGA + U)* afin de remédier à ce problème après l'estimation du Coulomb effectif paramètre d'interaction "*U*" des électrons localisés fortement corrélés de l'atome de gadolinium avec la méthode *LDA* contrainte "*CLDA*" [26,27].

Le choix optimal des paramètres d'entrée est essentiel pour tout calcul basé sur les méthodes du premier principe. Dans notre travail, plusieurs paramètres sont été choisis pour assurer une très bonne précision des résultats et une bonne convergence de l'énergie totale. Utiliser *FP- (LAPW +lo )* méthode, le paramètre *R.KMAX* permet la détermination du nombre d'ondes planes pour assurer une très bonne précision, une valeur de **8,5** a été choisie. Dans les sphères atomiques, *l = 10* a été choisi pour La valeur maximale de l'onde partielle et de *G<sub>max</sub> = 12* a été prise comme valeur maximale pour augmenter la densité de charge dans la série de Fourier.

Afin de déterminer la phase magnétique la plus stable à l'état fondamental, les différentes structures de GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> ont été étudiés en plusieurs phases magnétiques (*NM, FM, AFM1, AFM2 et AFM3*) à partir desquelles un choix différent de K-points dans la zone Brillouin [28] a été pris pour assurer une bonne précision des calculs et obtenir des résultats dans un délai raisonnable. **1500** et **3000** points étaient Choisis respectivement pour les calculs non magnétiques et ferromagnétiques alors que pour les calculs antiferromagnétiques, la cellule GdMg<sub>2</sub> est grande relativement à celui de GdMg et GdMg<sub>3</sub> donc un choix de **400** points a été choisi pour les calculs AFM de GdMg<sub>2</sub> et **1000** points pour ceux de GdMg et GdMg<sub>3</sub>. L'énergie a été choisie comme critère de convergence du cycle auto-cohérent pour une précision de **10–5Ry**.



**Fig IV-1.** Représentation des structures cellulaires unitaires de GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub>.

### IV.3.1. Propriétés structurales et État magnétique

Plusieurs études ont été réalisées pour décrire les propriétés magnétiques de GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> pour différentes températures, mais il existe peu d'informations sur le comportement magnétique de l'état

Fondamental de ces composés. La prédiction de la phase magnétique de GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> (*à 0 K*) fait partie des objectifs de ce travail, et qui est possible avec *DFT*. À atteindre cet objectif, et pour chacun des matériaux étudiés, le volume unitaire des différentes phases magnétiques (*NM, FM, AFM1, AFM2 et AFM3*) ont été évalués autour de la position d'équilibre afin de déterminer lequel a la plus faible énergie (*le plus phase magnétique stable*) et ceci en ajustant les courbes  $E = f(V)$  avec l'équation de Murnaghan [29].

D'autre part, pour pouvoir orienter les spins des atomes de gadolinium en fonction de différentes configurations de spin [( $\downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$ ) pour *AFM1*, ( $\uparrow \uparrow \downarrow \downarrow$ ) pour *AFM2* et ( $\uparrow \downarrow \downarrow \uparrow$ ) pour *AFM3*], la symétrie de la cellule unitaire était brisée et quatre atomes de gadolinium (*Gd1, Gd2, Gd3 et Gd4*) ont été simultanément sélectionnés comme atomes inéquivalents.

*FigIV-(2-4)* montrent les variations de la cellule unitaire de GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> en fonction de son énergie dans les différentes zones magnétiques. Configurations (*NM, FM, AFM1, AFM2 et AFM3*). On peut en déduire que pour GdMg, la *FM* est la phase magnétique la plus stable et selon *le tableau IV-1*, son énergie totale minimale est très proche de celle de l'*AFM1*, ce qui permet de dire que GdMg est ferromagnétique au sol. Selon les *fig(2-4)* et *le tableau IV-1*, la phase magnétique *AFM2* est la plus stable pour GdMg<sub>2</sub>, ce qui nous permet de dire que ce composé a un comportement antiferromagnétique.

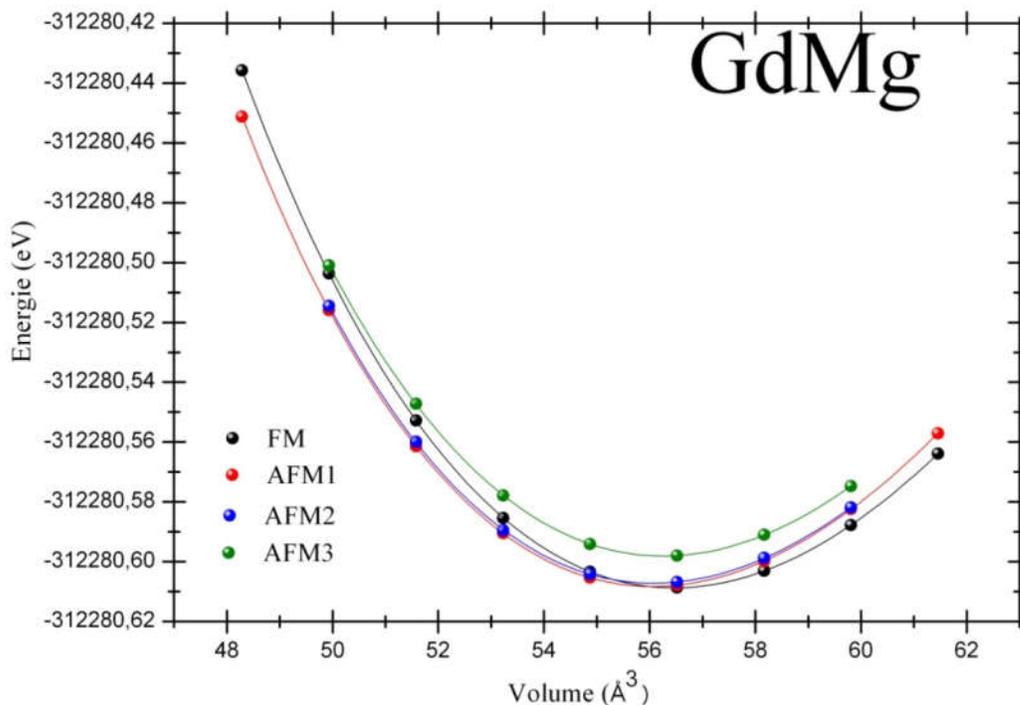
Pour  $\text{GdMg}_3$ , nos résultats montrent qu' $AFM2$  et  $AFM3$  ont le même minimum l'énergie totale, ce qui permet de dire que ces deux phases magnétiques sont toutes probables pour  $\text{GdMg}_3$  à l'état fondamental.

Pour ça ce dernier composé, K.H.J. Buschow, G. Will et M. O. Bargoutht [18] ont déjà déduit que  $\text{GdMg}_3$  est antiferromagnétique à faible température qui confirme nos résultats.

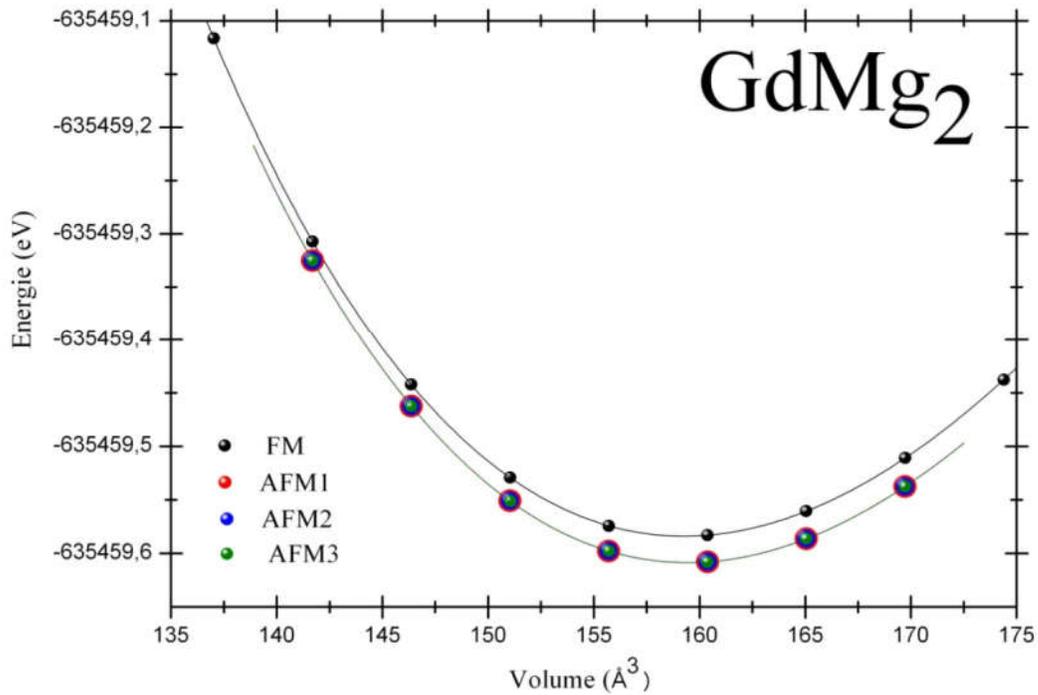
L'ajustement des courbes  $E = f(V)$  par l'équation de Murnaghan permet également de déterminer plusieurs paramètres structurales tels que le paramètre de réseau  $a_0$ , module de masse  $B_0$  ainsi que sa dérivée de pression  $B'$ . Toutes les valeurs structurales obtenues sont indiquées dans le *tableau IV-1*.

Il est à noter que nos résultats obtenus concordent parfaitement avec ceux disponibles. Ils sont très proches de fondés théoriques et les valeurs expérimentales sauf pour le module de compressibilité de  $\text{GdMg}_3$  à partir duquel la valeur obtenue est loin de la seule valeur théorique trouvée par un calcul élastique.

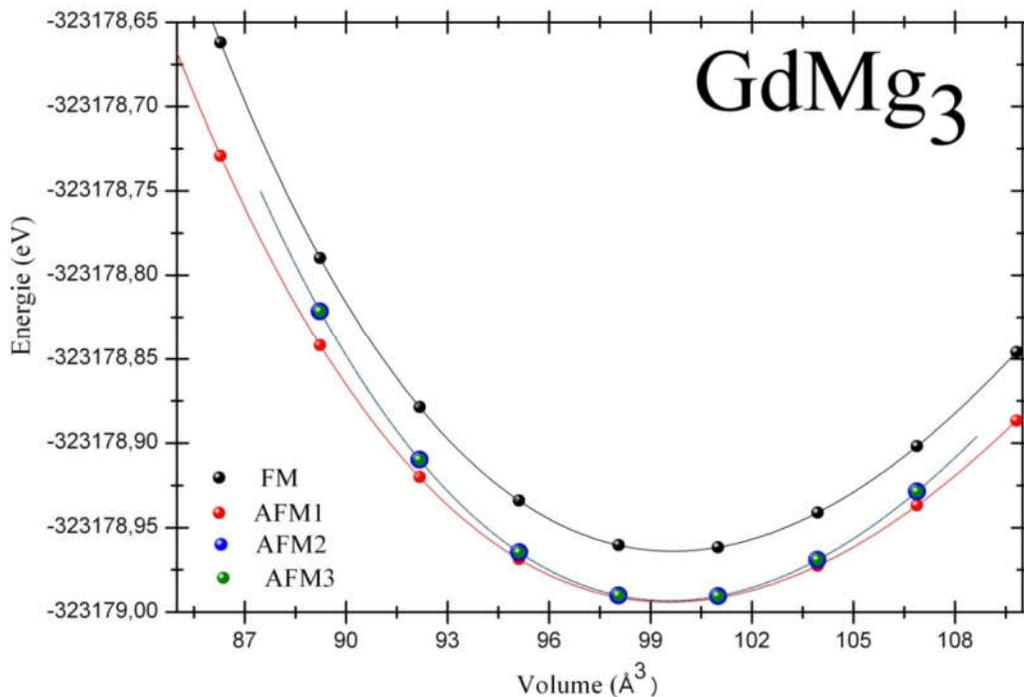
En revanche, on note l'absence de résultats expérimentaux pour le module de compressibilité et l'absence totale de tous les résultats pour la dérivée de la pression, le module de masse et l'énergie totale.



**Fig IV-2.** Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques ( $NM$ ), antiferromagnétiques ( $AFM1$ ,  $AFM2$  et  $AFM3$ ) et ferromagnétiques ( $FM$ ) de  $\text{GdMg}$ .



**FigIV-3.** Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (*NM*), antiferromagnétiques (*AFM1*, *AFM2* et *AFM3*) et ferromagnétiques (*FM*) de GdMg<sub>2</sub>.



**FigIV-4.** Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (*NM*), antiferromagnétiques (*AFM1*, *AFM2* et *AFM3*) et ferromagnétiques (*FM*) de GdMg<sub>3</sub>.

**Tableau 1 :** Paramètre de réseau calculé  $a_0$  (Å), module de compressibilité  $B_0$  (GPa) et son dérivé de pression  $B'$ , l'énergie cellulaire unitaire totale  $E_0$  (eV/cellule) et le spin différent configurations d'atomes de gadolinium de GdMg, GdMg2 et GdMg3 comparés à certains résultats disponibles.

			$a_0$	$B_0$	$B'$	$E_0$	<i>Gd-Spin configurations</i>
<b>GdMg</b>	Nos calculs	AFM1	3.8271	36.7257	3.9473	-312280.608316	Up-Dn-Up-Dn (↑↓↑↓)
		AFM2	3.8275	36.4256	4.0847	-312280.607187	Up-Up -Dn-Dn (↑↑↓↓)
		AFM3	3.8317	36.7121	3.5365	-312280.598116	Up -Dn-Dn-Up (↑↓↑↑)
		<b>FM</b>	<b>3.8363</b>	<b>37.0716</b>	<b>3.5696</b>	<b>-312280.608765</b>	<b>Up</b>
		NM	3.8845	27.4243	2.5726	-312272.989827	--
	Expérimental		3.820 <sup>a</sup>	--	--	--	--
			3.808 <sup>b</sup>				
			3.811 <sup>c</sup>				
			3.8181 <sup>d</sup>				
			3.808 <sup>e</sup>				
			3.8080 <sup>f</sup>				
	Autre calculs		3.8071 <sup>g</sup>	39.4439 <sup>g</sup>	3.4513 <sup>g</sup>	--	--
			3.811 <sup>h</sup>				
		3.8071 <sup>g</sup>					
<b>GdMg2</b>	Nos calculs	AFM1	8.6078	38.0644	3.8486	-635459.608538	Up-Dn-Up-Dn (↑↓↑↓)
		<b>AFM2</b>	<b>8.6078</b>	<b>38.0956</b>	<b>3.8301</b>	<b>-635459.608606</b>	<b>Up-Up -Dn-Dn</b> (↑↑↓↓)
		AFM3	8.6078	38.0748	3.8421	-635459.608551	Up -Dn-Dn-Up (↑↓↑↑)
		FM	8.6047	37.8899	3.8719	-635459.583962	Up
		NM	8.5950	32.4537	3.5907	-635444.545749	--
	Expérimental		8.575 <sup>a</sup>	--	-	--	--
			8.590 <sup>b</sup>				
			8.575 <sup>a</sup>				
	Autre calculs		8.547 <sup>h</sup>	39.91 <sup>h</sup>			
<b>GdMg3</b>	Nos calculs	AFM1	7.3572	38.1876	3.8733	-323178.994047	Up-Dn-Up-Dn (↑↓↑↓)
		<b>AFM2</b>	<b>7.3571</b>	<b>38.2246</b>	<b>3.8708</b>	<b>-323178.994061</b>	<b>Up-Up -Dn-Dn</b> (↑↑↓↓)
		<b>AFM3</b>	<b>7.3571</b>	<b>38.2263</b>	<b>3.8697</b>	<b>-323178.994061</b>	<b>Up -Dn-Dn-Up</b> (↑↓↑↑)
		FM	7.3598	37.9326	3.8711	-323178.968139	Up
		NM	7.3901	32.8176	3.9981	-323171.469847	--
	Expérimental		7.324 <sup>a</sup>	--	--	--	-
			7.310 <sup>b</sup>				
			7.326 <sup>i</sup>				
			7.324 <sup>a</sup>				
			7.324 <sup>a</sup>				
Autre calculs		7.323 <sup>h</sup>	61.97 <sup>h</sup>	--	--	--	

Les valeurs en gras représentent la phase magnétique la plus stable.

a Ref. [16]. b Ref. [30]. c Ref. [12]. d Ref. [31]. e Ref. [32]. f Ref. [13]. g Ref. [33]. h Ref. [10]. i Ref. [17].

### IV.3.2. Propriétés électroniques et magnétiques

Il est bien connu que les fonctions *GGA / LDA* ne traitent pas avec précision les propriétés électroniques des matériaux en fonction des éléments tels que les terres rares [25]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour remédier à ce problème, basé sur l'ajout d'une correction à ces fonctionnelles. Dans ce travail, et afin d'assurer une plus grande précision de nos résultats, la correction d'Hubbard sur *GGA-PBE* fonctionnelle a été utilisée après l'estimation du terme d'interaction efficace de Coulomb entre les électrons de la couche *4f* de l'atome de gadolinium qui sont localisés et fortement corrélés. L'estimation du terme effectif d'interaction de Coulomb " $U_{eff}$ " a été réalisée en utilisant méthode *LDA* contrainte «*cLDA*» qui nécessite l'application de contraintes sur l'occupation de l'atome de gadolinium en *4f* traitement de ses électrons en tant qu'électrons de base pour éliminer toute interaction entre eux. Selon G.K.H. Madsen et al. [26] et V.I. Anisimov et al. [27], le terme d'interaction efficace de Coulomb " $U_{eff}$ " peut être obtenu en ajoutant et en retirant un électron de *4f*-shell de l'atome de *Gd* après la construction d'une super cellule et la considération de cet atome comme impureté en utilisant la relation suivante:

$$U_{eff} = \varepsilon_{4f\uparrow} \left( +\frac{1}{2} e \right) - \varepsilon_{4f\downarrow} \left( -\frac{1}{2} e \right) - \varepsilon_F \left( +\frac{1}{2} e \right) + \varepsilon_F \left( -\frac{1}{2} e \right) \quad (IV.1)$$

$\varepsilon_{4f}$  et  $\varepsilon_F$  étant respectivement *4f* des valeurs propres de spin de l'atome de Gadolinium et de l'énergie de Fermi. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (IV-2) à partir duquel il est noté que pour les trois composés, les valeurs  $U_{eff}$  sont similaires avec une légère différence. Par contre, ces valeurs sont proches de celles obtenues pour l'atome de gadolinium de plusieurs autres composés [34,35], ce qui confirme la performance de cette méthode. Il convient de noter qu'il n'y a pas de valeur de comparaison dans la littérature scientifique.

Les valeurs obtenues par  $U_{eff}$  ont été réalisées en tant que correction de la fonction fonctionnelle de *GGA-PBE* pour déterminer les propriétés optoélectroniques et magnétiques de GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub>. Les structures de bandes électroniques obtenues par *GGA + U* qui sont représentées sur les FigIV-(5–7) montrent un groupe profond chevauchement entre le haut de la bande de valence et ceux du fond de la bande de conduction pour les trois composés, ce qui indique qu'ils sont les métaux. Selon ces mêmes figures, la symétrie de la densité totale des états entre les états *spin-up* et *spin-dn* de GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> indique qu'ils sont antiferromagnétiques alors que pour GdMg, la densité totale d'états près du niveau de Fermi est différente pour les deux tours, ce qui confirme que ce composé a un comportement ferromagnétique.

Les densités partielles d'états de GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> sont présentées sur *les FigIV- (8-10)* d'où nous remarquons que la bande de valence top est dominé par les états **Gd-d** et **Mg-p**. Le fond de la bande de conduction est un mélange de tous les états Gd et Mg. Pour GdMg, il y a une forte contribution des états de **spin-dn Gd-f** qui partent de  $\sim 2,5$  eV jusqu'à  $\sim 3,5$  eV et qui confirment sa forte résistance ferromagnétique. Pour GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub>, on note une symétrie de ce pic d'états **Gd-f** entre les atomes Gd1 et Gd2 qui sont de **spin-up** avec ceux des atomes Gd3 et Gd4 qui sont de **spin-dn**. Cela donne une symétrie de la densité totale d'états et confirme le comportement antiferromagnétique de ces deux composés.

Comprend également les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels de GdMg, GdMg<sub>2</sub>, GdMg<sub>3</sub> d'où et pour un composé, on constate qu'il existe une légère différence entre les résultats obtenus par **GGA** et ceux obtenus par **GGA + U** en raison de la correction d'Hubbard. Par contre, la valeur du moment magnétique total de GdMg obtenue par **GGA + U** est plus proche de la valeur expérimentale trouvée, qui souligne l'importance de la correction d'Hubbard pour cette étude.

Les valeurs obtenues du total moment magnétique de GdMg<sub>3</sub> par **GGA** et **GGA + U** est nul, ce qui confirme que ce composé est antiferromagnétique au sol états. Pour GdMg<sub>2</sub>, la valeur du moment magnétique total obtenu par **GGA** est nulle contrairement à celle obtenue par **GGA + U** qui n'est pas zéro, mais sa valeur en est très proche. Cette légère différence obtenue par **GGA + U** résulte de la légère différence entre les moments magnétiques de Gd1, Gd2 (**spin-up**) et Gd3, Gd4 (**spin-dn**), qui indiquent la présence d'un possible comportement ferrimagnétique de ce composé à l'état fondamental bien que cette valeur favorise le caractère antiferromagnétique de ce composé car il est proche à zéro.

Pour confirmer le comportement magnétique de ces composés, nous avons calculé leurs polarisation magnétique de spin «**P**» qui est donnée par l'expression suivante :

$$\mathbf{P} = \frac{\rho \uparrow(\epsilon_F) - \rho \downarrow(\epsilon_F)}{\rho \uparrow(\epsilon_F) + \rho \downarrow(\epsilon_F)} \quad (\text{IV.2})$$

$\rho \uparrow(\epsilon_F)$  et  $\rho \downarrow(\epsilon_F)$  étant respectivement la densité totale d'états de **spin-up** et de **spin-dn** au niveau de Fermi. Selon *le tableau IV-2*, les résultats obtenus par **GGA** et **GGA + U** indiquent le même comportement de l'état magnétique des composés étudiés, à l'exception des cas de GdMg<sub>2</sub>.

Tableau 2 :

Terme d'interaction de Coulomb efficace calculé « $U_{\text{eff}}$ » (eV), moments magnétiques totaux ( $\mu\text{B} / \text{cellule}$ ), moments magnétiques partiels ( $\mu\text{B} / \text{atome}$ ) et spin magnétique polarisation « $P$ » de GdMg, GdMg2 et GdMg3 par rapport à certains résultats disponibles.

	Référence	GdMg	GdMg2	GdMg3
$U_{\text{eff}}$	Nos calculs	5.848	5.8552	5.8889
	Expérimental	--	--	--
	Autre calculs	--	--	--
$\mu$	Nos calculs GGA	Gd: 6.9928	Gd1,Gd2: 6.9616	Gd1,Gd2: -6.9482
		Mg: 0.0005	Gd3,Gd4: -6.9616	Gd3,Gd4: 6.9482
		Interstitial : 0.6099	Mg: 0.0000	Mg: 0.0000
		Total: 7.6033	Interstitial : 0.0000	Interstitial : 0.0000
	Nos calculs: GGA+U	Gd: 7.1469	Gd1,Gd2: 7.1426	Gd1,Gd2: 7.1143
		Mg: 0.0026	Gd3,Gd4: -7.1425	Gd3,Gd4: -7.1143
		Interstitial : 0.6663	Mg: 0.0002	Mg: 0.0000
		Total: 7.8157	Interstitial : 0.0007	Interstitial : 0.0000
	Expérimental	Total: 8.1 <sup>a</sup>	--	--
		Autre calculs	Gd: 7.2356 <sup>b</sup>	--
Autre calculs	Mg: 0.0045 <sup>b</sup>	--	--	
	Interstitial : 0.3533 <sup>b</sup>	--	--	
Total: 7.5935 <sup>b</sup>	--	--	--	
	--	--	--	
P %	Nos calculs GGA	8.06 %	0.00 %	0.00%
	Nos calculs: GGA+U	16.31 %	0.23 %	0.00%
	Expérimental	--	--	--
	Autre calculs	--	--	--

a:Ref [36], b :Ref [37].

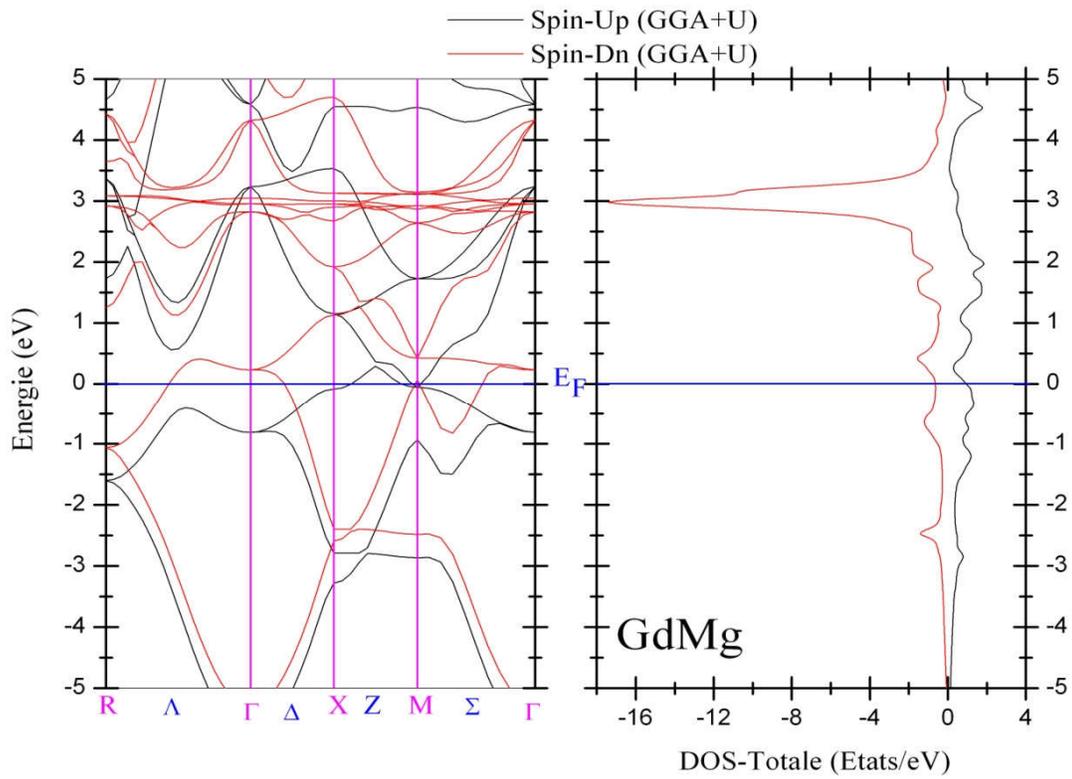


Fig IV-5. Structure de la bande électronique et densité totale des états de GdMg.

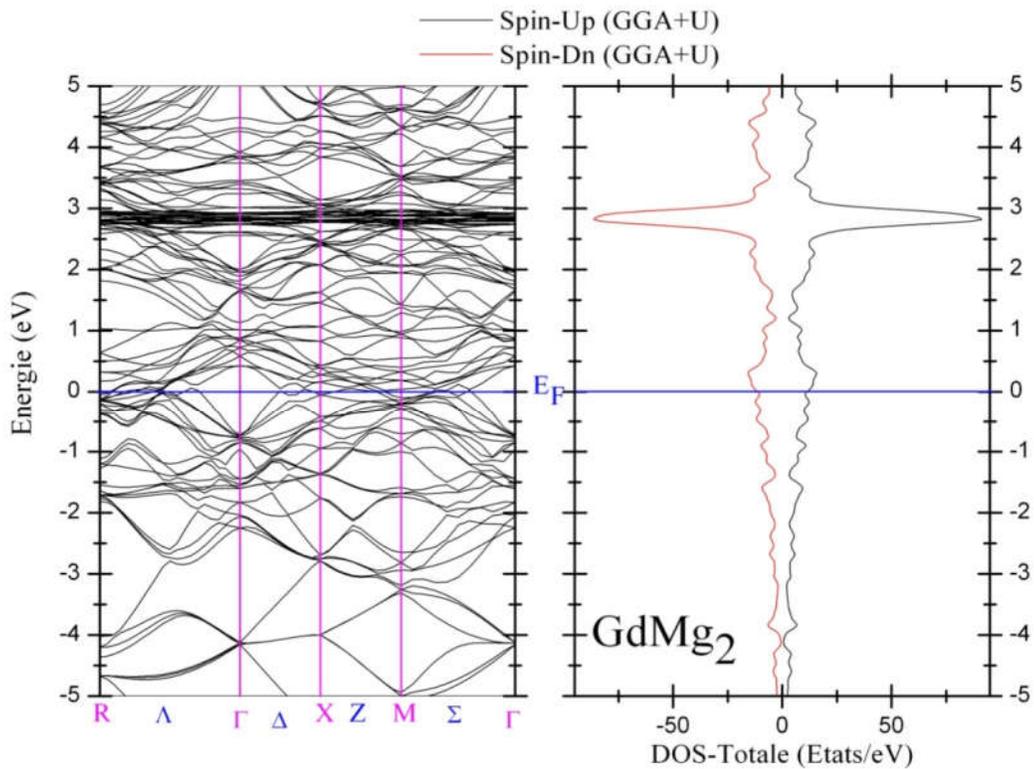


Fig IV-6. Structure de la bande électronique et densité totale des états de GdMg<sub>2</sub>.

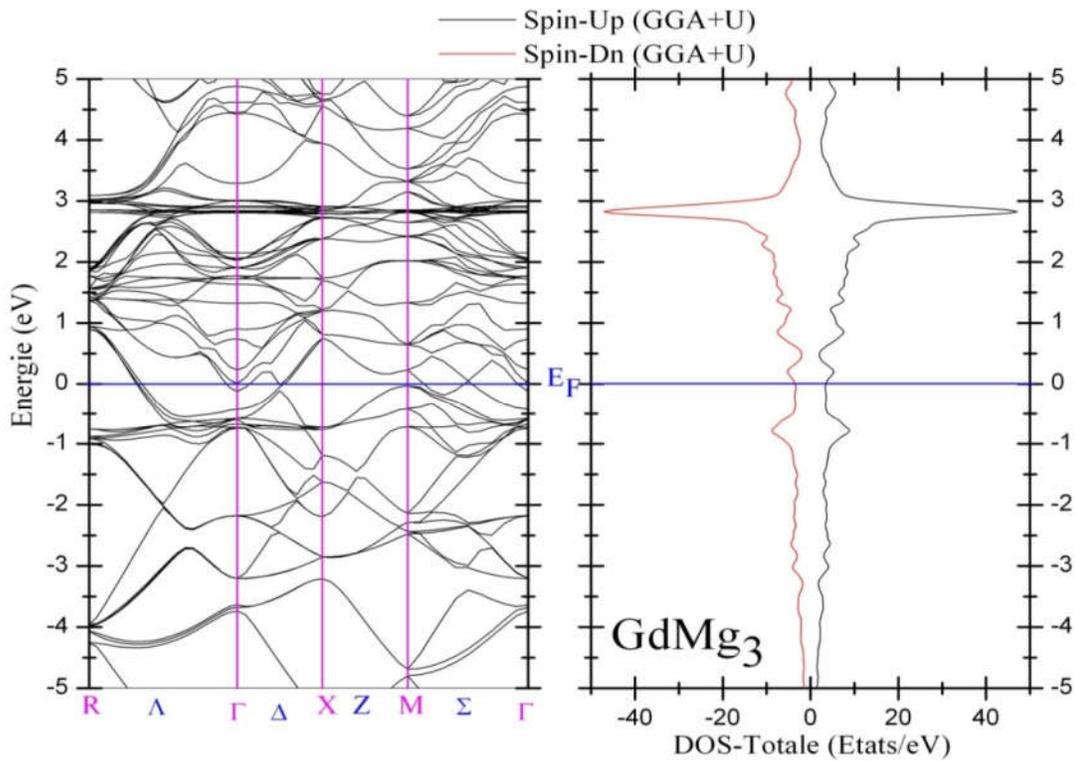


Fig IV-7. Structure de la bande électronique et densité totale des états de GdMg<sub>3</sub>

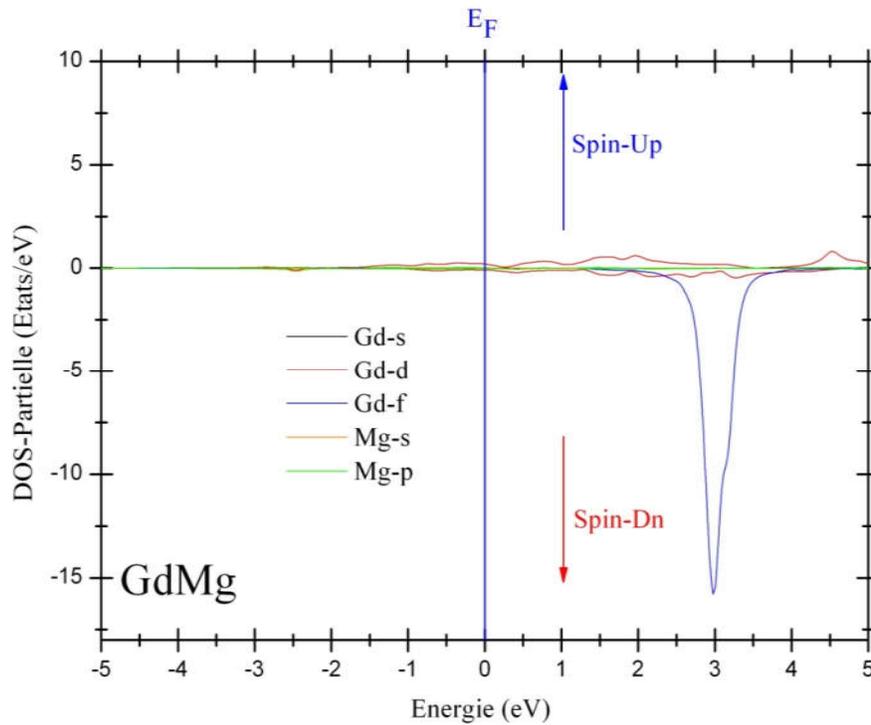


Fig IV-8. Densité partielle calculée des états obtenue pour GdMg.

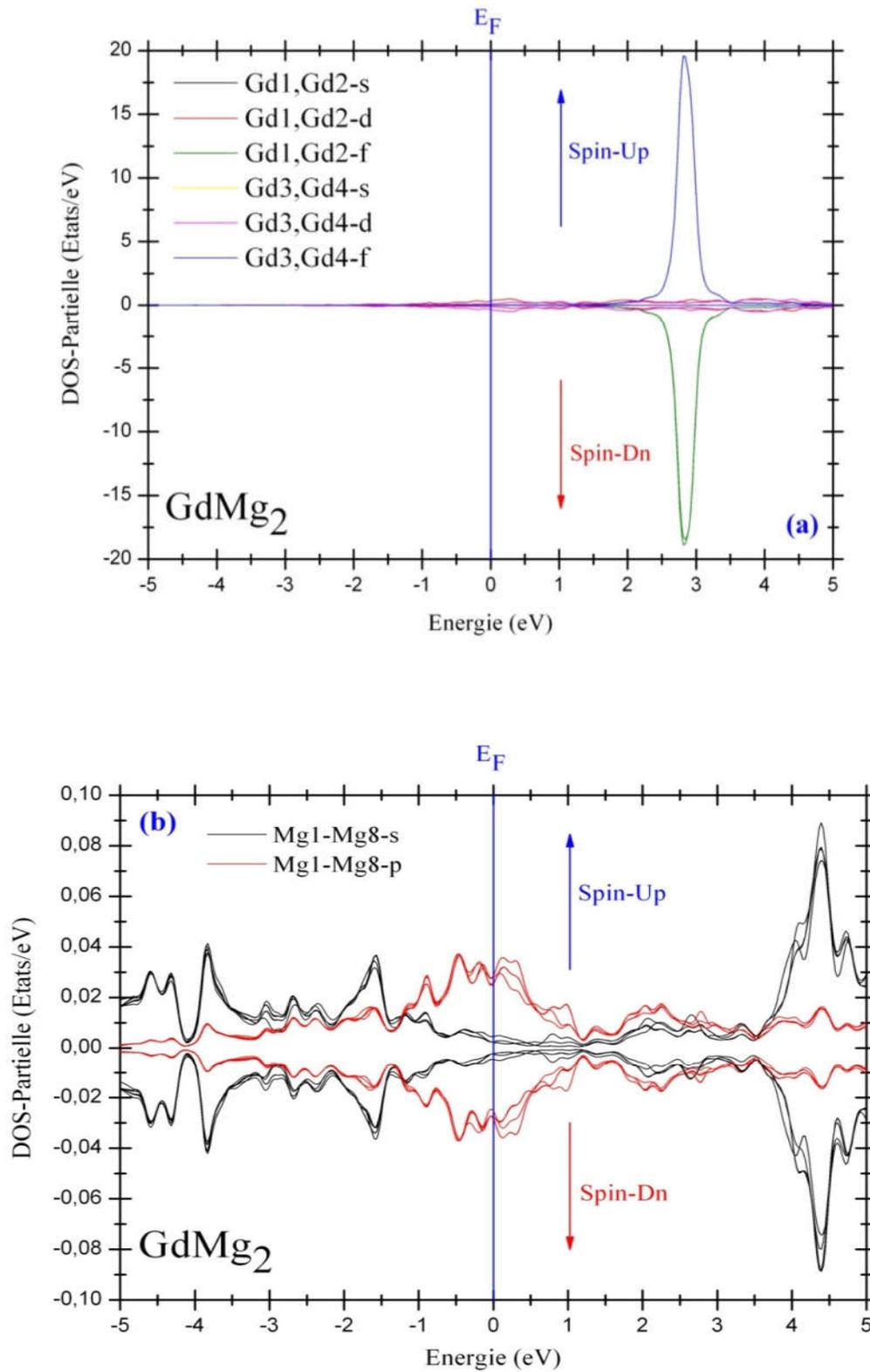
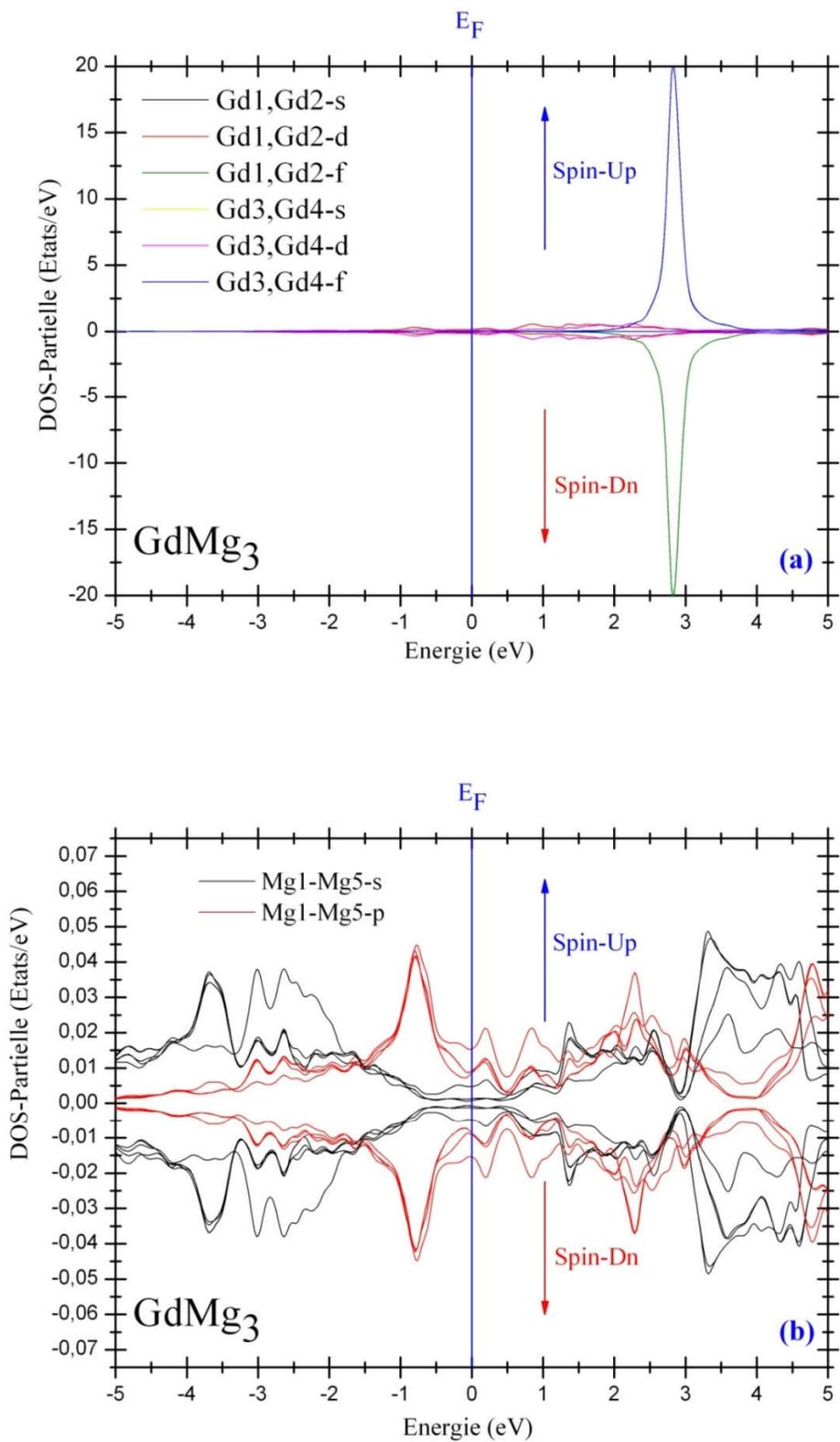


Fig IV- 9. Densité partielle calculée des états des atomes de Gd (a) et des atomes de Mg (b) obtenus pour GdMg<sub>2</sub>.



**Fig IV-10.** Densité partielle calculée des atomes de Gd (a) et des atomes de Mg (b) Obtenue pour GdMg<sub>3</sub>.

La polarisation magnétique du spin est nulle pour GdMg<sub>3</sub> en raison de la densité des états de symétrie des deux spins ( $up / dn$ ) ce qui confirme l'état antiferromagnétique de ce composé. Pour GdMg, la polarisation magnétique de spin obtenue par  $GGA + U$  est supérieure à celui obtenu par  $GGA$ , mais les deux valeurs sont loin de **0% et 100%**, ce qui confirme que ce composé est ferromagnétique à l'état fondamental. Cette différence est due à la modification des topologies de structure de bande électronique en raison de la correction d'Hubbard qui modifie la position énergétique des états  $4f-Gd$  près du niveau de

Fermi. Pour GdMg<sub>2</sub>, la polarisation magnétique de spin obtenu par  $GGA$  est nul, mais celui obtenu avec  $GGA + U$  est très proche de zéro mais n'est pas nul. Selon la précision de cette dernière méthode, on peut dire qu'il existe un comportement ferrimagnétique possible de ce composé à l'état fondamental mais la valeur de la polarisation magnétique de spin étant très proche de zéro, le comportement antiferromagnétique de ce composé est le plus probable.

### IV.3. Propriétés optiques

Plusieurs industries et technologies reposent principalement sur les propriétés optoélectroniques des matériaux solides pouvant être déterminées par l'étude des interactions rayonnement-matière. Pour GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub>, il y a peu d'informations sur leurs propriétés optiques qui nous ont motivés à prendre une étude basée sur la méthode  $FP- (LAPW + lo)$  pour déterminer plusieurs grandeurs optoélectroniques, en particulier les transitions électroniques entre le haut de la bande de valence et le fond de la bande de conduction, l'indice de réfraction et absorption optique.

Étant donné que GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> sont des métaux, les contributions des transitions intra-bande ne sont pas négligeables. Ces transitions ont été prises en compte. En utilisant la méthode  $FP- (LAPW + lo)$ , la prédiction des grandeurs optiques repose principalement sur la détermination de la fonction diélectrique donnée par [38] :

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\varepsilon}_1(\boldsymbol{\omega}) + \boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega}) \quad (IV.3)$$

La partie imaginaire  $\boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega})$  de cette expression complexe peut être obtenue par [39] :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_2(\boldsymbol{\omega}) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{ij} \int_{\mathbf{k}} (i\mathbf{M}_{ij})^2 F_i (1 - F_j) \delta(\mathbf{E}_{j,\mathbf{k}} - \mathbf{E}_{i,\mathbf{k}} - \boldsymbol{\omega}) d^3 \mathbf{k} \quad (IV.4)$$

Où;  $e$ ,  $M$ ,  $m$  et  $\boldsymbol{\omega}$  représentent respectivement; la charge d'électrons, la matrice dipolaire, la masse d'électrons et l'énergie des photons.  $F_i$  représente la fonction de distribution de Fermi de l'état  $i^{th}$ .  $E_{j,\mathbf{k}}$  et  $E_{i,\mathbf{k}}$  représentent les énergies électroniques  $i^{th}$  et  $j^{th}$  états.

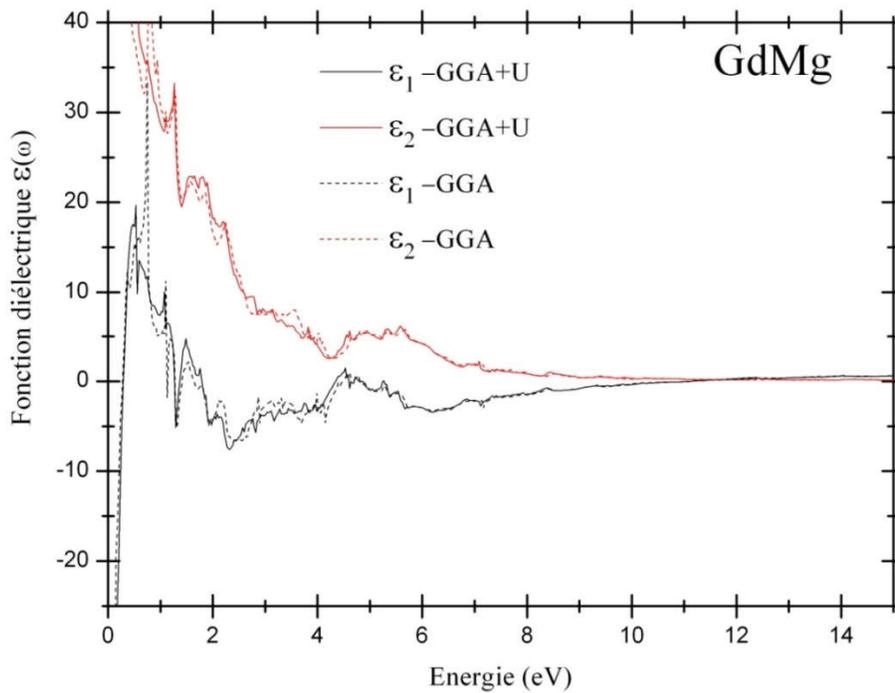
La connaissance de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique permet de déterminer sa partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  en utilisant la transformation Kramers-Kronig selon la relation suivante [39,40]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{IV.5})$$

**Fig IV- (11–13)** représentent les variations de la fonction diélectrique (*partie réelle et partie imaginaire*) en fonction de l'énergie des photons pour GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub>.

A partir de ces variations, on constate que pour un matériau donné, les courbes obtenues par **GGA** sont similaires et proches de ceux obtenus par **GGA + U** car la fonction diélectrique dépend principalement des transitions électroniques entre bandes (*inter-bandes et transitions intra-bande*).

Cela permet d'expliquer cette légère différence par la légère modification de la structure de bande-topologies obtenues pour les matériaux étudiés.



**Fig IV-11.** Variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons calculée par GGA et GGA + U de GdMg.

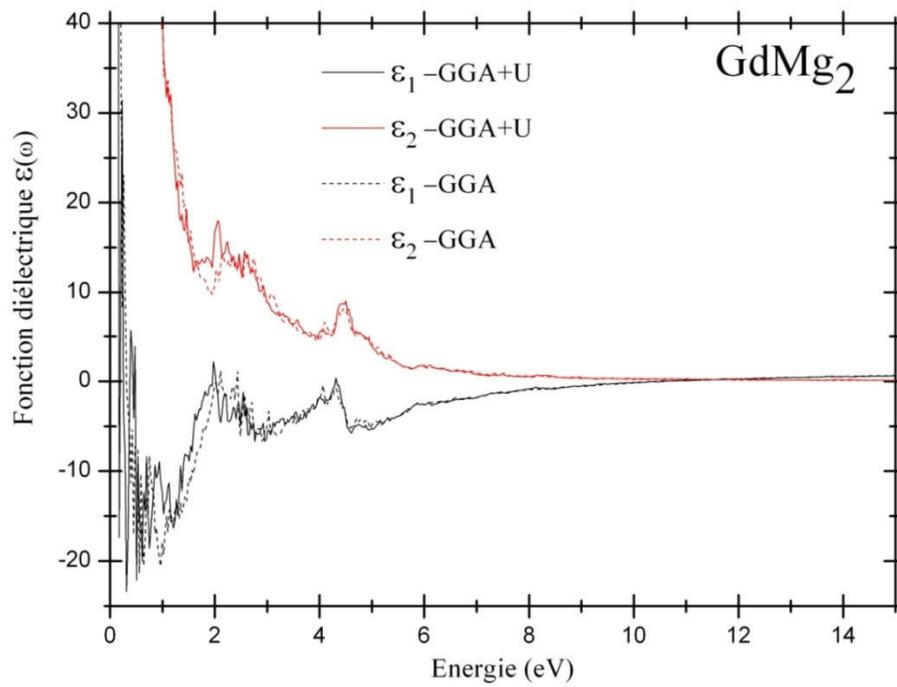


Fig IV-12. Variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons calculée par GGA et GGA + U de GdMg2.

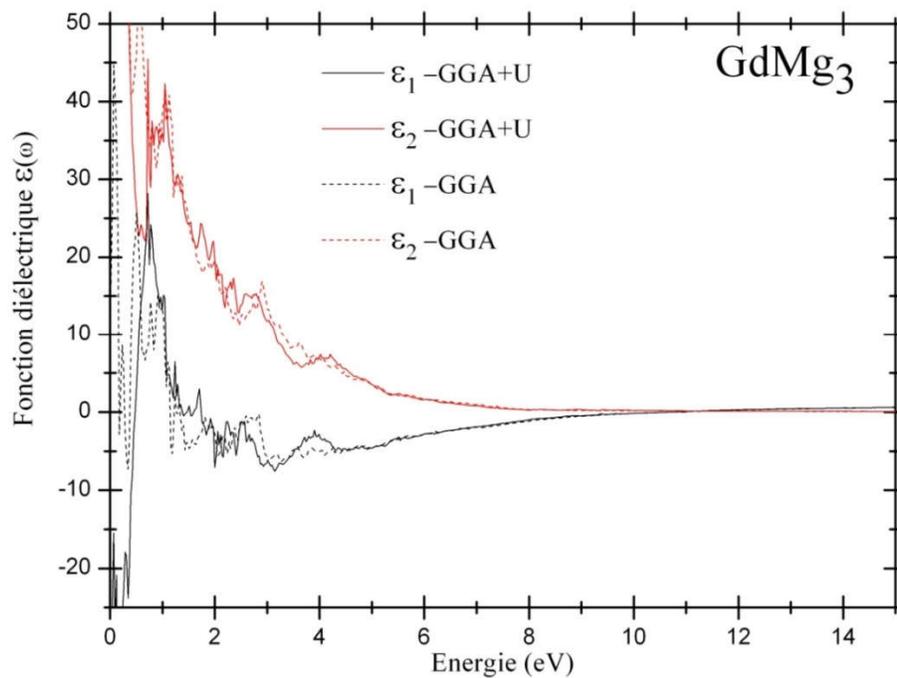


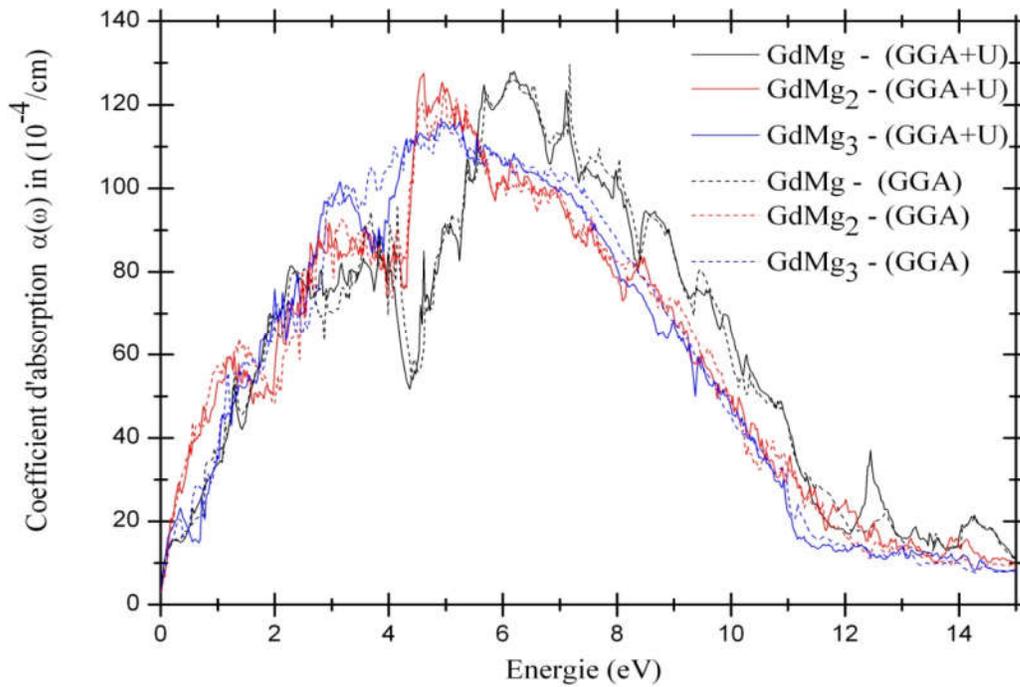
Fig IV-13. Variation des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des photons calculée par GGA et GGA + U de GdMg3.

L'étude de la partie imaginaire de la fonction diélectrique permet d'identifier les transitions électroniques possibles entre la bande de valence et la bande de conduction (*transition inter-bande*) ou entre un état occupé et un état inoccupé d'une même bande (*transition intra-bande*). Il a noté que pour les trois composés, la partie imaginaire pour les excitations à très faible photon n'était pas nulle, le pic de sa variation augmente très progressivement à cause des transitions entre les bandes de valence et celles de la conduction qui se chevauchent et parce que les transitions intra-bande.

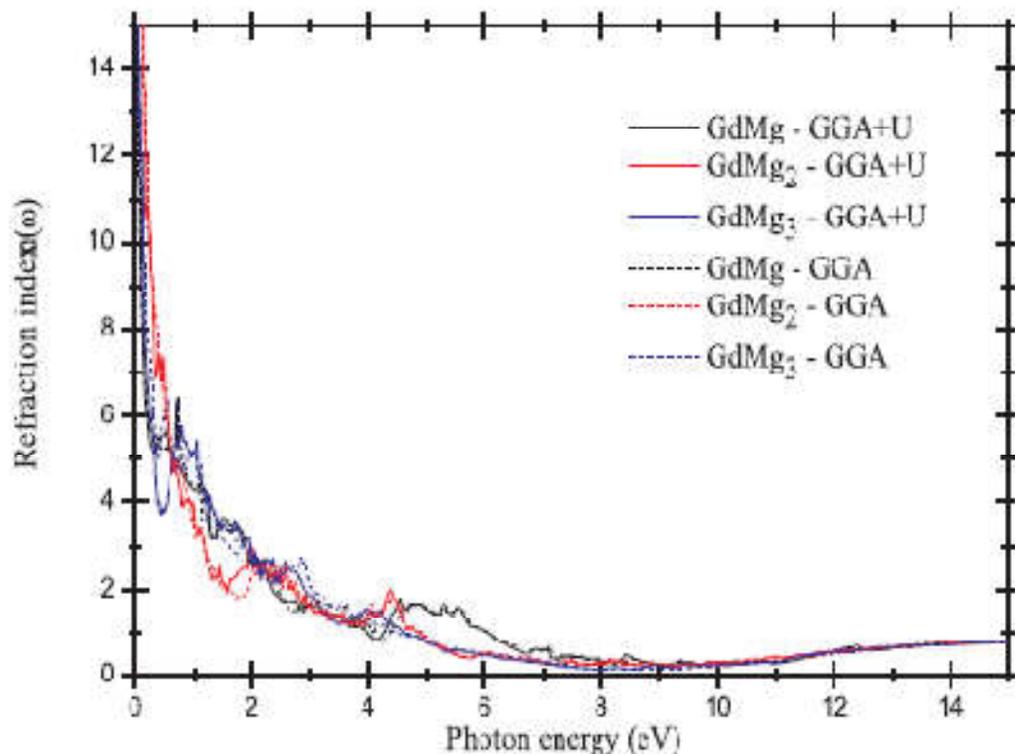
Ces transitions sont très probables en raison de la très faible énergie de l'intervalle entre ces bandes et à cause du comportement métallique de ces composés. Pour des énergies de photons relativement plus élevées, les variations de la partie imaginaire diminuer car les transitions correspondantes sont moins probables.

Une fois la fonction diélectrique déterminée, plusieurs autres grandeurs optiques peuvent également être déterminées, en particulier l'optique coefficient d'absorption qui est donné par [41]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega)]^{1/2} \quad (\text{IV.6})$$



**Fig IV-14.** Variation du coefficient d'absorption optique en fonction de l'énergie photonique calculée par GGA et GGA + U de GdMg, GdMg2 et GdMg3.



**Fig IV-15.** Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie photonique calculée par GGA et GGA+U de GdMg, GdMg<sub>2</sub>, GdMg<sub>3</sub>

Cette quantité physique est liée aux transitions électroniques probables entre bandes après l'absorption de l'énergie des photons par des électrons. Le spectre de variation de cette quantité physique peut nous renseigner sur la plage d'absorption d'un matériau solide pour étude application possible dans les technologies optoélectroniques.

La **fig IV-14** montre les variations du coefficient d'absorption optique pour GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> obtenues par **GGA et GGA + U**. De ces variations, il est noté que pour un matériau donné, il existe une légère différence entre les deux variations obtenu par **GGA et GGA + U**. Comme mentionné précédemment, cette propriété optique dépend également des transitions électroniques et par conséquent de la topologie de la structure de bande électronique, qui représente l'origine de ces variations.

Par contre, on note que l'absorption de ces matériaux commence à très basse énergie (**le bord d'absorption est proche de zéro**); cela s'explique par les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction qui se chevauchent et les transitions intra-bande.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, ces transitions sont très probables en raison du comportement métallique de ces composés.

Pour GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub>, les variations du coefficient d'absorption obtenu par **GGA + U** atteignent leurs valeurs maximales pour les énergies photoniques de **6,19 eV, 4,61 eV et 5,24 eV** respectivement.

Ceci correspond à des longueurs d'ondes de l'ordre de **200,30 nm, 268,95 nm et 236,61 nm** respectivement qui est en effet la région **MUV (ultraviolet moyen)** du spectre électromagnétique, indiquant que ces composés ont une large gamme d'énergie d'absorption optique.

L'indice de réfraction est une propriété optique également liée à la fonction diélectrique quant à l'absorption optique, son expression est donnée par [40,42] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.7})$$

Cette quantité physique peut nous renseigner sur le comportement des ondes électromagnétiques dans les matériaux solides. Cette propriété physique n'est pas statique ; il est sensible aux excitations par les photons. La **Fig IV-15** représente l'évolution de l'indice de réfraction de GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> qui sont obtenus par **GGA et GGA + U**. Selon ces variations, on remarque que pour un matériau donné, les courbes obtenues par **GGA et GGA + U** sont similaires avec une légère différence due à la légère modification de la structure de la bande électronique topologies en raison de la correction d'Hubbard.

Par contre, et selon **le tableau IV-3**, nous notons que GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub> ont presque la même valeur de l'indice de réfraction et pour un matériau donné; la valeur obtenue par **GGA** est similaire à celle obtenue par **GGA + U**. ces variations diminuent fortement avec l'augmentation de l'énergie photonique à partir de laquelle on constate que pour ces composés, les variations de l'indice de réfraction dans la gamme d'énergie de l'absorption optique deviennent similaires avec des valeurs inférieures ou proches de l'unité.

**Tableau 3 :**

Indice de réfraction statique calculé  $n(0)$  obtenu par **GGA et GGA + U** pour GdMg, GdMg<sub>2</sub> et GdMg<sub>3</sub>.

	<b>n(0)</b>	<b>GdMg</b>	<b>GdMg<sub>2</sub></b>	<b>GdMg<sub>3</sub></b>
Notre calcul	GGA	31,1356	29,8853	28,3615
	GGA+U	32,2751	30,6200	32,9561

#### IV.4.Méthode Computationnelle de GdBe et GdCa

Malgré la croissance des études théoriques et expérimentales sur les matériaux à base terre rare a cause de leurs importances et leurs utilisations vaste dans l'industrie ; ils restent plusieurs composés non disponible dans la littérature actuellement, ce qu'il nous a poussé a chercher quelle que éléments non étudiés pour enrichir cette thèse et être une référence qui sont le GdBe et GdCa.

Dans cette deuxième étape de notre travail, l'optimisation géométrique et les calcule de la structure électronique pour ces composés ont été effectués par la méthode (*FP-LAPW+lo*) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), implémentée dans la version la plus récente du code *Wien2k* [22,23]. La contribution d'échange - corrélation et de corrélation a été décrite par la récente approximation du gradient généralisé (*GGA*) pour prédire les propriétés structurales.

Le choix optimal des paramètres d'entrée est essentiel pour tout calcul basé sur les méthodes du premier principe. Dans notre travail, plusieurs paramètres sont été choisis pour assurer une très bonne précision des résultats et une bonne convergence de l'énergie totale. Utiliser *FP- (LAPW +lo)* méthode basée sur l'approximation *PBE-sol*, le paramètre *R.KMAX* permet la détermination du nombre d'ondes planes pour assurer une très bonne précision, une valeur de *8,5* a été choisie. Dans les sphères atomiques, *l = 10* a été choisi pour la valeur maximale de l'onde partielle et de  $G_{max} = 12$  a été prise comme valeur maximale pour augmenter la densité de charge dans la série de Fourier.

#### IV .5. Propriétés structurales et état magnétique

A fin de déterminer les paramètres structurales des matériaux telle que ( *le paramètre de maille a0, le volume, module de compression B et sa dérivés B'* ) à l'équilibre statique ; l'étude des propriétés structurales est très essentielle qui nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travère les valeurs des énergies les plus faibles [43].

Dans notre travail nous avons étudié deux phases cubiques, pour les composés GdBe et GdCa [44] qui reste une hypothèse et comme perspective on peut vérifier d'autre phase de stabilité telle que le *B3* :

La première phase : Structure *B1* NaCl, groupe d'espace  $n^\circ 225 Fm-3m$  : vecteurs de base :

*Na* : (0.0, 0.0,0.0) et *Cl* :(0.5, 0.5,0.5) ;  $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$

La deuxième phase : Structure *B2* CsCl, groupe d'espace  $n^\circ 221 Pm-3m$  : vecteurs de base :

*Cs* (0.0, 0.0,0.0) et *Cl* :(0.5, 0.5,0.5) ;  $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$

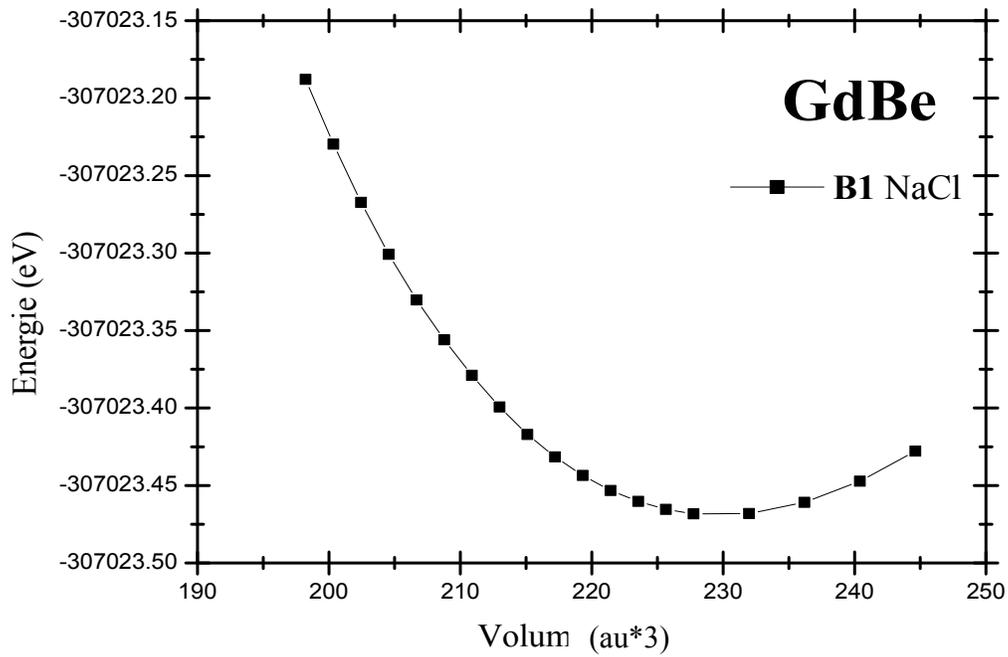


Fig IV-16. Courbe d'énergie totale en fonction du volume pour les structures **B1** de GdBe.

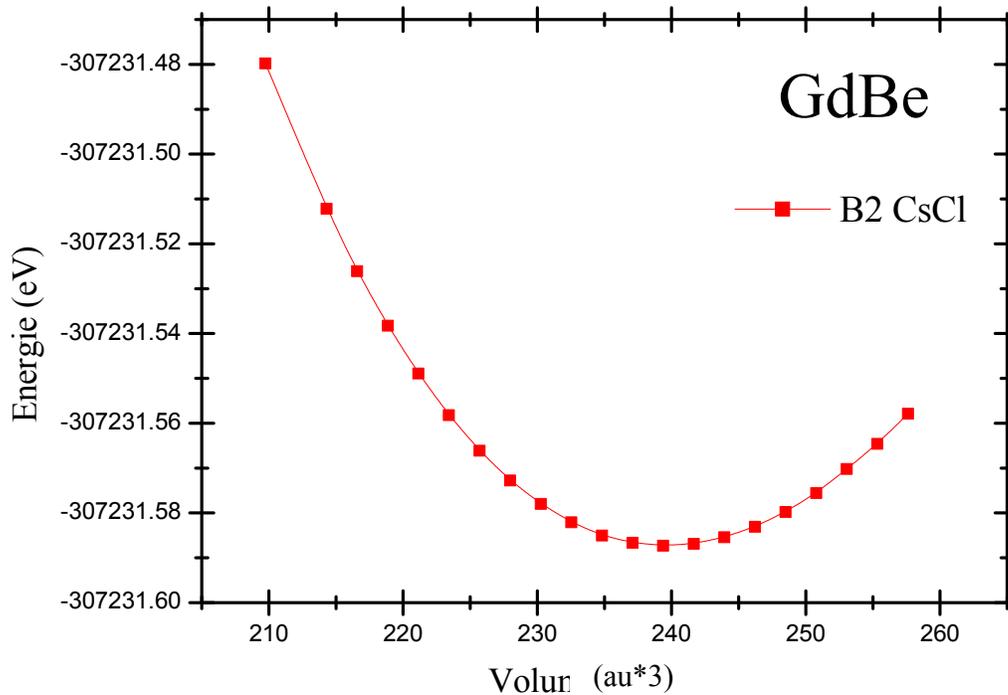


Fig IV-17. Courbe d'énergie totale en fonction du volume pour les structures **B2** de GdBe.

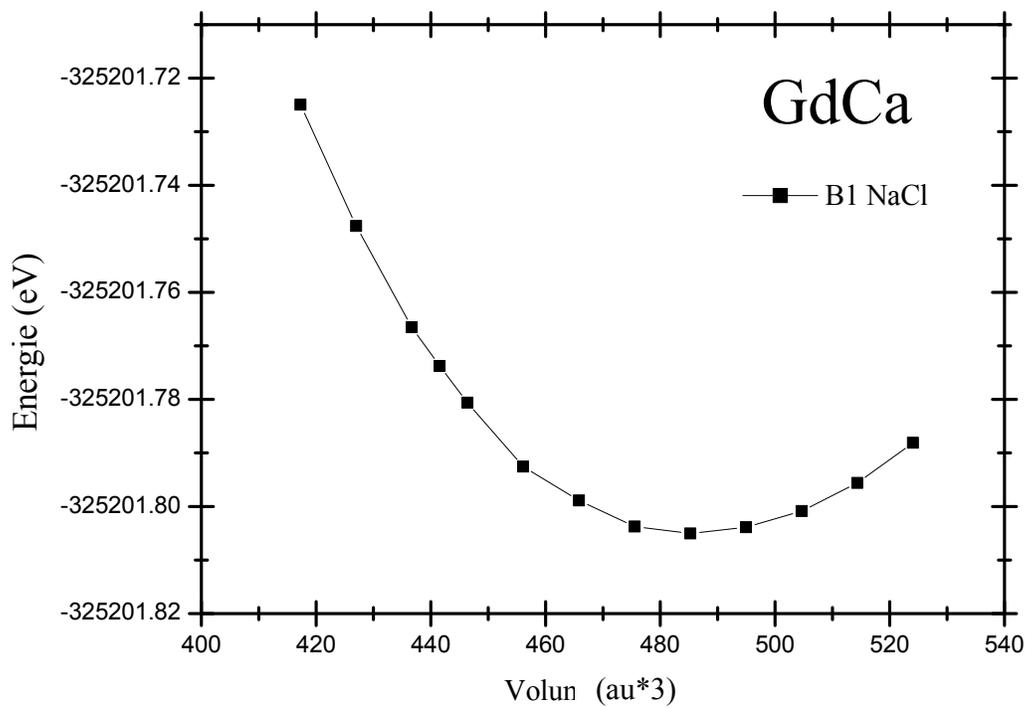


Fig IV-18. Courbe d'énergie totale en fonction du volume pour les structures **B1** de Gd Ca.

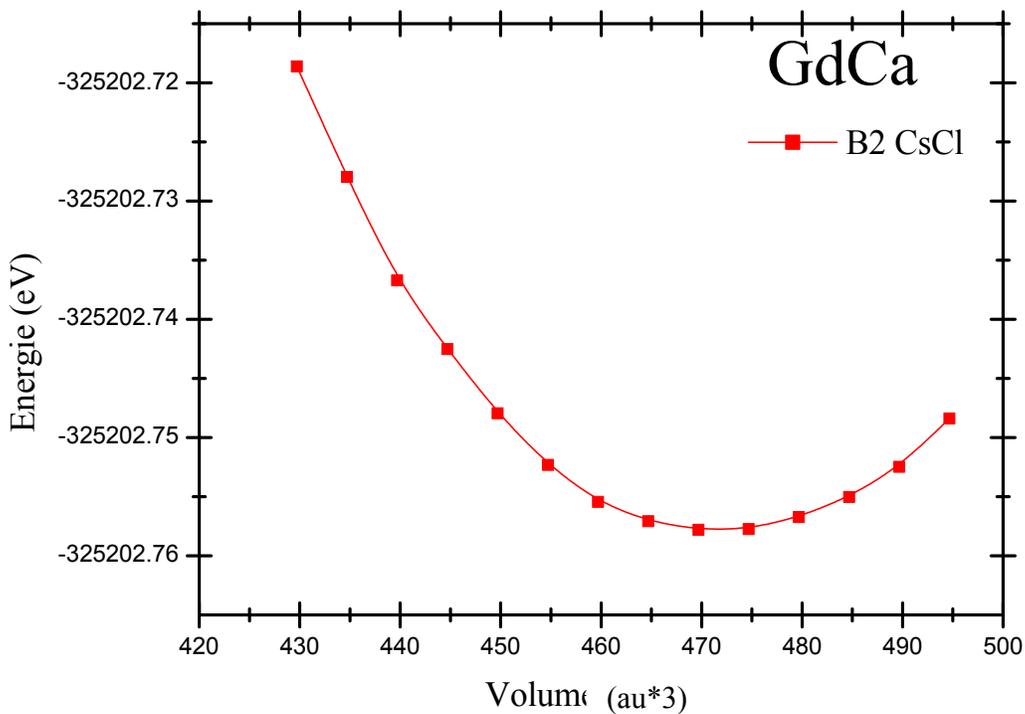


Fig IV-19. Courbe d'énergie totale en fonction du volume pour les structures **B2** de GdCa.

La réalisation des calculs de l'énergie totale en fonction de différent valeur de volumes dans les deux phases **B1** NaCl  $n^\circ 225$  *Fm-3m* et **B2** CsCl  $n^\circ 221$  *Pm-3m* comme le montre la *Fig IV-(16-19)*, on peut clairement constater que la structure **B2** CsCl présente un niveau d'énergie minimal par rapport à la structure **B1**. Donc pour les deux composés la phase la plus stable et bien le **B2**.

### Energie totale et la stabilité structurale

L'objectif de cette partie de ce travail est décrire les propriétés magnétiques de GdBe et GdCa à (0 K) et avoir les informations sur le comportement magnétique de l'état Fondamental de ces composés qui est possible avec (DFT). À atteindre ce but, et pour chacun des matériaux étudiés, le volume unitaire des différentes phases magnétiques (NM, FM, AFM) ont été évalués autour de la position d'équilibre afin de déterminer lequel a la plus faible énergie (*le plus phase magnétique stable*) avec la méthode GGA et ceci en ajustant les courbes  $E = f(V)$  avec l'équation de Murnaghan [29] :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV.8})$$

$E_0$  et  $V_0$  sont l'énergie et le volume d'équilibre,  $B$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

Le paramètre du réseau d'équilibre  $a_0$  et le module de la compression  $B$  est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale  $E_{tot}$  en fonction du volume :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.9})$$

**Tableau 4** : Paramètre de réseau calculé  $a_0$  (Å), le volume  $V_0$ (au) module de compressibilité  $B$  (GPa) et son dérivé  $B'$ , l'énergie cellulaire unitaire totale  $E_0$ (eV/cellule) de GdBe et GdCa.

			$a_0$	$V_0$	$B$	$B'$	$E$
GdBe B2 #221 Pm-3m	Notre calcul	FM	<b>3.3878</b>	<b>262.3989</b>	<b>60.7907</b>	<b>3.6531</b>	<b>-307254,68678</b>
		AFM	3.3880	261.6868	61.2138	3.6788	-307254.67488
	autre calcul	NM	3.2860	239.6330	52.0810	3.0099	-307247,36459
	Expérimental	--	--	--	--	--	--
GdCa B2 #221 Pm-3m	Notre calcul	FM	4.1092	468.1432	25.0675	3.8431	-325346.517876
		<b>AFM</b>	<b>4.1153</b>	<b>469.0825</b>	<b>26.0600</b>	<b>3.7392</b>	<b>-325346.545325</b>
	autre calcul	NM	4.1192	471.6375	19.7108	3.6665	-325339.010061
	Expérimental	--	--	--	--	--	--

Les valeurs en gras représentent la phase magnétique la plus stable.

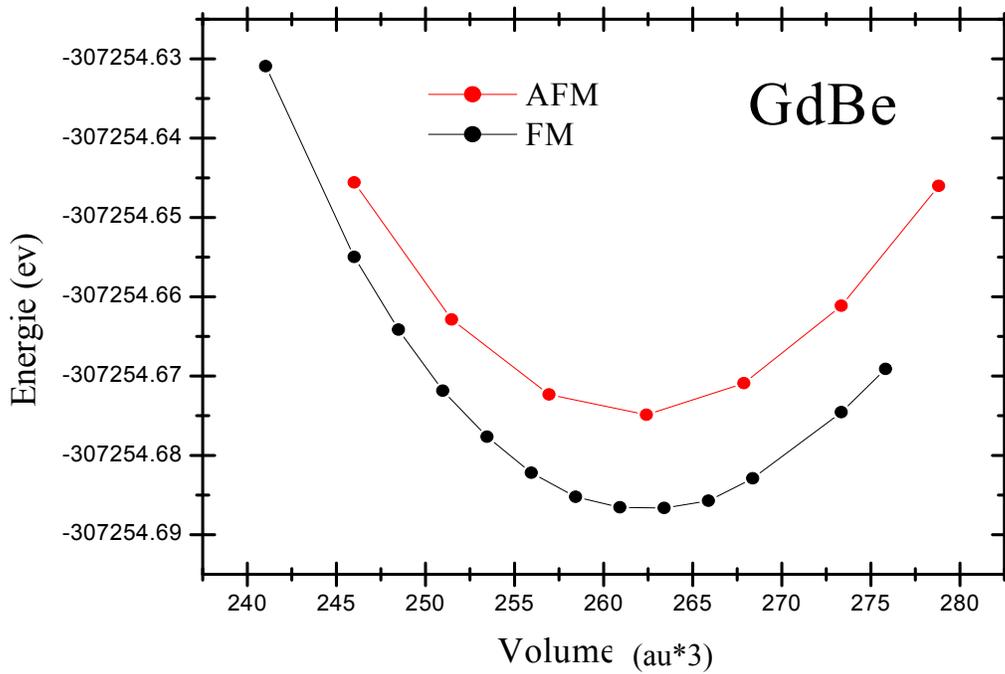


Fig IV-20. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états, antiferromagnétiques (AFM) et ferromagnétiques (FM) de GdBe.

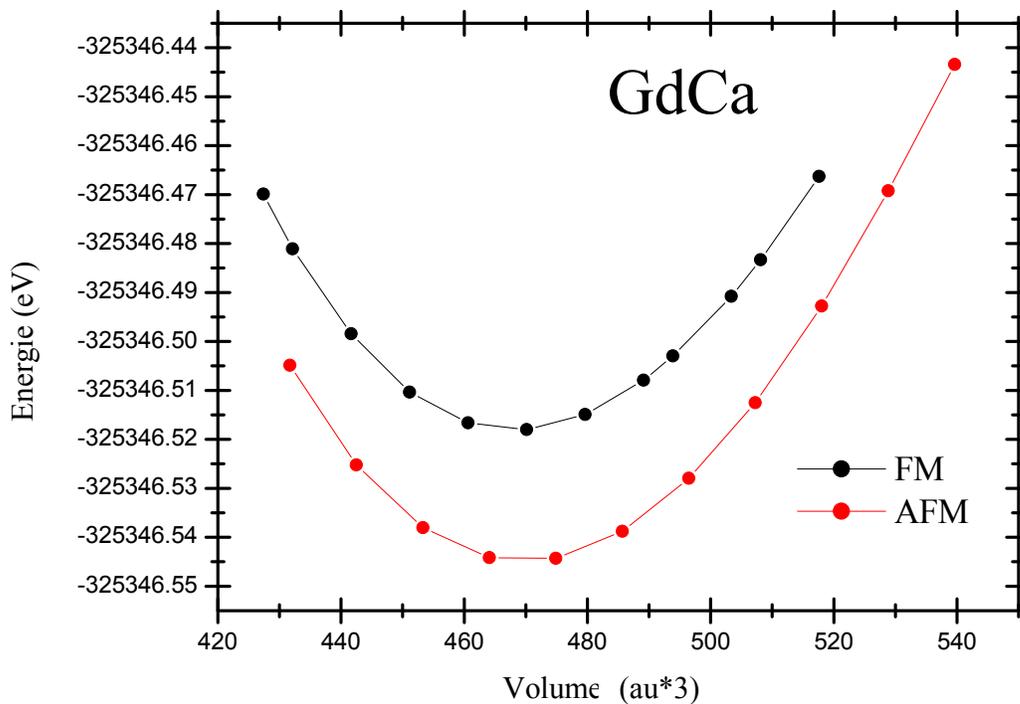


Fig IV-21. Courbes d'énergie totale en fonction du volume pour les états, antiferromagnétiques (AFM) et ferromagnétiques (FM) de GdCa.

**Discussion :**

Les résultats obtenus sur les **Fig IV (18-19)** et dans le tableau **IV-4** montrent que la variation de l'énergie  $E$  ( $eV$ ) totale en fonction du volume  $V$  ( $au$ ) de deux phases magnétiques (Ferromagnétique et Antiferromagnétique) dans la structure **B2** sont présentées dans la mêmes courbes pour les deux composées GdBe et GdCa :

Pour le GdBe la phase la plus stable est Ferromagnétique par contre pour le GdCa est l'Antiferromagnétique.

On remarque premièrement pour le paramètre de maille  $a_0$  de GdBe < GdMg < GdCa ; car le paramètre de réseau croit avec l'augmentation de rayon atomique  $Z$  (Be = 4 < Mg = 12 < Ca =20),

Le module de compression décroît  $B$  selon (GdBe > GdMg > GdCa) : **c-a-t** contrairement au paramètre de réseau  $a_0$ , ceci est consiste à la relation entre  $B$  ; qui est proportionnel au volume de la maille élémentaire  $V_0$  [45].

On peut aussi distinguer que les différences entre les énergies ce que n'appelle l'énergie de cohésion  $\Delta E$  des phases magnétiques augmente avec le numéro atomique  $Z$  dans la même colonne de la classification périodique (Be, Mg, Ca), on peut conclure que  $Z$  joue un rôle important dans la stabilisation magnétique.

$$\Delta E = [E_{\text{Total}}^{\text{AB}} - E^{\text{A}} - E^{\text{B}}] \quad (\text{IV.10})$$

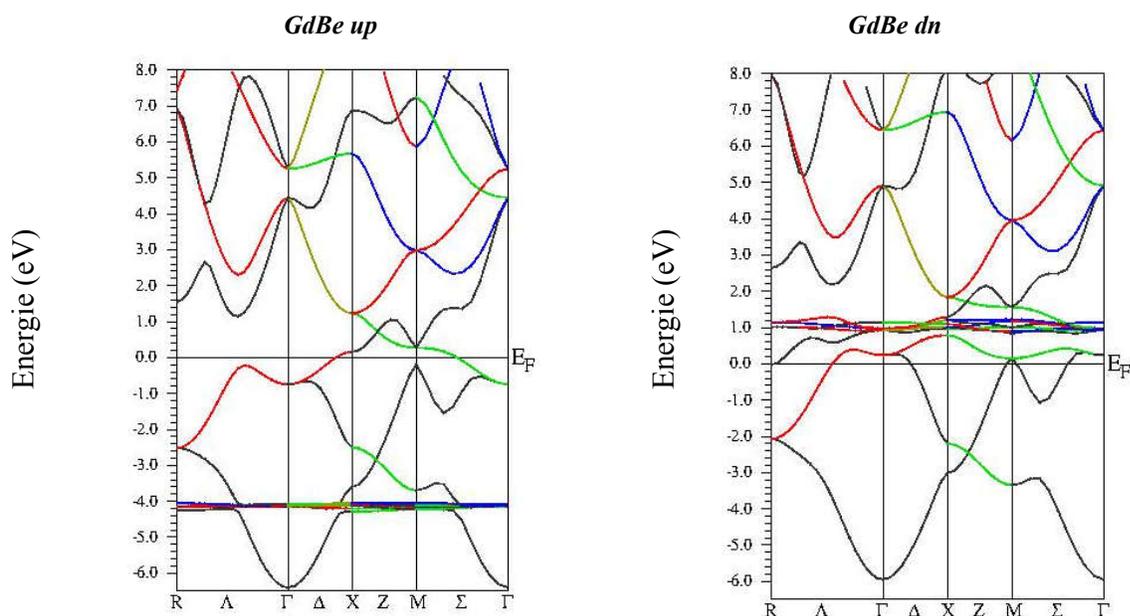
**Tableau 5 :** la relation entre le numéro  $Z$  atomique et les valeurs suivantes :  $\mu_{in}$  le moment interstitiel et  $\mu_{cell}$  le moment de cellule, le Paramètre de réseau calculé  $a_0$  ( $\text{\AA}$ ), le volume  $V_0$  ( $au$ ), module  $B$  ( $GPa$ ) et son dérivé  $B'$ , l'énergie cellulaire unitaire totale  $E_0$  ( $eV / cellule$ ) et le  $\Delta E$  ( $ev$ ) de GdBe, GdMg et GdCa

	$Z$	$RMT$	$P$	$\mu_{int}$	$\mu_{cell}$	$a_0$	$V_0$	$B$	$E$	$\Delta E$
GdBe	Gd=64	2.5	FM	0.29749	7.3679	3.3878	262.3989	60.7907	-307254.68678	
	Be=4	1.6	AFM	0.00002	0.00003	3.3880	261.6868	61.2138	-307254.674880	-6.957
GdMg	Gd=64	2.5	FM	0.6099	7.6033	3.8363	364.47907	37.0716	-312280.60876	
	Mg=12	2.3	AFM	0.00015	0.0002	3.8317	356.65605	36.7121	-312280.59811	-6.489
GdCa	Gd=64	2.5	FM	0.51869	7.61384	4.1092	469.0825	26.0600	-325346.51787	
	Ca=20	2.2	AFM	0.00001	0.00002	4.1153	469.0825	26.0600	-325346.545325	-4.933

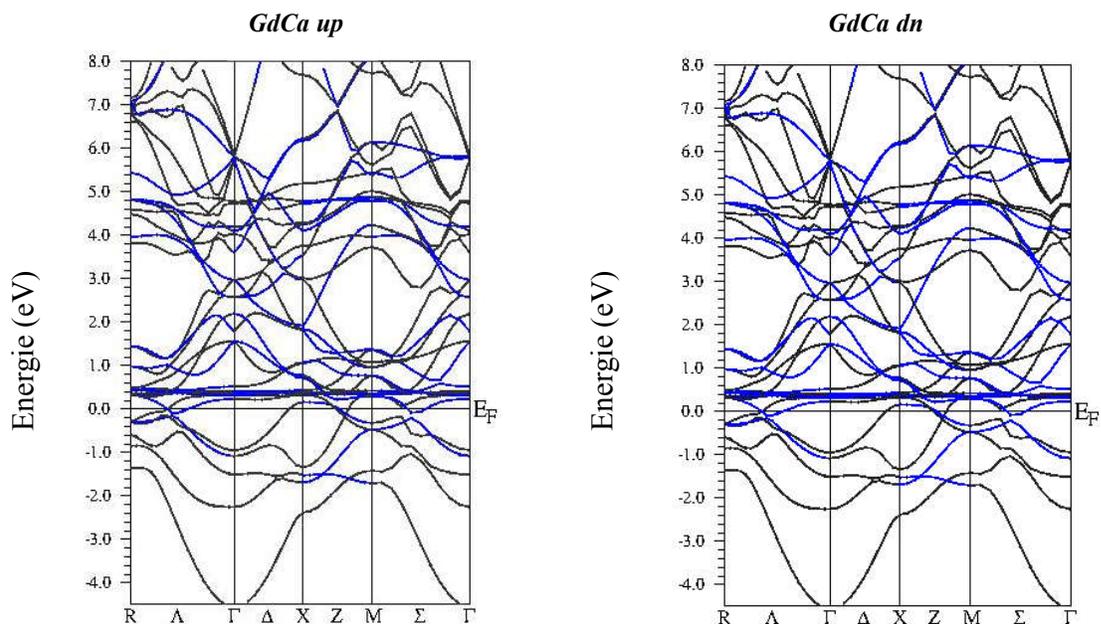
## IV.5. Propriétés électroniques

### Structure de bandes

Nous avons calculé la structure de bandes *Spin-up* et *Spin-dn* des composés GdBe et GdCa le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin à l'aide des deux approximations la **GGA**. Comme les structures de bandes obtenues par l'utilisation de la **GGA** ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes *fig IV (22-23)*.



*FigIV-22.* Structure de la bande électronique de GdBe.



*FigIV-23.* Structure de la bande électronique de GdCa.

Densités d'états totaux et partiels (DOS)

Dans le but d'identifier avec précision les états formant chaque bande nous avons tracé les densités d'états totales et partielles (DOS), les résultats sont représentés sur les Fig IV -(24-27) pour les composés GdBe et GdCa, respectivement par l'utilisation de la GGA.

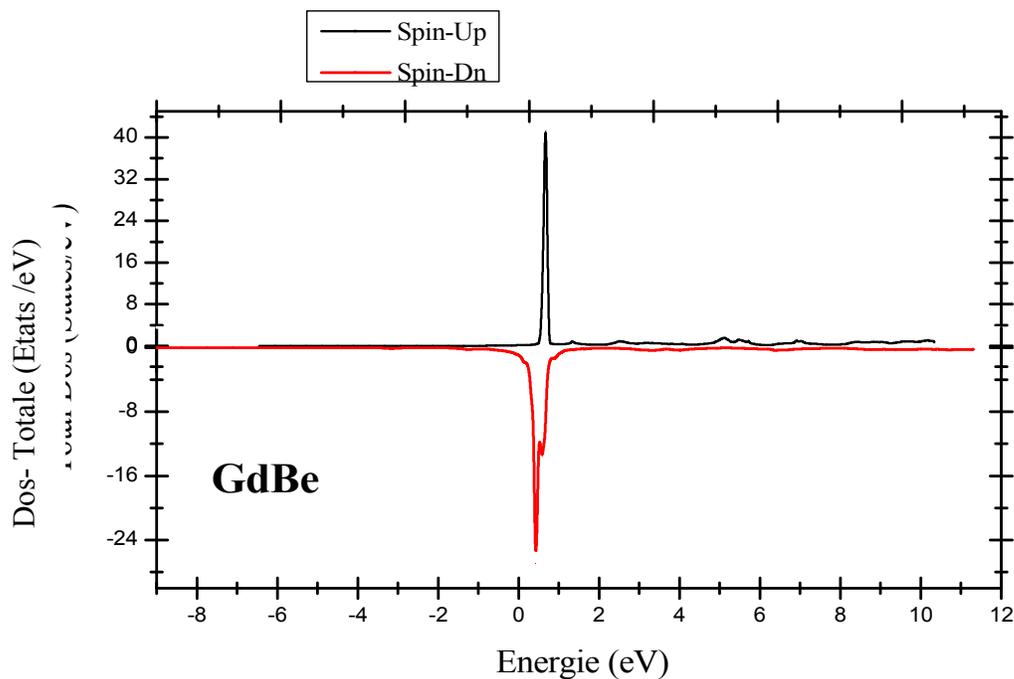


Fig IV-24. La densité d'état total de GdBe.

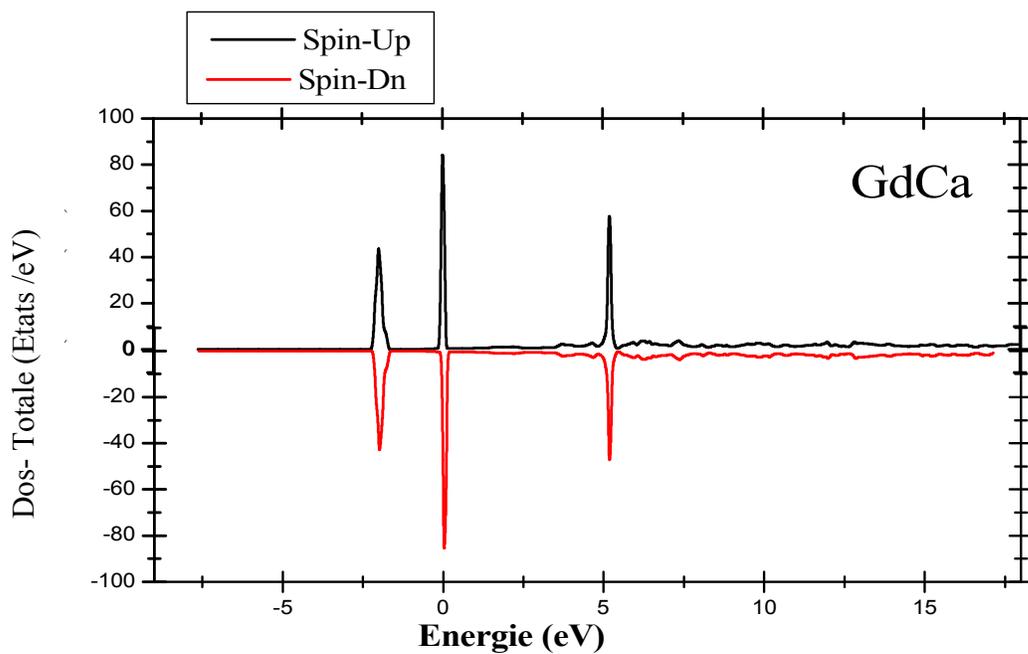


Fig IV-25. La densité d'état total de GdCa.

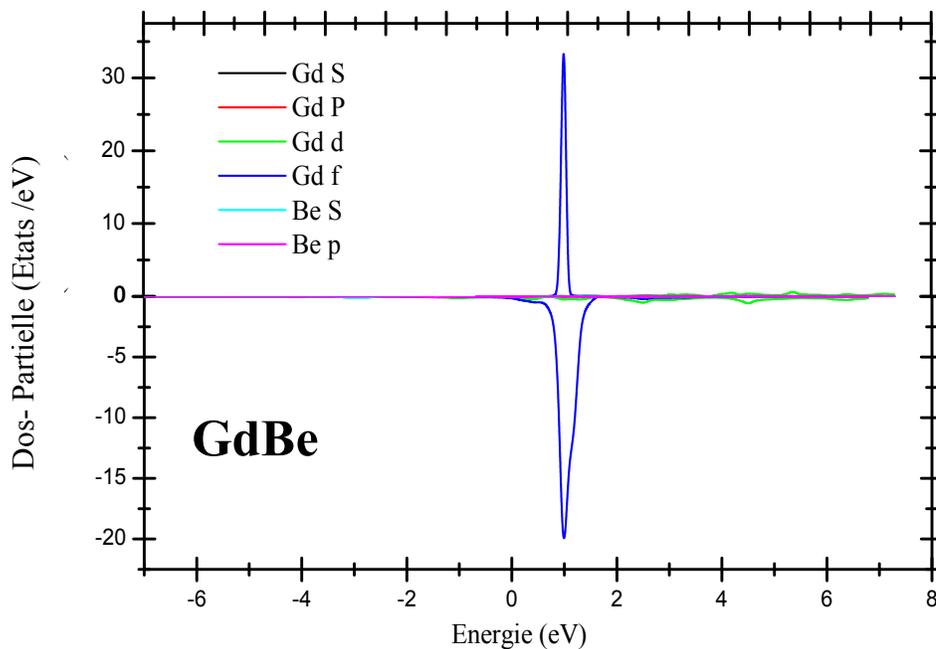


Fig IV-26. Calcul de la densité partielle de GdBe.

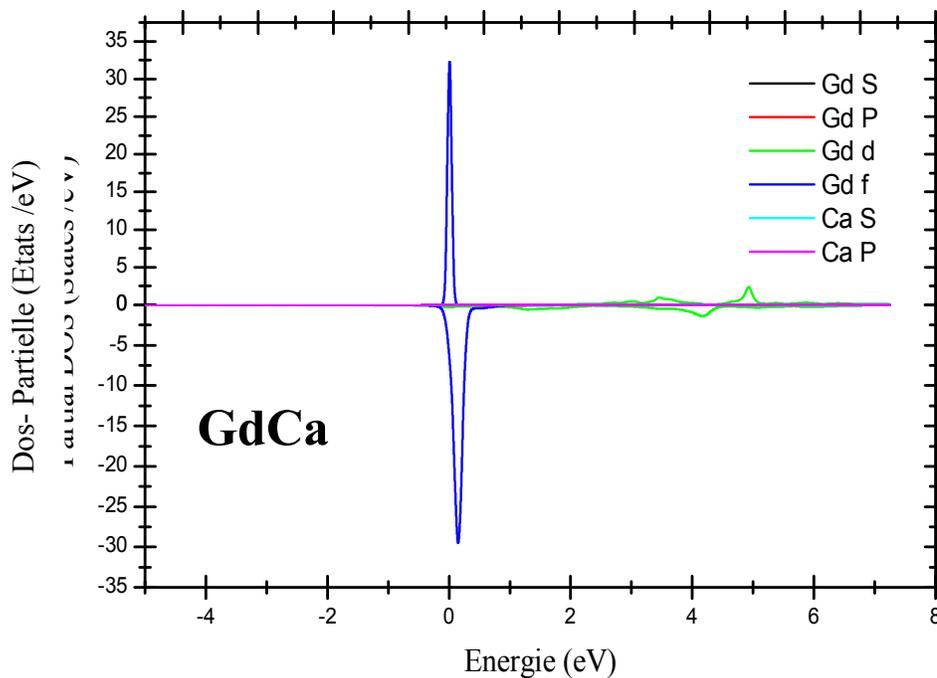


Fig IV-27. Calcul de la densité partielle de GdCa.

#### IV.6. Propriétés mécaniques et constantes élastiques

Les propriétés élastiques des solides sont de près liées à plusieurs propriétés Fondamentales de l'état solide des matériaux telles que la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion ...La détermination des constantes élastiques nous conduit à obtenir des informations sur la stabilité structurale, sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, et sur le caractère anisotrope de la liaison.

Lorsqu'un cristal est soumis à des forces extérieures, il peut se déformer. Un cristal élastique retourne spontanément sa forme de départ lorsque les contraintes extérieures sont annulées. Donc la déformation reste toujours au voisinage d'un état naturel du système, c'est-à-dire un état d'équilibre dans lequel toutes les contraintes s'annulent.

Dans notre travail, nous avons déterminées les propriétés mécaniques du système étudié à partir des constantes élastiques qui exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire.

Un cristal soumis à une contrainte se déforme de manière linéaire. Lorsque les déformations et les contraintes sont assez faibles, la déformation est proportionnelle à la contrainte appliquée, dans ce cas on peut exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation, c'est la loi de Hook [46] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{IV.11})$$

Où  $\sigma_{ij}$  est le tenseur des contraintes,  $\epsilon_{kl}$  est le tenseur des déformations et  $C_{ijkl}$  sont les constantes élastiques.

Dans le cas d'un système cubique, l'application d'une petite contrainte crée une distorsion, donc la déformation obtenu de telle sorte a maintenir le volume de la maille primitive ; induit un changement de vecteur de réseau  $\vec{R}$  (a,b,c) vers un nouveau vecteur  $\vec{R}'$ (a',b',c') [47]

Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constants élastiques indépendants :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . Se divise en deux catégories :

- la première : le module de compressibilité  $B = (1/3) (C_{11} + 2C_{12})$ .
- le deuxième compte les deux module de cisaillement  $C_s = (C_{11} - C_{12}) / 2$ , et  $C_{44}$  :

Le module de compressibilité est lié à la courbe de l'énergie en fonction du volume  $E(V)$  et peut être déduit en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [29]

Donc, un ensemble de trois équations est nécessaire pour les calculer [48].

$$\begin{cases} (C_{11} - C_{12}) > 0 \\ B = (C_{11} + 2C_{12})/3 > 0 \\ C_{11} > 0 \end{cases} \quad (\text{IV.12})$$

La première équation implique le calcul du module de compressibilité  $B$ , qui est relié aux constantes élastiques par la formule suivante [49]:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{IV.13})$$

La seconde implique l'application d'un tenseur de contraintes tétraogonales à volume conservé pour calculer  $C_{11}$ - $C_{12}$  données par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} \equiv \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.14})$$

Ou  $\delta$  est la contrainte appliquée et  $\varepsilon$  le tenseur de contrainte.

L'application de cette contrainte a un effet sur l'énergie totale à partir de sa valeur sans contrainte comme suit :

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})V_0 \delta^2 + O(\delta^2) \quad (\text{IV.15})$$

Avec  $E(0)$  l'énergie du cristal sans contrainte et  $V_0$  le volume de la maille élémentaire non déformée.

Finalement, on utilise un tenseur des contraintes rhomboédriques à volume conservé pour calculer  $C_{44}$  donné par l'expression suivante :

$$\vec{\varepsilon} \equiv \frac{\delta}{3} \begin{pmatrix} \delta & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.16})$$

Ceci change l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0 \delta^2 + O(\delta^2) \quad (\text{IV.17})$$

Ainsi pour structure cubique,  $G_v$  est le module de cisaillement de Voigt,  $G_R$  représente les module de cisaillement de Reuss et  $G$  le module de cisaillement réelle de Voigt Reuss-Hill, les trois modules sont données par [44] :

$$G_v = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) / 5 \quad (\text{IV.18})$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44} / [4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (\text{IV.19})$$

$$G = (G_v + G_R) / 2 \quad (\text{IV.20})$$

Les valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{ij}$  et le module de compressibilité  $B$  obtenu à partir des constantes élastiques des composés GdBe et GdCa, en utilisant la méthode GGA.

**Tableau 6 :** Valeurs calculées des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (**GPa**) et module de compressibilité  $B = (1/3) (C_{11} + 2C_{12})$  (**GPa**), le module de cisaillement  $C_s = (C_{11} - C_{12}) / 2$ , calculées par **GGA** des composés GdBe, GdMg et GdCa

		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_{11}-C_{12}$	$C_{11}+2C_{12}$	$C_s$	$G_v$	$G_R$	$G$	$B$
<i>GdBe</i>	Notre calcul	112.739	51.539	59.579	57.827	219.370	28.9135	47,9874	43.2108	45.5991	73.1233
	autre calcul	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	expérimental	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<i>GdMg</i>	Notre calcul	52.554	37.587	48.310	14,967	127,728	7,4835	31,9794	15.1812	23,5803	42,576
	autre calcul	55.09 <sup>a</sup>	35.84 <sup>a</sup>	42.26 <sup>a</sup>	19,25 <sup>a</sup>	126,77 <sup>a</sup>	9,625 <sup>a</sup>	29,206 <sup>a</sup>	17.9352 <sup>a</sup>	23,5721 <sup>a</sup>	42.2566 <sup>a</sup>
		53.13 <sup>b</sup>	34.79 <sup>b</sup>	40.02 <sup>b</sup>	18,34 <sup>b</sup>	122,71 <sup>b</sup>	9,17 <sup>b</sup>	27,68 <sup>b</sup>	17.061 <sup>b</sup>	22,3705 <sup>b</sup>	40.9033 <sup>b</sup>
		85.51 <sup>b</sup>	59.5 <sup>b</sup>	21.20 <sup>b</sup>	26,01 <sup>b</sup>	204,51 <sup>b</sup>	13,005 <sup>b</sup>	17,922 <sup>b</sup>	16.9321 <sup>b</sup>	17.427 <sup>b</sup>	67.98 <sup>b</sup>
	expérimental	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<i>GdCa</i>	Notre calcul	28.5887	27.4794	28.5353	1.1093	83.5475	0,55465	17.3430	1,3473	09.3451	27,8491
	autre calcul	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	expérimental	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

*aref* : [50], *bref* : [51]

### Discussion

La connaissance et les résultats obtenus permettent de déduire d'autres paramètres mécaniques tels que l'anisotropie  $A$  qui est une grandeur importante pour la possibilité de provoquer des microfissures dans les matériaux et pour un matériau purement anisotrope que si  $A > 1$ . Le pourcentage d'anisotrope  $A_G$  [100] est une autre mesure de l'anisotropie élastique. La valeur de zéro est associée à l'isotrope élastique. Ceci indique que plus les valeurs de  $A_G$  ne s'éloignent de zéro, l'anisotropie devient importante, alors qu'une valeur 100% correspond à l'anisotropie maximale. La compressibilité ( $\beta = 1/B$ ), le module de Young  $E$  est défini comme le rapport entre le contrainte et la déformation linéaire ; si se module est élevé alors qu'il est rigide. Si la valeur augmente, la nature covalente du matériau augmente également ce qui influe sur la ductilité. Le coefficient de Poisson  $\nu$ , le paramètre de Kleinman  $\xi$ , qui indique la position relative du cation et de l'anion quand le réseau cristallin soumis à une contrainte à volume constant.

Le coefficient de Cauchy  $C_a$  pour une métallique, la valeur  $C_a$  est positive ; par ailleurs pour la liaison directionnelles avec le caractère angulaire, la pression de Cauchy négative.

Pour déterminer ces propriétés élastiques à partir des constantes élastiques en utilisant les équations suivantes [52]

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{IV.21})$$

$$A_G = (G_v - G_R) / (G_v + G_R) \quad (\text{IV.22})$$

$$E = 9 B G / (3B + G) \quad (\text{IV.23})$$

$$\nu = 3B - 2G / 2(3B + G) \quad (\text{IV.24})$$

$$\xi = C_{11} + 8 C_{12} / 7 (C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{IV.25})$$

$$C_a = C_{12} / C_{44} \quad (\text{IV.26})$$

**Tableau 7 :** L'ensemble des Valeurs de  $\beta$  (GPa), l'anisotropie  $A$  et  $A_G$  (%), le module de Young  $E$  (GPa) et le coefficient de Poisson  $\nu$ , paramètre Kleinman  $\xi$  et le coefficient de Cauchy  $C_a$  calculées par **GGA**.

*a : ref : [50], b : ref : [51]*

		$\beta$	$A$	$A_G$	$E$	$\nu$	$\xi$	$C_a$	$B/G$
<i>GdBe</i>	Notre calcul	<b>0.0136</b>	<b>2.0605</b>	<b>5.4778</b>	<b>113.2555</b>	<b>0.2420</b>	<b>0.3420</b>	<b>0.8650</b>	<b>1.60</b>
	autre calcul	--	--	--	--	--	--	--	--
	expérimental	--	--	--	--	--	--	--	--
<i>GdMg</i>	Notre calcul	<b>0.0234</b>	<b>6.455</b>	<b>35.619</b>	<b>59.7164</b>	<b>0.266</b>	0.3951	<b>0.778</b>	<b>1.80</b>
	autre calcul	0.0236 <sup>a</sup>	4.364 <sup>a</sup>	22.372 <sup>a</sup>	56.446 <sup>a</sup>	0.261 <sup>a</sup>	0.4122 <sup>a</sup>	0.848 <sup>a</sup>	1.79 <sup>a</sup>
		0.0147 <sup>b</sup>	1.6301 <sup>b</sup>	23.91 <sup>b</sup>	40.4969 <sup>b</sup>	0.265 <sup>b</sup>	0.3922 <sup>b</sup>	0.848 <sup>b</sup>	1.83 <sup>b</sup>
		0.024 <sup>b</sup>	4.364 <sup>b</sup>	23.75 <sup>b</sup>	56.7633 <sup>b</sup>	0.269	0.3858	0.869 <sup>b</sup>	3.90 <sup>b</sup>
	expérimental	--	--	--	--	--	--	--	--
<i>GdCa</i>	Notre calcul	<b>0.0359</b>	<b>51,4473</b>	<b>85.5628</b>	<b>25.2149</b>	<b>0.3675</b>	<b>0,4247</b>	<b>0,9629</b>	<b>2.98</b>
	autre calcul	--	--	--	--	--	--	--	--
	expérimental	--	--	--	--	--	--	--	--

### Discussion

A cause de leurs efficacités dans la description des propriétés mécaniques et de la stabilité structurale des matériaux solides, on a calculé les constantes élastiques, en ajustant l'énergie totale du cristal déformé. Pour calculer les constantes élastiques, les paramètres de contraintes sont nécessaires, Ils sont calculés en utilisant les distorsions tétraédriques et rhomboédriques à volume conservé de la structure cubique [45,53], Les critères de stabilité mécanique des cristaux cubiques qui exprimés en termes de constantes d'élastiques sont donnée par [54] pour  $P = 0$  (GPa) :

$[C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2 C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{12} < B < C_{11}]$ . Donc les constantes élastiques obtenus sont positives ; Il est important de souligner que dans notre étude les critères de la stabilité mécanique ont vérifiés pour les structures GdBe, GdMg et GdCa ; sont stables mécaniquement.

A partir des résultats obtenues on observe que pour les composées les facteurs de l'anisotrope  $A$  s'écart de l'unité qui indique une quantité d'anisotrope élastique, ce qui pourrait développer avec une grande probabilité des microfissures ou défaut structurale ; ces résultats est soutenus par les valeurs de  $A_G$  trouvées. de plus, les valeurs de Cauchy  $C_a$  sont positives qui confirme le caractère métallique des composés étudiés.

Il est noté que les modules de Young  $E$  obtenus sont assez élevés conduisent à la rigidité des composés étudiés. Le module de cisaillement  $G$  indique la résistance à la déformation plastique alors que module de compressibilité  $B$  représente la résistance à la fracture. On sait que le rapport  $B/G$  est utilisé comme critère qui permet de séparer entre la ductilité et la fragilité des matériaux.

Lorsque ce rapport ( $B/G \geq 1.75$ ) on peut considérer le matériau comme ductile sinon il est fragile [55]. Donc pour nos matériaux le GdBe ( $B/G = 1.53$ ) est considéré fragile par contre pour les composées GdMg ( $B/G = 1.80$ ) et le GdCa ( $B/G = 2.98$ ) sont considérés ductile. On peut confirmer par le rapport de coefficient Poisson  $\nu$ , *c.à.d.* si ( $\nu > 0.26$ ) le matériau est ductile, sinon il est fragile, pour nos matériaux GdBe ( $\nu = 0.2316$ ) et pour le GdMg ( $\nu = 0.266$ ) et GdCa ( $\nu = 0.3675$ ).

Mais aucunes des études théoriques et expérimentales sont disponibles dans la littérature pour la comparaison pour les matériaux GdBe et GdCa, par contre pour le GdMg nos résultats concordent bien avec ceux obtenus par la méthode *GGA*.

#### IV.7. La température de Debye

La température de Debye est un paramètre fondamental important très étroitement lié à plusieurs propriétés physiques telles que la chaleur spécifique, les constantes élastiques et la température de fusion.

Nous avons estimé la température de Debye  $\theta_D$  à partir de la vitesse moyenne du son  $v_m$ , calculée à partir des modules élastiques, en utilisant les relations suivantes [56]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (IV.27)$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $\rho$  est la densité et  $n$  est le nombre d'atomes par unité de volume, et  $v_m$  présente la vitesse moyenne du son dans nos composés est donnée par l'équation:

$$V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV.28})$$

Où  $v_l$  et  $v_t$  sont les vitesses longitudinale et transversale du son obtenues en utilisant le module de cisaillement  $G$  et le module de compressibilité  $B$  à partir des équations de Navier [57] :

$$V_t = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.29})$$

$$V_l = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.30})$$

Où  $\rho$  est la densité des composés obtenue à partir des constantes du réseau et des masses moléculaires du cristal. On remarque que la température de Debye  $\theta_D$  est directement reliée aux constantes élastiques ( $B$ ,  $G$ ) par le biais de la vitesse moyenne  $v_m$ .

La fréquence de Debye  $W_D$  qui est défini comme la fréquence de vibration maximale dans un cristal :

$$W_D = (K_B/h) \theta_D n^{-1/3} \quad (\text{IV.31})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $\rho$  est la densité, la température de Debye  $\theta_D$ ,  $n$  est le nombre d'atomes par unité de volume.

**Tableau 8** : Valeurs calculées : vitesses d'ondes  $v_t$ ,  $v_l$  et  $v_m$  (m/s) et la température de Debye  $\theta_D$ (K), température  $T_m$ (K) et la fréquence de Debye  $W_D$  (Hz) des composées GdBe, GdMg et GdCa.

		$v_t$	$v_l$	$v_m$	$\theta_D$	$T_m(K)$	$W$
<i>GdBe</i>	Notre calcul	2417.21	4090.28	2677.9	296.488	1145.3421	6.12 * 10 <sup>12</sup>
	autre calcul	--	--	--	--	--	--
	Expérimental	--	--	--	--	--	--
<i>GdMg</i>	Notre calcul	1924.25	3384.41	2139.1	209.158	814.1073	5.49 * 10 <sup>12</sup>
	autre calcul	1433.2 <sup>a</sup>	2521.8 <sup>a</sup>	1593.3 <sup>a</sup>	168.6 <sup>a</sup>	867 <sup>a</sup>	0.26 * 10 <sup>11 a</sup>
	Expérimental	--	--	--	--	--	--
<i>GdCa</i>	Notre calcul	1409.76	2928.02	1584.83	144.456	721.9592	3.02 * 10 <sup>12</sup>
	autre calcul	--	--	--	--	--	--
	Expérimental	--	--	--	--	--	--

a : ref : [50]

## IV.8. Propriétés thermodynamiques

Une grande partie des matériaux terres rares ont une structure cubique, température ambiante et en raison de l'importance d'étudier l'effet de température sur le comportement des matériaux, la dernière partie de cette étude présente une étude de l'effet de la température et de l'effet de la pression hydrostatique à la température

ambiante sur le paramètre de réseau, capacité thermique et enthalpie coefficient de dilatation des composée GdBe GdMg et GdCa. Cette étude est valide dans le cas où ces matériaux conservent leur stabilité sous une pression plus basse de **10 GPa** et à haute température.

Les propriétés thermodynamiques nous donnent des informations très importantes sur la stabilité des matériaux, pour cela nous avons effectué un calcul de l'énergie libre de **Gibbs** :

$$G = E + PV - ST \quad (IV.32)$$

Et Comme les calculs sont fait à  $T = 0K$ , l'énergie libre de **Gibbs** devient égale à l'enthalpie de formation  $H$  où l'énergie de formation du matériau.

L'enthalpie de formation devient [58]:

$$H = E + PV \quad (IV.33)$$

A pression  $P$  constante, l'enthalpie de formation d'un matériau est égale à l'énergie de cohésion qui reflète la force qui lie les atomes entre eux à l'état solide. Autrement dit, c'est une énergie nécessaire pour le désassembler en ses parties constituantes, l'important de cette énergie réside dans le fait qu'elle Représente l'énergie de l'état fondamental, elle nous permet de savoir si le matériau est stable ou non, elle est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\Delta H_f = E_{tot} - E_x^i \quad (IV.34)$$

Avec  $E_{tot}$  l'énergie totale du matériau,  $E_x^i$  l'énergie de chaque atome constituant ce matériau, Pour un matériau constitué de différents types d'atomes, l'enthalpie de formation peut être obtenue par le calcul de l'énergie totale qui peut être calculée en utilisant la relation suivante [59] :

$$\Delta H_f^{AB} = [E_{Total}^{AB} - E^A - E^B] \quad (IV.35)$$

$$\Delta H_f^{GdBe} = [E_{Total}^{GdBe} - E^{Gd} - E^{Be}] \quad (IV.36)$$

$$\Delta H_f^{GdMg} = [E_{Total}^{GdMg} - E^{Gd} - E^{Mg}] \quad (IV.37)$$

$$\Delta H_f^{GdCa} = [E_{Total}^{GdCa} - E^{Gd} - E^{Ca}] \quad (IV.38)$$

Nous avons étudié la variation du paramètre de réseau, capacité thermique et entropie sous l'effet de température ambiante  $T (K^\circ)$  et sous l'effet de la pression  $P (GPA)$  hydrostatique en utilisant le modèle Debye [60]. Ce modèle est bien connu par son succès et il donne des résultats très efficaces [61,62].

En utilisant le modèle Debye, la fonction Gibbs est un moyen indispensable pour étudier toute autre quantité liée, il est donné par [63,64]:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + Avib [\theta_D(V); T] \quad (IV.39)$$

Où:  $P$  est la pression hydrostatique appliquée,  $V$  est le volume de l'unité cellule à une pression et une température données,  $E(V)$  est l'énergie du volume unitaire,  $A_{vib}$  est l'énergie libre vibratoire de Helmholtz et  $\theta_D(V)$  est la température de Debye pour une unité de volume donnée [65, 66, 67]:

$$A_{vib}(\theta, V) = nKT \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \text{Ln}(1 - e^{-\theta/T}) - D \frac{\theta}{T} \right] \quad (\text{IV.40})$$

$$\theta_D = \frac{h}{K} \left[ 6 \pi^2 V^{\frac{1}{2}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \right] \quad (\text{IV.41})$$

$B_s$  est le module adiabatique, qui est estimé par la compressibilité statique:

$$B_s = \cong B(V) = V \frac{d^2 E}{d^2 V} \quad (\text{IV.42})$$

Par conséquent, minimiser la fonction de Gibbs hors d'équilibre  $G^*(V; P; T)$  par rapport à la variable de volume unitaire de la cellule à constante la pression et la température mènent à  $\theta$  selon les indications suivantes:

$$\left[ \frac{\partial G^*(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV.43})$$

La capacité thermique  $C_V$  à volume constant, capacité calorifique  $C_P$  à pression constant et entropie  $S$  par les relations suivantes [68]:

$$C_V = 3nK \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_{D/T}}{e^{\theta_{D/T}} - 1} \right] \quad (\text{IV.44})$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad (\text{IV.45})$$

$$S = nK \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - 3 \text{Ln}(1 - e^{\theta_{D/T}}) \right] \quad (\text{IV.46})$$

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  est donné par [69]:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{IV.47})$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV.48})$$

**Tableau 9 :** Valeurs calculées de l'enthalpie de formation  $\Delta H_f(eV)$ , capacité thermique  $C_V$  (J/mol K), capacité calorifique  $C_P$  (J/mol\*K), entropie  $S$  (J/mol K),  $U$  (kJ/mol), le coefficient de dilatation  $\alpha$  ( $10^{-5}/K$ )

		$\Delta H_f(\text{ev})$	$C_v$	$C_p$	$S$	$U$	$\alpha$ (Alpha)
<i>GdBe</i>	Notre calcul	- 6.9568	49.72670	53.01487	134.99055	50.05	6.15416178
	autre calcul	--	--	--	--	--	--
	Expérimental	--	--	--	--	--	--
<i>GdMg</i>	Notre calcul	-6,4849	49.77855	52.53226	144.72573	50.00	6.12675774
	autre calcul	-73 <sup>a</sup> , -7.5 <sup>a</sup> , -2,457 <sup>c</sup>	49.99 <sup>e</sup>	--	--	--	6.22 <sup>f</sup> -6.58 <sup>e</sup>
	Expérimental	-17.5 <sup>b</sup> (300 k) -17.2 <sup>c</sup> (300 k) -15.5 <sup>d</sup>	--	--	--	--	--
<i>GdCa</i>	Notre calcul	- 4.9334	49.81734	50.56803	155.75102	49.96	7.52013066
	autre calcul	--	--	--	--	--	--
	Expérimental	--	--	--	--	--	--

*a* : Ref [70], *b* : Ref [71], *c* : Ref [72], *d* : Ref [73], *e* : Ref [74]*f*: Ref [51]

### Discussion

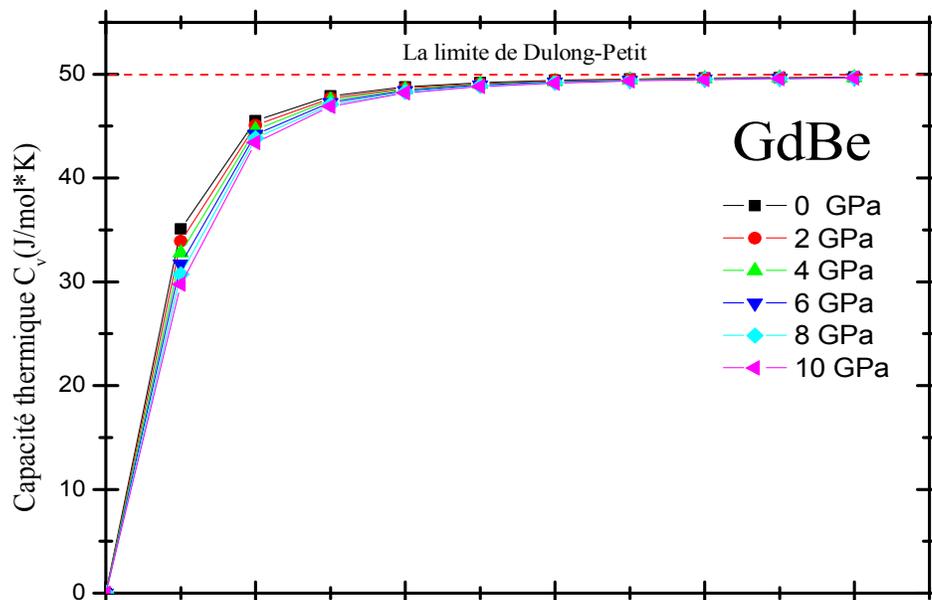
Nos calculs montre que les valeurs de l'enthalpie de formation  $\Delta H_f$  sont négatives, ces valeurs garantissent l'existence la stabilité thermodynamique de nos composés dans la structure **B2**, mais aucune des données théoriques ou expérimentales sont disponibles pour la comparaison (*GdBe*, *GdCa*) ; par contre pour le *GdMg* nos calculs est plus proche a d'autres calculs théoriques à  $T = 0$  (K°).

Les effets de la température  $T$  (K) et de la pression hydrostatique  $P$  (GPa) sur la capacité thermique  $C_v$  des composés binaires à base des terres rares (*GdBe*, *GdMg* et *GdCa*) sont illustrés aux **Fig IV-(28-30)** ; nos calculs sont déterminées dans la gamme de températures de 0 à 1000 K et sur l'effet de pression dans la gamme de 0 à 10 (GPa). On voit clairement que cette dernière ( $C_v$ ) augmente avec l'augmentation de la température (<800 K) et elle est presque constante à haute température (>800 K) et sa valeur est proche de Limite Dulong-Petit [75, 76] (50 J/mol K) à température ambiante pour les trois composés étudiés.

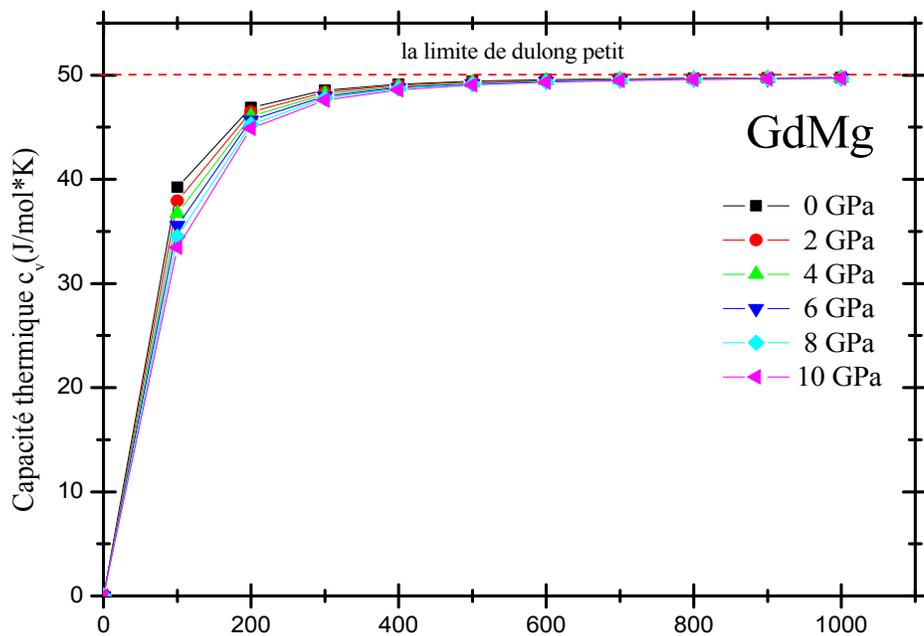
Alors que a zéro pression, les valeurs obtenues sont ( $C_v = 0$  J/mol K).

Les **Fig IV-(28-30)** montrent respectivement la variation du volume de la cellule unitaire de composés *GdBe*, *GdMg* et *GdCa* calculés par la méthode **GGA PBEsol** sous l'effet d'une température comprise entre 0 à 1000 K et sous l'effet de la pression hydrostatique entre 0 à 10 (GPa) à la température ambiante. Selon nos résultats, le volume cellulaire unitaire augmente avec température croissante et cela est dû à l'énergie acquise par le matériau qui augmente la fréquence de vibration des atomes et par conséquent, le volume augmente.

Les **Fig IV-(31-33)** montrent respectivement la variation de module de compressibilité  $B$  (GPa) en fonction de la variation de la température ( $0 < T(K) < 1000$ ) sous l'effet de la pression hydrostatique entre 0 à 10 (GPa). A partir de ces résultats obtenus le  $B$  est diminuée avec l'augmentation de la température et les pressions hydrostatiques.



**Fig IV-28.** Variation de la capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température  $T$  ( $K^\circ$ ) à des pressions statiques  $P$  (GPa) de GdBe.



**Fig IV-29.** Variation de la capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température  $T$  ( $K^\circ$ ) à des pressions statiques  $P$  (GPa) de GdMg.

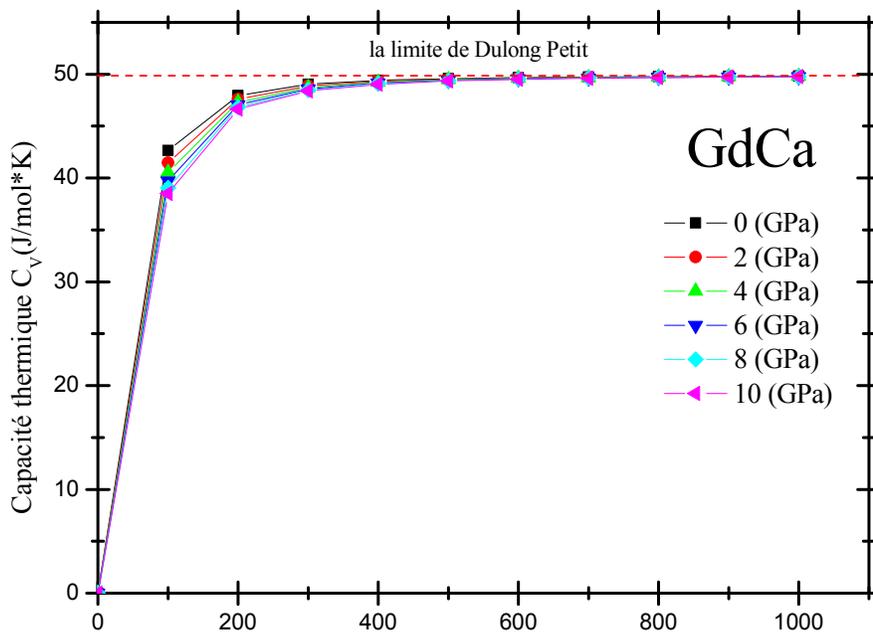


Fig IV-30. Variation de la capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température  $T$  ( $K^\circ$ ) à des pressions statiques  $P$  (GPa) de GdCa.

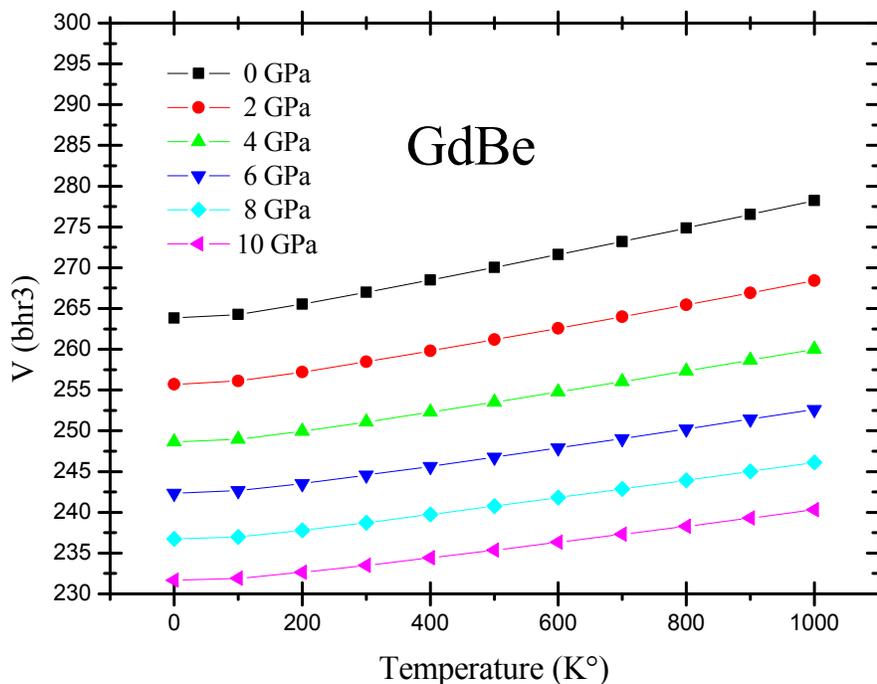


Fig IV-31. Variation de volume  $V$  (Bohr) en fonction de la température  $T$  ( $K^\circ$ ) à des pressions statiques  $P$  (GPa) de GdBe.

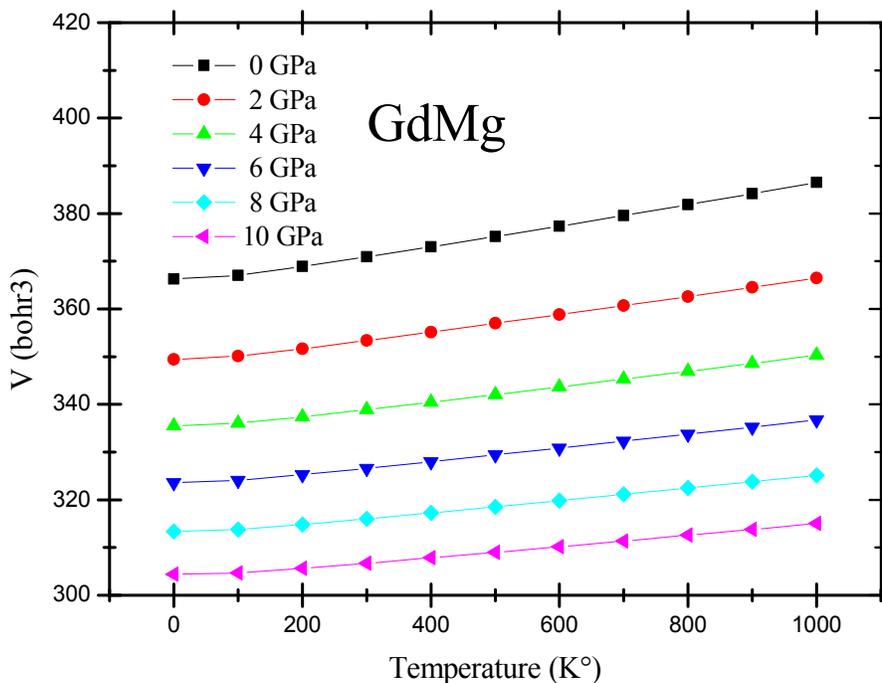


Fig IV-32. Variation de volume V (Bohr) en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P (GPa) de GdMg.

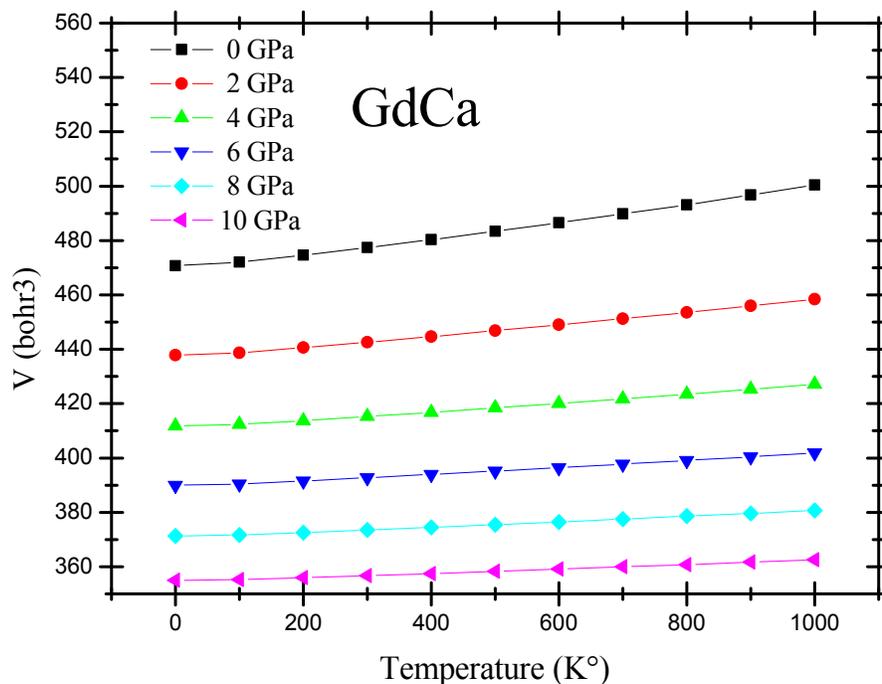


Fig IV-33. Variation de volume V (Bohr) en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P (GPa) de GdCa.

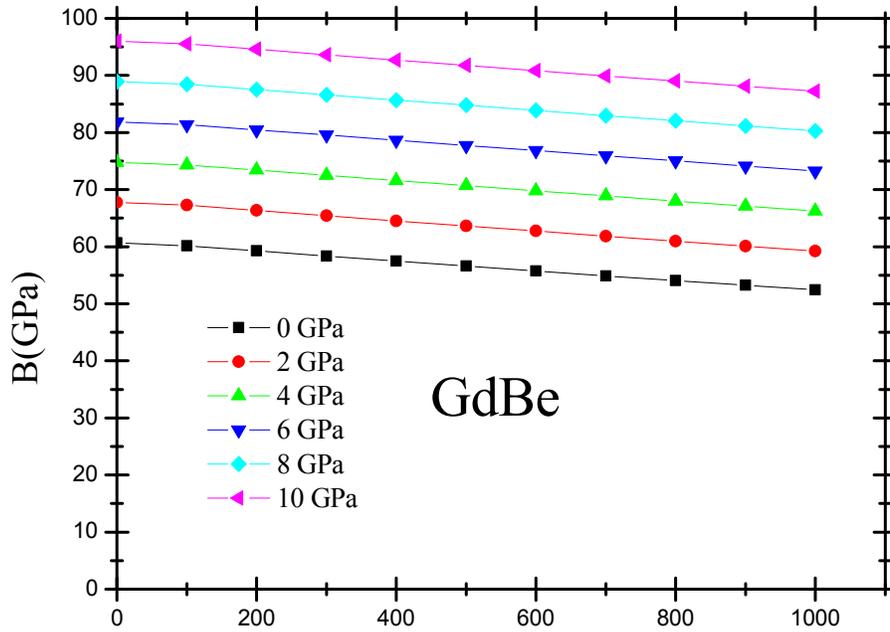


Fig IV-34. Variation de bulk B (GPa) en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P (GPa) de GdBe.

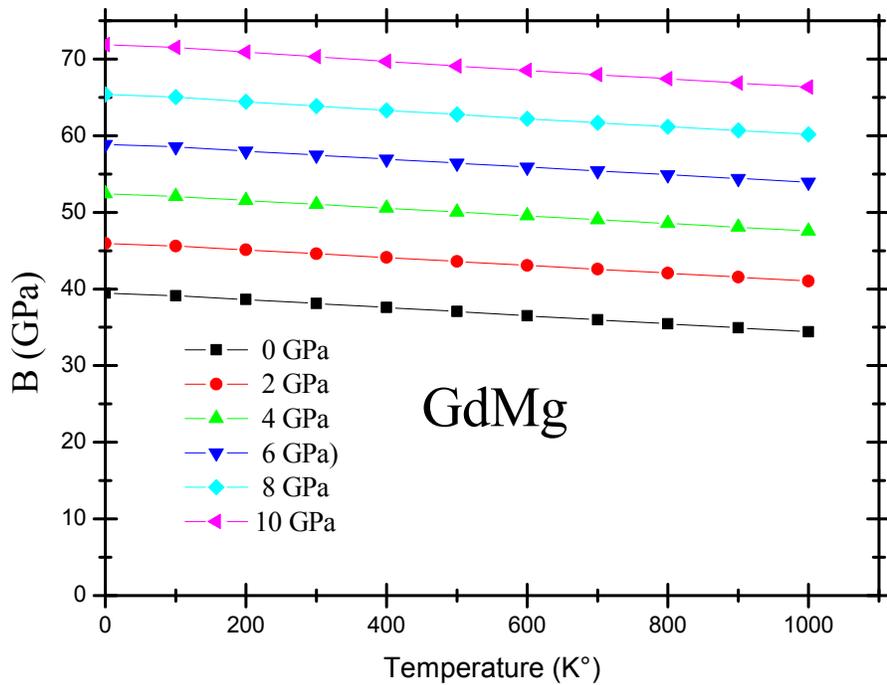
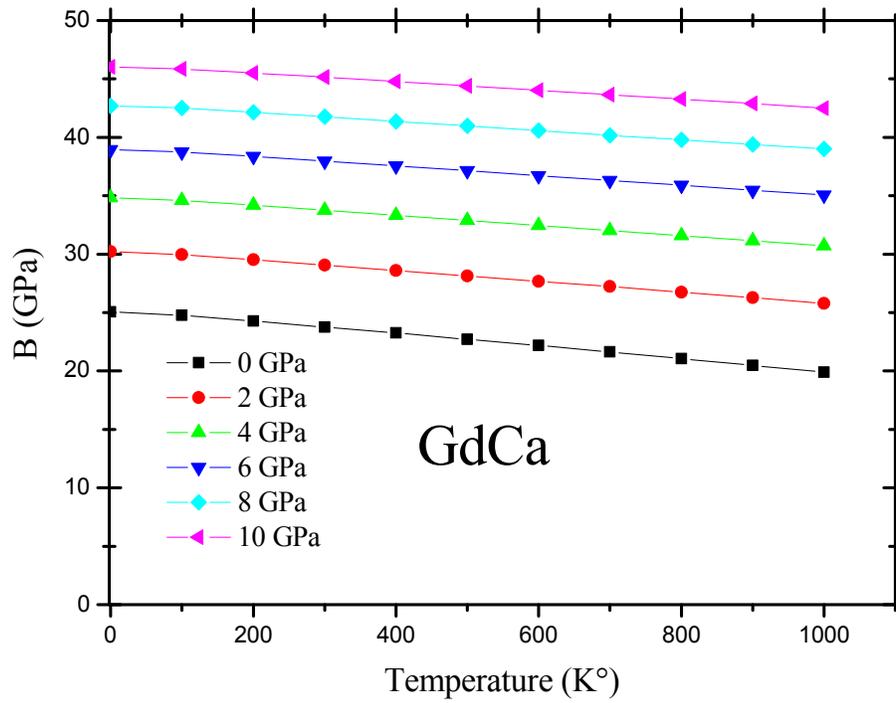


Fig IV-35. Variation de bulk B (GPa) en fonction de la température T (K°) à des pressions statiques P (GPa) de GdMg.



**Fig IV-36.** Variation de bulk  $B$  (GPa) en fonction de la température  $T$  (K) à des pressions statiques  $P$  (GPa) de GdCa.

## ***Références***

- [1] D.M. Hoat, et al, *Optik* 161 (2018) 335–341.
- [2] B. Sana, et al, *Optik* 168 (2018) 196–207.
- [3] A. Touia, et al, *Optik* 126 (2015) 3253–3259.
- [4] N. Korozlu, et al, *Philos. Mag.* 90 (2010) 1833–1852.
- [5] G. Pagare, et al, *Indian J. Phys.* 90 (2016) 57–65.
- [6] Michalski J. Zygałło, *J. Magn. Magn. Mater.* 452 (2018) 415–426.
- [7] N. Boukhari, et al, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 1965–1972.
- [8] A. Yazdani, et al, *Physica B Condens. Matter* 281–282 (2000) 178–180.
- [9] A.L. de Oliveira, et al, *J. Magn. Magn. Mater.* 777–181 (1998) 7091–7092.
- [10] Y. Wu, W. Hu, *Eur. Phys. J. B* 57 (2007) 305–312.
- [11] F. Zhang, B. Hu, H. Xu, et al, *Metall. Mat. Trans. A* 46 (2015) 4804–4811.
- [12] R. Aleonard, P. Morin, J. Pierre, D. Schmitt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 599–603.
- [13] L. Petit, et al, *J. Magn. Magn. Mater.* 448 (2017) 9–12.
- [14] U. Köbler, et al, *J. Magn. Magn. Mater.* 188 (1998) 333–345.
- [15] A.E. Baranovskiy, et al, *J. Magn. Magn. Mater.* 258–259 (2003) 520–522.
- [16] P. Manfrinetti, K.A. Gschneidner, *J. Less-Common Met.* 123 (1986) 267–275.
- [17] K.H.J. Buschow, *J. Less-Common Met.* 44 (1976) 301–306.
- [18] K.H.J. Buschow, G. Will, M.O. Bargoutht, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11 (1978) 2405–2413.
- [19] A. Kokalj, *Comp. Mater. Sci.* 28 (2003) 155–168.
- [20] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [21] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2kAustria, 3-9501031-1-2, 2001.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [25] V.I. Anisimov, et al, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 767–808.
- [26] G.K.H. Madsen, P. Novák, *Europhys. Lett.* 69 (2005) 777.
- [27] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570.
- [28] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.

- [29] F.D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244.
- [30] A. Iandelli, A. Palenzona, *crystal chemistry of intermetallic compounds*, Elsevier, 1979, pp. 1–54.
- [31] I.W. Modder, H. Bakker, *J. Alloys Compd.* 283 (1999) 21–25.
- [32] J. Ruzs, et al, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 930–933.
- [33] Y. Mogulkoc, et al, *Solid State Sci.* 16 (2013) 168–174.
- [34] Kun Tao, et al, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 085103.
- [35] M. Petersen, et al. *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 7021–7043.
- [36] K.H.J. Buschow, *Solid State Commun.* 18 (1976) 609–612.
- [37] Meena Kumari, U.P. Verma, *AIP Conf. Proc.* 1953 (2018) 110037.
- [38] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [39] H. Ehrenreich, H.R. Philips, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [40] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [41] Sonali Saha, T.P. Sinha, Abhijit Mookerjee, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8828.
- [42] D. Kerroum, et al, *Optik* 139 (2017) 315–327.
- [43] B. Djebour<sup>1</sup> · H. Bouafia. S. Hiadsi. B. Abidri, Springer Science, Business Media, LLC 2017
- [44] Kittell *introduction to solid state Physics*, P.17.
- [45] A. Abada, K. Amara, S. Hiadsi, B. Amrani. *Magnetism and Magnetic Materials* 388 (2015) 59-67.
- [46] Otto T. Bruhns, *Advanced Mechanics of Solids*. Université de Bochum (2003).
- [47] A. Akriche, Bouafia, et al *intermetallics science direct* (2016) 42-50
- [48] Andrea F. Young, Javier A. Montoya, Chrystele Sanloup, Michele Lazzeri, *Phys. B* 73, 153102 (2006).
- [49] E. Schreiber, O.L. Anderson and N. Soga, New York, (1973).
- [50] Y. Mogulkoc et al *solid state science* 6 (2013) 168-174
- [51] Y. WU et W. Hu *EurPhy J.B*, 305-32 (2007)
- [52] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11, 23 (2003)
- [53] M.J. Mehl et al. *Phys. Rev B* 41 (1990) 10311.
- [54] D.C Wallace, *thermodynamique of crystals*, Wiley, New York (1972).
- [55] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
- [56] I. Johnston, et al, *The Consortium for Upper-Level Physics Software*, John Wiley, New York, 1996
- [57] M. Rousseau, J. Nouet, A. Zarembowitch, *J. Phys. Chem. Solids.* 35, 921 (1974).
- [58] M. Ferhat and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 65, 075213 (2002).

- [59] Y.Mogulkov et al Superlattice and Microstructures (2014).03.037
- [60] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Lua~na, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [61] P.V. Sreenivasa Reddy, V. Kanchana, J. Alloy. Compd. 616 (2014) 527e534.
- [62] A. Otero-de-la-Roza, et al, Comput. Phys. Commun. 182 (2011) 2232e2248.
- [63] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Theochem 368 (1996) 245.
- [64] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, vol. 39, Cambridge, Oxford, 2000.
- [65] R. Fouret, P. Derollez, A. Laamyem, B. Hennion, Phys. Condens. Matter 9, (1997) 6579.
- [66] M.Fl\_rez, J. M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco Phys. Rev.B.66, (2002) 144112.
- [67] B. R. Judd and I. Lindgren, Phys. Rev. 122, 1802 (1961).
- [68] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 349.
- [69] M. Born and T. von Kármán. (Molecular frequencies)." Phys. Z. 13, (1912) 297–309.
- [70] J.R. Ogren, N.J. Magnani, J.F. Smith, Trans. AIME 239 (1967) 766–771
- [71] J.E. Pahlman, J.F. Simth, Metall. Trans. 3, 2423 (1972)
- [72] G. Cacciamani, A. Saccone, G. Borzone, S. Delfino, R.Ferro, ThermochemicaActa 199, 17 1992)
- [73] G. Cacciamani, S. De Negri, A. Saccone, R. Ferro, Intermetallics 11 (2003) 1135–1151
- [74] Y.Mogulkoc, Y.O Ciftci, K Colakoglu. E.Deligoz. Solid State 16 (2013)168-174
- [75] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395
- [76] S. Hiadsi, H. Bouafia, B. Sahli, B. Abidri, A. Bouaza, A. Akriche Solid State Sciences 58 (2016)1-13

## ***Conclusion Générale***

L'objectif principal de notre étude est de prédire l'état de sol magnétique et les propriétés optoélectroniques d'une classe des matériaux dite terres rares type  $GdMgX$  ( $X=1,2,3$ ) qui sont :  $GdMg$ ,  $GdMg_2$  et  $GdMg_3$  en utilisant la méthode ***FP- (LAPW + lo)*** implémentée dans le code ***WIEN2k***. Pour la prédiction de la phase magnétique la plus stable, ainsi que les propriétés structurales, ***GGA-PBE*** a été choisie comme fonction de corrélation d'échange. Les résultats obtenus sont en parfait accord avec ceux trouvés précédemment et indiquent que  $GdMg$  est ferromagnétique alors que  $GdMg_2$  et  $GdMg_3$  sont des matériaux antiferromagnétiques.

C'est connu que ***GGA-PBE*** ne traite pas avec précision les propriétés optoélectroniques des matériaux à partir d'éléments fortement corrélés tels que terres rares. La correction d'Hubbard a donc été faite à cette fonction après l'estimation de l'interaction efficace entre coulombs. Paramètre entre ***4f-électrons*** de l'atome de gadolinium par la méthode ***cLDA «LDA contraint»***. Les structures de bandes électroniques ont montré que  $GdMg$ ,  $GdMg_2$  et  $GdMg_3$  ont un comportement métallique.

Les valeurs du moment magnétique ainsi que celles de la polarisation de spin ont confirmé le comportement magnétique des composés étudiés déjà déduits dans la partie structurale. La petite valeur du total moment magnétique (***proche de zéro mais non nul***) du composé  $GdMg_2$  obtenu par ***GGA + U*** indique une présence possible de ferrimagnétique caractère de ce composé à l'état fondamental.

Les transitions d'électrons entre les bandes ainsi que l'évolution de l'absorption optique et l'indice de réfraction ont été étudiés pour une énergie photonique inférieure à ***15 (eV)*** et ceci par la détermination de la fonction diélectrique de ces composés. Les résultats des courbes d'absorption optique montrent que les trois matériaux ont une large gamme d'énergie d'absorption optique avec des valeurs maximales correspondant à la région ***MUV (ultraviolet moyen)*** de l'électromagnétique spectre.

Dans la deuxième partie de ce travail, on utilisant la méthode (***FP-LAPW+lo***) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ***DFT*** implantée dans le code WIEN2K par l'approximation ***GGA PBE-sol***. Nous avons également déterminé, la structure électronique la plus stable ainsi l'état magnétique des trois phases : (***NM, FM, AFM***), nous avons examiné la stabilité mécanique par le calcul des constantes élastiques et finalement les propriétés thermodynamiques des composés binaires à base terres rares type  $GdX$  ( $X= Be, Ca$ )

Les résultats montrent que les deux composés sont stables dans la structure cristalline cubique ***B2*** type CsCl du groupe d'espace n° ***221***, ils ont un niveau d'énergie minimal par rapport à la structure ***B1*** type NaCl du groupe d'espace n° ***225***.

En premier lieu avec la même procédure nous avons effectué un calcul des propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée ; et donc pour le côté magnétique.

Les résultats obtenus distinguent que le GdBe est présente un état magnétique : ferromagnétique, par contre le GdCa présente un état magnétique : antiferromagnétique. Les structures de bandes électroniques ont clairement montré que le GdBe et le GdCa ont un comportement métallique (le caractère métallique est observé dans la phase CsCl) ; la connaissance des propriétés de l'état fondamental et de la nature des états électroniques dans la formation des bandes dans différentes phases nous permettent de comprendre le rôle des électrons  $f$ . Le calcul du moment magnétique total, partiel et interstitiel pour ces composés binaires est présenté. En plus, les valeurs négatives des énergies de cohésion calculées pour les deux composés assurent l'existence et la stabilité physique. Après cette confirmation ; on a étudié au côté mécanique et pour une bonne description du comportement mécanique des matériaux à base terre rare, nous avons calculé leurs constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  (GPa). Les critères de la stabilité mécanique de la structure cubique sont vérifiés confirmant aussi qu'ils sont stables et le rapport  $B/G$  indique que le GdBe est considéré fragile, le GdCa considéré ductile. Nous avons aussi évalué les modules élastiques et la température de Debye  $\theta_D$  (K), et la fréquence de Debye  $\omega_D$  (Hz).

Finalement, nous avons examiné la stabilité thermodynamique par le calcul des enthalpies de formation, nous avons trouvé que les enthalpies de formations ont des valeurs négatives, ces valeurs garantissent l'existence et la stabilité thermodynamique des deux composés GdBe et GdCa dans la structure **B2**.

On a déterminé la variation des constantes thermiques : la capacité thermique  $C_v$ , la capacité calorifique  $C_p$ , l'entropie  $S$  et la dilatation thermique  $\alpha$  alpha, ainsi les constantes physiques telle que le volume de la cellule élémentaire  $V$  et le module de compressibilité  $B$  en fonction de la température  $T$  (K) dans la gamme de températures de 0 à 1000 K et de la pression hydrostatique  $P$  (GPa) dans la gamme de 0 à 10 (GPa) ou on a montré l'influence de ces deux paramètres ( $T$  (K),  $P$  (GPa)) dans la température ambiante supérieure à 800 K.

D'une façon générale, Dans ce contexte nous avons pu atteindre les objectifs que nous nous étions fixés :

Etude des propriétés structurales' élastiques et thermodynamique des matériaux à base terre rare GdX

(X= Mg, Be, Ca) par la méthode **FP-LAPW**.

Ces résultats nous ont poussés d'utiliser plus tard d'autres calculs théoriques et expérimentaux pour confirmer nos résultats hypothétiques.



Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ijleo](http://www.elsevier.com/locate/ijleo)

Original research article

## Magnetic ground state and optoelectronic properties of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> investigated by GGA + U calculations

M. Attou<sup>b,\*\*</sup>, H. Bouafia<sup>a,d,\*</sup>, B. Sahlia<sup>a</sup>, B. Djebour<sup>b</sup>, S. Hiadsi<sup>b</sup>, M.A. Timaoui<sup>b</sup>, B. Abidri<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria

<sup>b</sup> Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, département de génie physique, BP1505 El m'naouar, Oran, Algeria

<sup>c</sup> Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Université Djillali Liabés, Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria

<sup>d</sup> Département des Sciences et de la Technologie, Faculté des Sciences Appliquées, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria



## ARTICLE INFO

## Keywords:

GdMg  
GdMg<sub>2</sub>  
GdMg<sub>3</sub>  
Magnetic ground state  
Optoelectronic properties  
Optical absorption

## ABSTRACT

The present work is a study of the magnetic ground state and optoelectronic properties of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> using FP-(L)APW + lo method as implemented in WIEN2k code. GGA-PBE has been used as exchange-correlation functional for the prediction of structural properties as well as the most stable magnetic phase. The obtained results are in agreement with the previous results; they indicate that at the ground state, GdMg is ferromagnetic whereas GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> are antiferromagnetic. To ensure a suitable accuracy for the optoelectronic study of these compounds, the effective Coulomb interaction term “U” between 4f-electrons of Gadolinium atom was determined by constrained LDA “cLDA”. The total and partial magnetic moments values confirm the results of the most stable magnetic phase. The electronic study of these compounds indicates that they are all metallic. The optical properties were studied after the determination of the dielectric function of the different compounds taking into account the intra-band transitions which have a significant contribution in metals. Several optical magnitudes have been determined including the possible inter-band and intra-band electronic transitions as well as the evolution of the optical absorption and the refractive index under the effect of excitation by photon energy.

## 1. Introduction

Rare-earth-based compounds are widely used today in several research fields, in electronic and spintronics technology [1]. Electronic components industry and the spintronics technology are based essentially on these compounds; this is due to their electronic and especially magnetic behaviors [2]. For all these reasons, the researchers focused their work on the exploration of these compounds in order to highlight any possible new use which represents one of the reasons for the current technological progress. The theoretical prediction was part of these contributions by the proposal of several innovative compounds based on rare earth elements [3].

Gadolinium-based compounds, particularly those of GdX, GdX<sub>2</sub> and GdX<sub>3</sub> type, have attracted the attention of researchers, since

\* Corresponding author at: Laboratoire de Génie Physique, Université Ibn Khaldoun, Tiaret 14000, Algeria.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [mustapha.attou@univ-usto.dz](mailto:mustapha.attou@univ-usto.dz) (M. Attou), [bouafia.hamza@univ-tiaret.dz](mailto:bouafia.hamza@univ-tiaret.dz) (H. Bouafia).

they are widely used in several industries and technological fields [4] thanks to their electronic and magnetic [5], thermodynamics, intermetallic [6], superconductivity properties [7], Kondo phenomena [8] and many other properties of same importance [9]. GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> are an integral part of this material family and have been the subject of several studies that have been carried out in order to better understand the behavior of these compounds for a possible objective and optimal use.

Several experimental and theoretical studies have shown that GdMg has a B2-CsCl structure of #221 space group [10–12] and asserted that it is a ferromagnetic metal [13,14]. U. Köbler et al. have shown that for GdMg, the longitudinal and transverse components of Gd-moment order at different temperatures [14]. Using molecular dynamics simulation, Y. Wu and W. Hu [10] studied the effect of temperature on the evolution of the lattice parameter as well as that of the cohesive energy of GdMg. Their work also includes a detailed study of the elastic constants and the vibrational behavior of GdMg.

Using linear muffin-tin orbital method (LMTO), A. E. Baranovskiy et al. [15] have studied the magnetic and electronic properties of several GdM<sub>2</sub>-like compounds in their paramagnetic and ferromagnetic phases of which GdMg<sub>2</sub> is a part. These compounds crystallize in C15-MgCu<sub>2</sub> structure of # 227 space group [16].

K.H.J. Buschow et al. [17] have studied the structure of GdMg<sub>3</sub> by X-ray diffraction from where they found that it crystallizes in D03-Fe<sub>3</sub>Al structure with #225 space group. They also deduced that GdMg<sub>3</sub> is ferromagnetic for temperatures below that of Curie (117 K). A few years later, another work was done by K.H.J. Buschow, G. Will and M.O. Bargouth [18] with the aim of investigating the magnetic properties of GdMg<sub>3</sub> and TbMg<sub>3</sub> using another preparation method which is different from that previously used by K.H.J. Buschow et al. [17] from which they found that at low temperatures, the magnetic behavior of GdMg<sub>3</sub> becomes anti-ferromagnetic.

Despite the number of studies carried out on structural, magnetic and optoelectronic properties of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub>, a lot of information on their properties remains unknown, in particular those of the ground state (at 0 K). This strongly motivated us to undertake the realization of a work based on FP-(L)APW + lo method in order to predict the magnetic ground state and optoelectronic properties of these compounds in their crystal structure hence their primitive cells are represented respectively in Fig. 1(a–c) [19].

This work is organized as follows:

After the introduction, we find the theoretical details and the values of the input used parameters as well as the bases of the adopted theoretical foundation. The results and discussions section contain all the obtained results with their detailed interpretations and at the end, we concluded our work by citing all the remarkable points of this work.

## 2. Computational method

The main objective of our work is the study of the magnetic ground state and optoelectronic properties of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> compounds using the FP-(L)APW + lo [20,21] method as implemented in WIEN2k code [22,23]. Calculations were performed using GGA-PBE [24] as exchange-correlation functional. It is well known that LDA/GGA-based functional do not accurately treat the optoelectronic properties of highly correlated elements, especially those containing 3d, 4f and 5f shells and which are partially filled [25]. Several theoretical methods and models have been proposed to overcome this problem. In our work, we used the Hubbard correction added to GGA functional (GGA + U) in order to remedy this problem after the estimation of the effective Coulomb interaction parameter "U" of the 4f-shell strongly correlated localized electrons of Gadolinium atom using constrained LDA method "cLDA" [26,27].

Optimal choice of input parameters is essential for any calculation based on first-principle methods. In our work, several parameters have been chosen to ensure a very good accuracy of results and a good convergence of the total energy. Using FP-(L)APW + lo method, R.K<sub>MAX</sub> parameter allows the determination of the number of plane waves, hence the precision of the calculations from where, and to ensure a very good precision, a value of 8.5 has been chosen. Inside atomic spheres,  $l = 10$  was chosen for the maximum value of the partial wave and  $G_{max} = 12$  was taken as a maximum value to expand the charge density in the Fourier series.

In order to determine the most stable magnetic phase at the ground state, the different structures of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> were studied in several magnetic phases (NM, FM, AFM1, AFM2 and AFM3) from which a different choice of K-points in the Brillouin zone [28] was taken to ensure good precision of calculations and to get results in a reasonable time. 1500 and 3000 points were

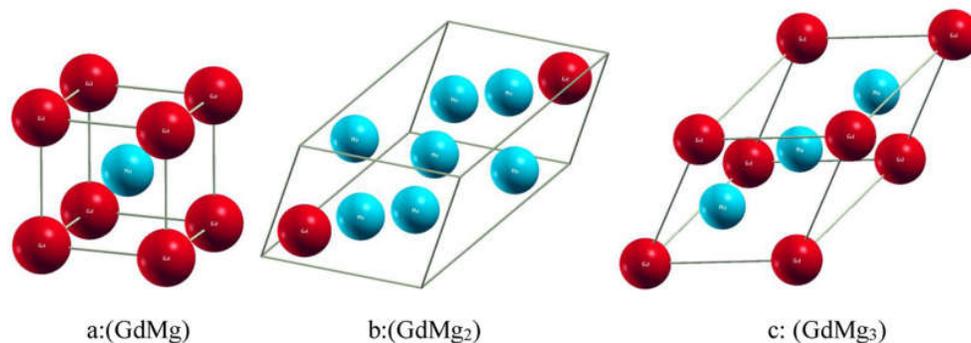


Fig. 1. Representation of unit cell structures of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub>.

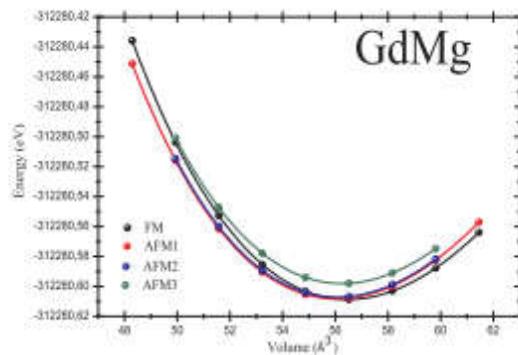


Fig. 2. Total energy versus volume curves for non-magnetic (NM), antiferromagnetic (AFM1, AFM2 and AFM3) and ferromagnetic (FM) states of GdMg.

chosen respectively for the non-magnetic and ferromagnetic calculations whereas for the antiferromagnetic calculations, GdMg<sub>2</sub>-cell is large relatively to that of GdMg and GdMg<sub>3</sub> so a choice of 400 points has been adopted for AFM calculations of GdMg<sub>2</sub> and 1000 points for those of GdMg and GdMg<sub>3</sub>. Energy was chosen as convergence criterion of the self-consistent cycle for a precision of  $10^{-5}$  Ry.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Magnetic ground state and structural properties

Several studies have been carried out which describe the magnetic properties of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> for different temperatures, but there is little information on the ground state magnetic behavior of these compounds. The prediction of the ground state magnetic phase of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> (at 0 K) is among the objectives of this work, and which is possible using DFT. To achieve this objective, and for each of the studied materials, the unit cell volume of the different magnetic phases (NM, FM, AFM1, AFM2 and AFM3) was evaluated around the equilibrium position in order to determine which one has the lower energy (the most stable magnetic phase) and this by fitting  $E = f(V)$  curves with Murnaghan equation [29].

On the other hand, to be able to orient the spins of Gadolinium atoms according to different spin configurations ( $(\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow)$  for AFM1,  $(\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow)$  for AFM2 and  $(\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow)$  for AFM3), the symmetry of the unit cell was broken and four Gadolinium atoms (Gd1, Gd2, Gd3 and Gd4) were simultaneously selected as inequivalent atoms.

Figs. 2–4 show the variations of the unit cell of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> as a function of its energy in the different magnetic configurations (NM, FM, AFM1, AFM2 and AFM3). It can be deduced that for GdMg, FM is the most stable magnetic phase and according to Table 1, its minimum total energy is very close to that of AFM1, which makes it possible to say that GdMg is ferromagnetic at the ground state. According to Figs. 2–4 and Table 1, AFM2 magnetic phase is the most stable for GdMg<sub>2</sub>, which allows us to say that this compound has antiferromagnetic behavior. For GdMg<sub>3</sub>, our results show that AFM2 and AFM3 have the same minimal total energy, which makes it possible to say that these two magnetic phases are all probable for GdMg<sub>3</sub> at the ground state. For this latter compound, K.H.J. Buschow, G. Will and M. O. Barghout [18] have already deduced that GdMg<sub>3</sub> is antiferromagnetic at low temperature which confirms our results.

The Fitting of  $E = f(V)$  curves by Murnaghan equation also allows the determination of several structural parameters such as the lattice parameter  $a_0$ , bulk modulus  $B_0$  as well as its pressure derivative  $B'$ . All obtained structural values are shown in Table 1 from which it is noted that our obtained results are in perfect agreement with those available. They are very close to found theoretical and

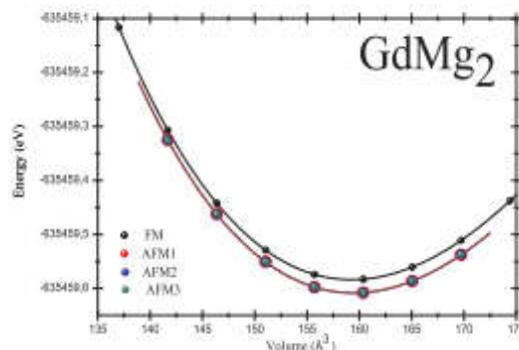


Fig. 3. Total energy versus volume curves for non-magnetic (NM), antiferromagnetic (AFM1, AFM2 and AFM3) and ferromagnetic (FM) states of GdMg<sub>2</sub>.

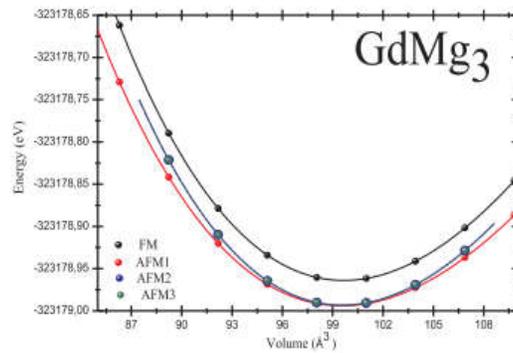


Fig. 4. Total energy versus volume curves for non-magnetic (NM), antiferromagnetic (AFM1, AFM2 and AFM3) and ferromagnetic (FM) states of GdMg<sub>3</sub>.

Table 1

Calculated lattice parameter  $a_0$  (Å), Bulk modulus  $B_0$  (GPa) and its pressure derivative  $B'$ , the total unit cell energy  $E_0$  (eV/cell) and the different spin configurations of Gadolinium atoms of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> compared to some available results.

		$a_0$	$B_0$	$B'$	$E_0$	Gd-Spin configurations	
GdMg	Our Results	AFM1	3.8271	36.7257	3.9473	-312280.608316	Up-Dn-Up-Dn (↑↓↑↓)
		AFM2	3.8275	36.4256	4.0847	-312280.607187	Up-Up -Dn-Dn (↑↑↓↓)
		AFM3	3.8317	36.7121	3.5365	-312280.598116	Up -Dn-Dn-Up (↑↓↓↑)
		<b>FM</b>	<b>3.8363</b>	<b>37.0716</b>	<b>3.5696</b>	<b>-312280.608765</b>	Up
		NM	3.8845	27.4243	2.5726	-312272.989827	-
	Experiment		3.82 <sup>a</sup>	-	-	-	-
			3.808 <sup>b</sup>	-	-	-	-
			3.811 <sup>c</sup>	-	-	-	-
			3.8181 <sup>d</sup>	-	-	-	-
			3.808 <sup>e</sup>	-	-	-	-
		3.8080 <sup>f</sup>	-	-	-	-	
Other works		3.8071 <sup>g</sup>	39.4439 <sup>g</sup>	3.4513 <sup>g</sup>	-	-	
		3.811 <sup>h</sup>	-	-	-	-	
GdMg <sub>2</sub>	Our Results	AFM1	8.6078	38.0644	3.8486	-635459.608538	Up-Dn-Up-Dn (↑↓↑↓)
		<b>AFM2</b>	<b>8.6078</b>	<b>38.0956</b>	<b>3.8301</b>	<b>-635459.608606</b>	Up-Up -Dn-Dn (↑↑↓↓)
		AFM3	8.6078	38.0748	3.8421	-635459.608551	Up -Dn-Dn-Up (↑↓↓↑)
		FM	8.6047	37.8899	3.8719	-635459.583962	Up
		NM	8.5950	32.4537	3.5907	-635444.545749	-
	Experiment		8.575 <sup>a</sup>	-	-	-	-
		8.59 <sup>b</sup>	-	-	-	-	
GdMg <sub>3</sub>	Other works		8.547 <sup>h</sup>	39.91 <sup>h</sup>	-	-	-
		AFM1	7.3572	38.1876	3.8733	-323178.994047	Up-Dn-Up-Dn (↑↓↑↓)
		<b>AFM2</b>	<b>7.3571</b>	<b>38.2246</b>	<b>3.8708</b>	<b>-323178.994061</b>	Up-Up -Dn-Dn (↑↑↓↓)
		<b>AFM3</b>	<b>7.3571</b>	<b>38.2263</b>	<b>3.8697</b>	<b>-323178.994061</b>	Up -Dn-Dn-Up (↑↓↓↑)
		FM	7.3598	37.9326	3.8711	-323178.968139	Up
	Experiment		7.3901	32.8176	3.9981	-323171.469847	-
			7.324 <sup>a</sup>	-	-	-	-
			7.31 <sup>b</sup>	-	-	-	-
	Other works		7.326 <sup>i</sup>	-	-	-	-
		7.323 <sup>h</sup>	61.97 <sup>h</sup>	-	-	-	

The bold values represents the most stable magnetic phase.

<sup>a</sup> Ref. [16].

<sup>b</sup> Ref. [30].

<sup>c</sup> Ref. [12].

<sup>d</sup> Ref. [31].

<sup>e</sup> Ref. [32].

<sup>f</sup> Ref. [13].

<sup>g</sup> Ref. [33].

<sup>h</sup> Ref. [10].

<sup>i</sup> Ref [17].

experimental values except for bulk modulus of GdMg<sub>3</sub> from which, the obtained value is far from the only theoretical found value by an elastic calculation. On the other hand, we note the absence of any experimental results for bulk modulus and the total absence of all results for the pressure derivative, the bulk modulus and the total energy.

**Table 2**

Calculated effective Coulomb interaction term “ $U_{\text{eff}}$ ” (eV), total magnetic moments ( $\mu_{\text{B}}$ /cell), partial magnetic moments ( $\mu_{\text{B}}$ /atom) and spin magnetic polarization “ $P$ ” of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> compared to some available results.

	Reference	GdMg	GdMg <sub>2</sub>	GdMg <sub>3</sub>
$U_{\text{eff}}$	Our results	5.8481	5.8552	5.8889
	Experiment	–	–	–
	Other works	–	–	–
$\mu$	Our results: GGA	Gd: 6.9928	Gd1,Gd2: 6.9616	Gd1,Gd2: -6.9482
		Mg: 0.0005	Gd3,Gd4: -6.9616	Gd3,Gd4: 6.9482
		Interstitial : 0.6099	Mg: 0.0000	Mg: 0.0000
		Total: 7.6033	Interstitial : 0.0000	Interstitial : 0.0000
	Our results: GGA + U	Gd: 7.1469	Gd1,Gd2: 7.1426	Gd1,Gd2: 7.1143
		Mg: 0.0026	Gd3,Gd4: -7.1425	Gd3,Gd4: -7.1143
		Interstitial : 0.6663	Mg: 0.0002	Mg: 0.0000
		Total: 7.8157	Interstitial : 0.0007	Interstitial : 0.0000
	Experiment	Total: 8.1 <sup>a</sup>	–	–
	Other works	Gd: 7.2356 <sup>b</sup>	–	–
Mg: 0.0045 <sup>b</sup>		–	–	
		Interstitial : 0.3533 <sup>b</sup>	–	–
		Total: 7.5935 <sup>b</sup>	–	–
$P$ %	Our results: GGA	8.06 %	0.00 %	0.00%
	Our results: GGA + U	16.31 %	0.23 %	0.00%
	Experiment	–	–	–
	Other works	–	–	–

<sup>a</sup> Ref [36].

<sup>b</sup> Ref [37].

### 3.2. Electronic and magnetic properties

It is well known that GGA/LDA functional do not precisely treat the electronic properties of materials based on highly correlated elements such as rare earths [25]. Several theoretical models have been proposed to overcome this problem based on the addition of a correction to these functional. In this work, and in order to ensure more precision of our results, Hubbard’s correction to GGA-PBE functional was used after the estimation of the effective Coulomb interaction term between 4f-shell electrons of Gadolinium atom which are localized and strongly correlated. The estimation of the effective Coulomb interaction term “ $U_{\text{eff}}$ ” was carried out using constrained LDA method “cLDA” which requires the application of constraints on 4f-shell occupancy of Gadolinium atom by a treatment of its electrons as core electrons to remove any interactions between them. According to G.K.H. Madsen et al. [26] and V.I. Anisimov et al. [27], the effective Coulomb interaction term “ $U_{\text{eff}}$ ” can be obtained by adding and removing an electron from 4f-shell of Gd atom after the construction of a supercell and the consideration of this atom as impurity using the following relation:

$$U_{\text{eff}} = \varepsilon_{4f\uparrow} \left( +\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_{4f\uparrow} \left( -\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_{\text{F}} \left( +\frac{1}{2}e \right) + \varepsilon_{\text{F}} \left( -\frac{1}{2}e \right) \quad (1)$$

$\varepsilon_{4f\uparrow}$  and  $\varepsilon_{\text{F}}$  being respectively 4f spin-up eigenvalues of Gadolinium atom and Fermi energy. The obtained results are summarized in Table 2 from which it is noted that for the three compounds,  $U_{\text{eff}}$  values are similar with a slight difference. On the other hand, these values are close to those obtained for Gadolinium atom of several other compounds [34,35] which confirms the performance of this method. It should be noted that there is no comparison value found in the scientific literature.

$U_{\text{eff}}$  obtained values were made as a correction to GGA-PBE functional to determine the optoelectronic and magnetic properties of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub>. Electronic band structures obtained by GGA + U which are represented in Figs. 5–7 show a deep band overlap between valence band top and those of the conduction band bottom for the three compounds which indicates that they are metals. According to these same figures, the symmetry of the total density of states between the spin-up and spin-dn states of GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> indicates that they are antiferromagnetic whereas for GdMg, the total density of states near the Fermi level are different for both spins, which confirms that this compound has a ferromagnetic behavior.

The partial densities of states of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> are shown in Figs. 8–10 from which we notice that the valence band top is dominated by Gd-d and Mg-p states. The conduction band bottom is a mixture of all Gd and Mg states. For GdMg, there is a strong contribution of spin-dn Gd-f states which start from  $\sim 2.5$  eV up to  $\sim 3.5$  eV and which confirm its strong ferromagnetic behavior. For GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub>, we note that there is a symmetry of this peak of Gd-f states between Gd1 and Gd2 atoms which are of spin-up with those of Gd3 and Gd4 atoms which are of spin-dn. This gives a symmetry of the total density of states and confirms the antiferromagnetic behavior of these two compounds.

Table 2 also includes the total and partial magnetic moments values of GdMg, GdMg<sub>2</sub>, GdMg<sub>3</sub> from where, and for a given compound, we note that there is a slight difference between the results obtained by GGA and those obtained by GGA + U which is due to Hubbard’s correction. On the other hand, the total magnetic moment value of GdMg which is obtained by GGA + U is closer to the experimental found value, which highlights the importance of Hubbard’s correction for this study. The obtained values of the total

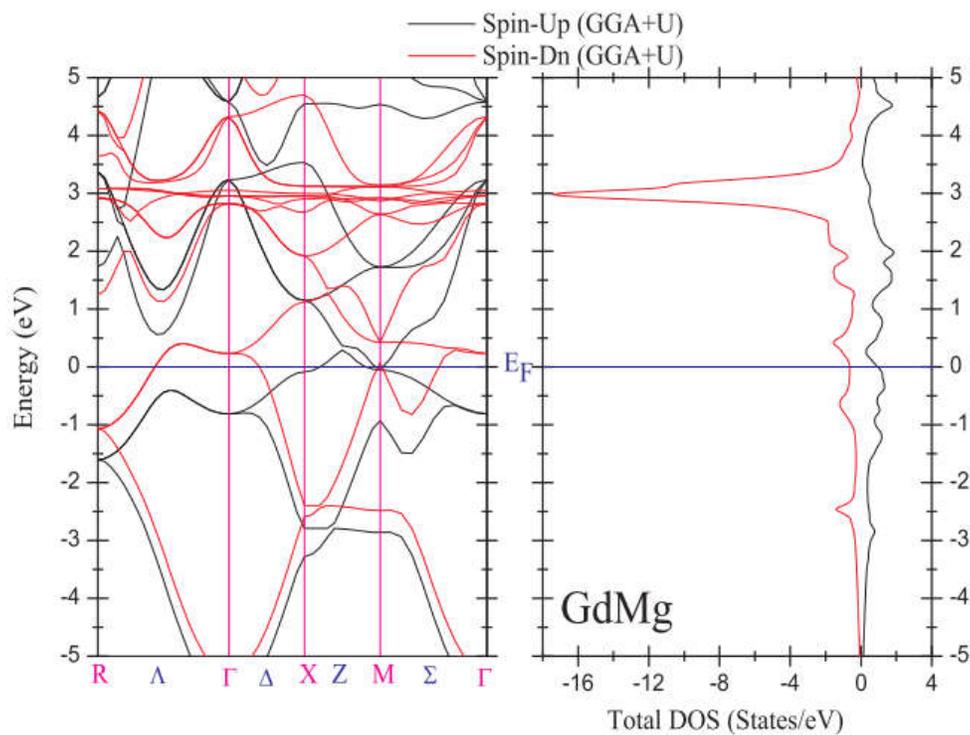


Fig. 5. Electronic band structure and total density of states of GdMg.

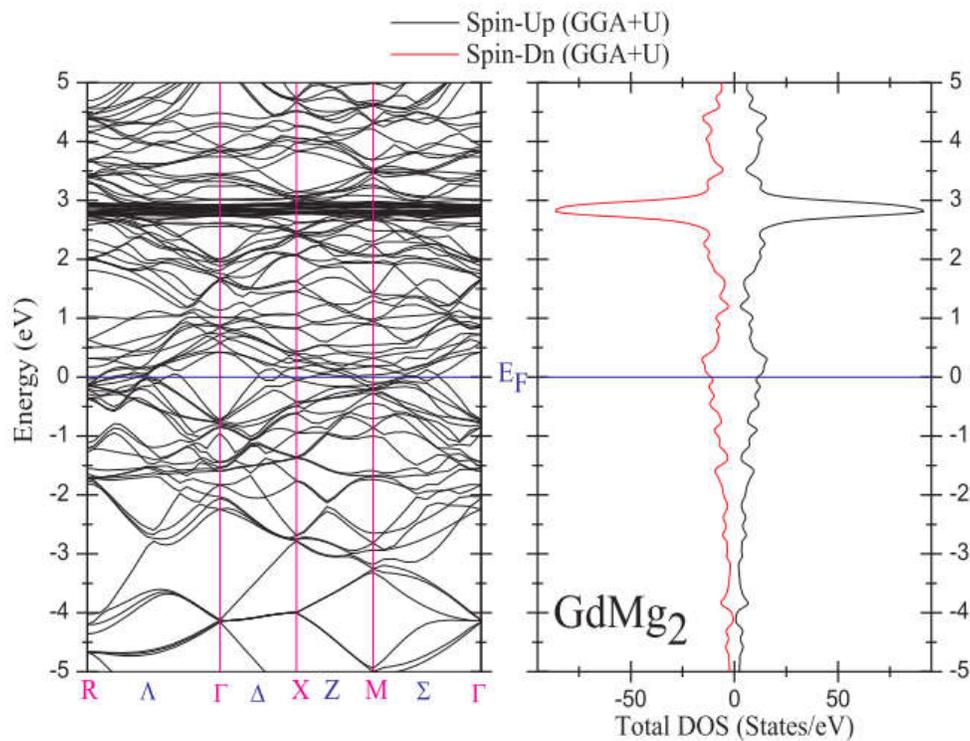


Fig. 6. Electronic band structure and total density of states of GdMg<sub>2</sub>.

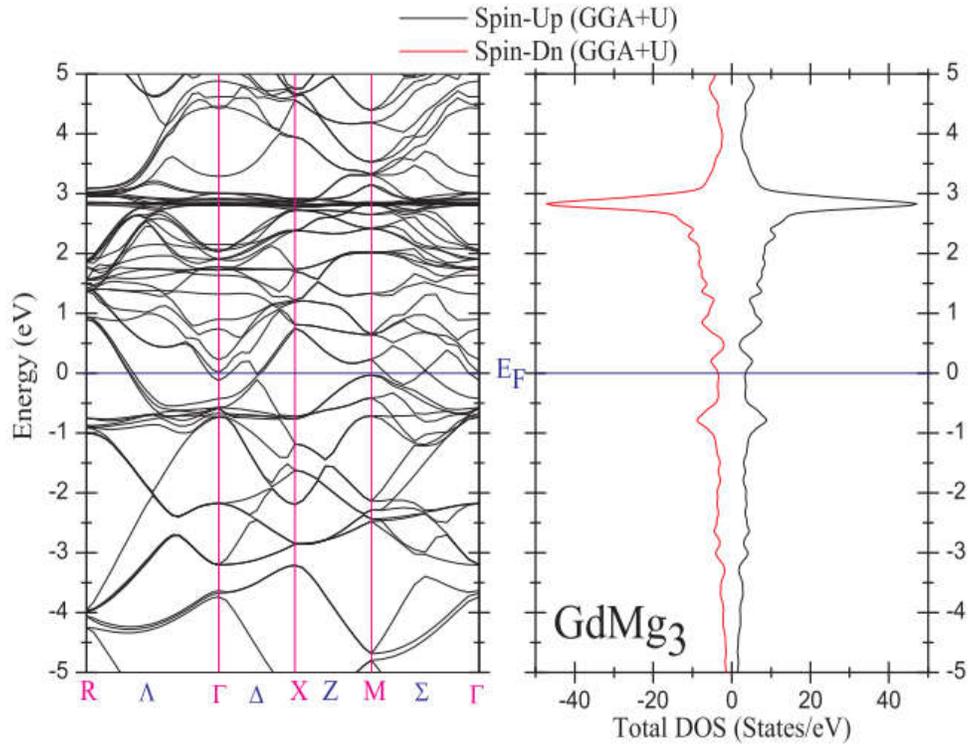


Fig. 7. Electronic band structure and total density of states of GdMg<sub>3</sub>.

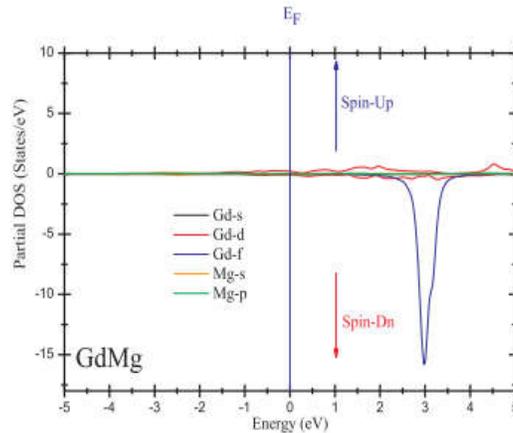


Fig. 8. Calculated partial density of states obtained for GdMg.

magnetic moment of GdMg<sub>3</sub> by GGA and GGA + U are zero, which confirm that this compound is antiferromagnetic at the ground state. For GdMg<sub>2</sub>, the value of the total magnetic moment obtained by GGA is zero contrary to that obtained by GGA + U which is not zero, but its value is very close to it. This slight difference obtained by GGA + U results from the slight difference between the magnetic moments of Gd1, Gd2 (spin-up) and Gd3, Gd4 (spin-dn), which indicates the presence of a possible ferrimagnetic behavior of this compound at the ground state although this value favors the antiferromagnetic character of this compound because it is close to zero.

To confirm the magnetic behavior of these compounds, we have calculated their spin magnetic polarization “P” which is given by the following expression:

$$P = \frac{\rho \uparrow (\epsilon_F) - \rho \downarrow (\epsilon_F)}{\rho \uparrow (\epsilon_F) + \rho \downarrow (\epsilon_F)} \quad (2)$$

$\rho \uparrow (\epsilon_F)$  and  $\rho \downarrow (\epsilon_F)$  being respectively the total density of states of spin-up and spin-dn at Fermi level. According to Table 2, the obtained results by GGA and GGA + U indicate the same magnetic ground state behavior of the studied compounds except for the

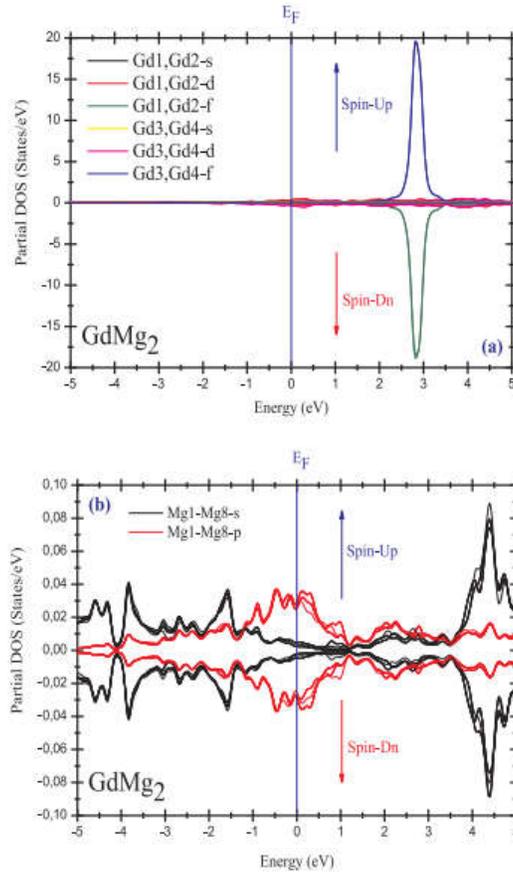


Fig. 9. Calculated partial density of states of Gd-atoms (a) and Mg-atoms (b) obtained for GdMg<sub>2</sub>.

case of GdMg<sub>2</sub>. The spin magnetic polarization is zero for GdMg<sub>3</sub> because of the density of states symmetry of the both spins (up/dn) which confirms the antiferromagnetic ground state of this compound. For GdMg, the spin magnetic polarization obtained by GGA + U is greater than that obtained by GGA, but the two values are far from 0% and 100%, which confirms that this compound is ferromagnetic at the ground state. This difference is due to the modification of the electronic band structure topologies because of Hubbard’s correction that modifies the energy position of 4f-Gd states near the Fermi level. For GdMg<sub>2</sub>, the spin magnetic polarization obtained by GGA is zero, but that obtained with GGA + U is very close to zero but is not zero. According to the precision of this latter method, it can be said that there is a presence of a possible ferrimagnetic behavior of this compound at the ground state but since the value of the spin magnetic polarization is very close to zero, the antiferromagnetic behavior of this compound is most likely.

### 3.3. Optical properties

Several industries and technologies are based principally on the optoelectronic properties of solid materials that can be determined by the study of radiation-matter interactions. For GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub>, there is little information on their optical properties which motivated us to undertake a study based on FP-(L)APW + lo method to determine several optoelectronic quantities, especially the electronic transitions between the valence band top and the conduction band bottom, refractive index and optical absorption. Since GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> are metals, the contributions of intra-band transitions are not negligible so during our studies, these transitions were taken into account. Using FP-(L)APW + lo method, the prediction of optical quantities is based mainly on the determination of the dielectric function given by [38]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \tag{3}$$

The imaginary part  $\epsilon_2(\omega)$  of this complex expression can be obtained by [39]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_j \int_k \langle iMj \rangle^2 F_i(1-F_i) \delta(E_{j,k} - E_{i,k} - \omega) d^3k \tag{4}$$

Where; e, M, m and  $\omega$  represent respectively; the electron charge, the dipolar matrix, electron mass and photons energy.  $F_i$  represents the Fermi distribution function of the  $i^{th}$  state.  $E_{i,k}$  and  $E_{j,k}$  represent the electron energies of the  $i^{th}$  and  $j^{th}$  states.

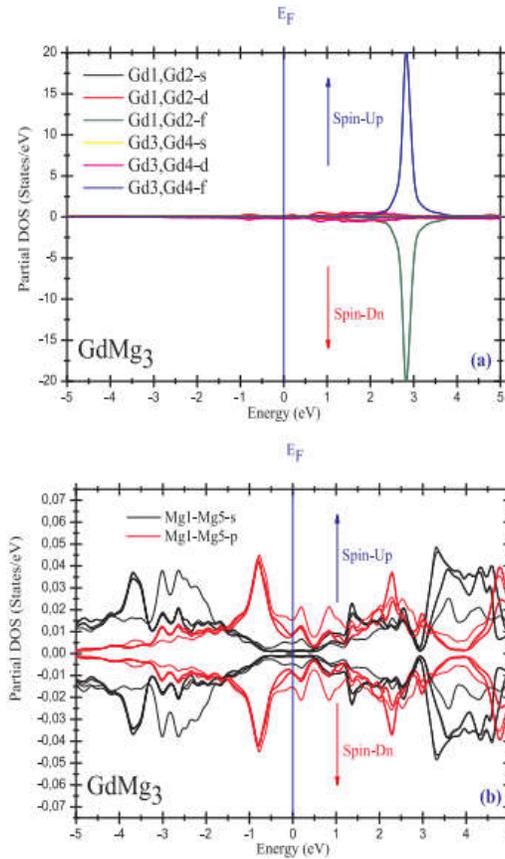


Fig. 10. Calculated partial density of states of Gd-atoms (a) and Mg-atoms (b) obtained for GdMg<sub>3</sub>.

The knowledge of the imaginary part  $\epsilon_2(\omega)$  of the dielectric function allows the determination of its real part  $\epsilon_1(\omega)$  by using Kramers-Kronig transformation according to the following relation [39,40]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \tag{5}$$

Figs. 11–13 represent the dielectric function variations (real part and imaginary part) as function of photon energy for GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub>. From these variations, it is noted that for a given material, the curves obtained by GGA are similar and close to those obtained by GGA + U because the dielectric function depends mainly on the electronic transitions between bands (inter-band and intra-band transitions). This makes it possible to explain this slight difference by the slight modification of the band structure topologies obtained for the studied materials.

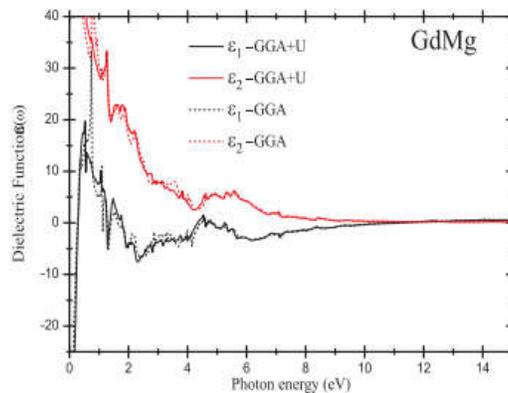


Fig. 11. Variation of real and imaginary parts of dielectric function as a function of photon energy calculated by GGA and GGA + U of GdMg.

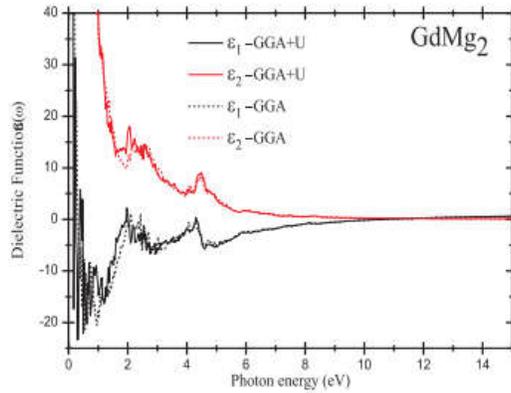


Fig. 12. Variation of real and imaginary parts of dielectric function as a function of photon energy calculated by GGA and GGA + U of GdMg<sub>2</sub>.

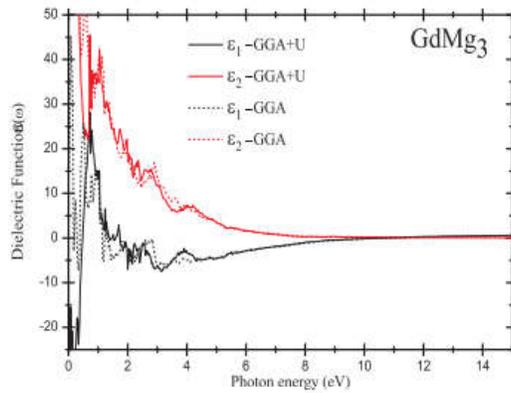


Fig. 13. Variation of real and imaginary parts of dielectric function as a function of photon energy calculated by GGA and GGA + U of GdMg<sub>3</sub>.

The study of the imaginary part of the dielectric function makes it possible to identify the possible electronic transitions between the valence band and the conduction band (inter-band transition) or between an occupied and an unoccupied state of a same band (intra-band transition). It noted that for the three compounds, the imaginary part for very low photon excitations is not zero, the peak of its variation increases very gradually because of the transitions between the valence bands and those of conduction which overlap and because the intra-band transitions. These transitions are very probable because of the very small gap energy between these bands and because of the metallic behavior of these compounds. For relatively higher photon energies, the variations of the imaginary part decrease because the corresponding transitions are less probable.

Once the dielectric function has been determined, several other optical quantities can also be determined, in particular the optical absorption coefficient which is given by [41]:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega [\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega)]^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

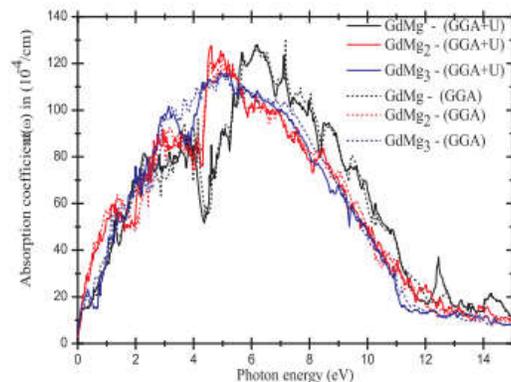


Fig. 14. Variation of optical absorption coefficient as a function of photon energy calculated by GGA and GGA + U of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub>.

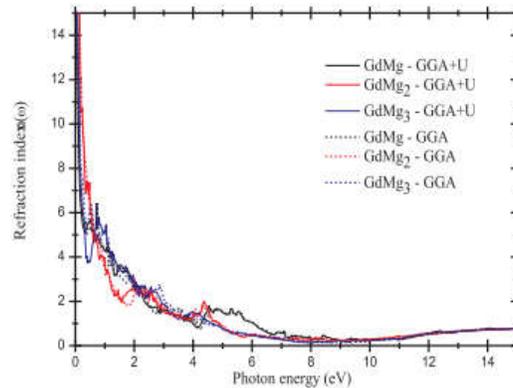


Fig. 15. Variation of the refractive index as a function of photon energy calculated by GGA and GGA + U of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub>.

This physical quantity is related to the probable electronic transitions between bands after the absorption of photons energy by electrons. The variation spectrum of this physical quantity can inform us about the absorption range of a solid material to study any possible application in optoelectronic technologies.

Fig. 14 shows the variations in the optical absorption coefficient for GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> which are obtained by GGA and GGA + U. From these variations, it is noted that for a given material, there is a slight difference between the two variations that are obtained by GGA and GGA + U. As mentioned before, this optical property also depends on the electronic transitions and as a result of the topology of the electronic band structure, which represents the origin of these variations.

On the other hand, we note that the absorption of these materials starts at very low energies (the absorption edge is close to zero); this is explained by the electronic transitions between valence band and conduction band which overlap and intra-band transitions. As we mentioned before, these transitions are very probable because of the metallic behavior of these compounds. For GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub>, the variations of the absorption coefficient obtained by GGA + U reach their maximum values for photon energies of 6.19 eV, 4.61 eV and 5.24 eV respectively. This corresponds to wavelengths of the order of 200.30 nm, 268.95 nm and 236.61 nm respectively which is indeed the MUV (Middle ultraviolet) region of the electromagnetic spectrum, indicating that these compounds have a wide energy range of optical absorption.

The refractive index is an optical property also related to the dielectric function as to the optical absorption, its expression is given by [40,42]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2}]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

This physical quantity can inform us about the behavior of electromagnetic waves in solid materials. This physical property is not static; it is sensitive to excitations by photons. Fig. 15 represents the evolution of the refractive index of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> which are obtained by GGA and GGA + U. According to these variations, we notice that for a given material, the curves obtained by GGA and GGA + U are similar with a slight difference which is due to the slight modification of the electronic band structure topologies because of Hubbard's correction. On the other hand, and according to Table 3, we note that GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> have almost the same value of the refraction index and for a given material; the obtained value by GGA is similar to that obtained by GGA + U. these variations decrease sharply with the increase of photon energy from which it is noticed that for these compounds, the variations of the refractive index in the energy range of optical absorption become similar with values less than or close to unity.

#### 4. Conclusion

The main objective of our study is to predict magnetic ground state and optoelectronic properties of GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> using the FP-(L)APW + lo method as implemented in WIEN2k code. For the prediction of the most stable magnetic phase, as well as the structural properties, GGA-PBE was chosen as exchange-correlation functional. The obtained results are in perfect agreement with those found previously and indicate that GdMg is ferromagnetic whereas GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> are antiferromagnetic materials. It is known that GGA-PBE does not accurately treat the optoelectronic properties of materials based on highly correlated elements such as rare-earths. Hubbard's correction was therefore made to this functional after the estimation of the effective coulomb interaction parameter between 4f-electrons of Gadolinium atom by cLDA method "constrained LDA". The electronic band structures have shown

Table 3

Calculated static refractive index  $n(0)$  obtained by GGA and GGA + U for GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub>.

$n(0)$		GdMg	GdMg <sub>2</sub>	GdMg <sub>3</sub>
Our Results	GGA	31.1365	29.8853	28.3615
	GGA + U	32.2751	30.6200	32.9561

that GdMg, GdMg<sub>2</sub> and GdMg<sub>3</sub> have a metallic behavior. The magnetic moment values as well as those of the spin polarization confirmed the magnetic behavior of the studied compounds already deduced in the structural part. The small value of the total magnetic moment (close to zero but not zero) of GdMg<sub>2</sub> compound obtained by GGA + U indicates a possible presence of ferromagnetic character of this compound at the ground state. The electron transitions between bands as well as the evolution of the optical absorption and the refractive index have been studied for photon energy less than 15 eV and this by the determination of the dielectric function of these compounds. The results of the optical absorption curves showed that the three materials have a wide energy range of optical absorption with maximum values corresponding to MUV (Middle ultraviolet) region of the electromagnetic spectrum.

## References

- [1] D.M. Hoat, et al., *Optik* 161 (2018) 335–341.
- [2] B. Sana, et al., *Optik* 168 (2018) 196–207.
- [3] A. Touia, et al., *Optik* 126 (2015) 3253–3259.
- [4] N. Korozlu, et al., *Philos. Mag.* 90 (2010) 1833–1852.
- [5] G. Pagare, et al., *Indian J. Phys.* 90 (2016) 57–65.
- [6] Michalski J. Zygadto, *J. Magn. Magn. Mater.* 452 (2018) 415–426.
- [7] N. Boukhari, et al., *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 1965–1972.
- [8] A. Yazdani, et al., *Physica B Condens. Matter* 281–282 (2000) 178–180.
- [9] A.L. de Oliveira, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 777–181 (1998) 7091–7092.
- [10] Y. Wu, W. Hu, *Eur. Phys. J. B* 57 (2007) 305–312.
- [11] F. Zhang, B. Hu, H. Xu, et al., *Metall. Mat. Trans. A* 46 (2015) 4804–4811.
- [12] R. Aleonard, P. Morin, J. Pierre, D. Schmitt, *Solid State Commun.* 17 (1975) 599–603.
- [13] L. Petit, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 448 (2017) 9–12.
- [14] U. Köbler, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 188 (1998) 333–345.
- [15] A.E. Baranovskiy, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 258–259 (2003) 520–522.
- [16] P. Manfrinetti, K.A. Gschneidner, *J. Less-Common Met.* 123 (1986) 267–275.
- [17] K.H.J. Buschow, *J. Less-Common Met.* 44 (1976) 301–306.
- [18] K.H.J. Buschow, G. Will, M.O. Barghout, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 11 (1978) 2405–2413.
- [19] A. Kokalj, *Comp. Mater. Sci.* 28 (2003) 155–168.
- [20] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [21] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 3-9501031-1-2, 2001.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [25] V.I. Anisimov, et al., *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 767–808.
- [26] G.K.H. Madsen, P. Novák, *Europhys. Lett.* 69 (2005) 777.
- [27] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7570.
- [28] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223.
- [29] F.D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244.
- [30] A. Iandelli, A. Palenzona, Chapter 13, crystal chemistry of intermetallic compounds, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 2* Elsevier, 1979, pp. 1–54.
- [31] I.W. Modder, H. Bakker, *J. Alloys Compd.* 283 (1999) 21–25.
- [32] J. Ruzs, et al., *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 930–933.
- [33] Y. Mogulkoc, et al., *Solid State Sci.* 16 (2013) 168–174.
- [34] Kun Tao, et al., *Phys. Rev. B* 89 (2014) 085103.
- [35] M. Petersen, et al., *J. Phys. Condens. Matter* 18 (2006) 7021–7043.
- [36] K.H.J. Buschow, *Solid State Commun.* 18 (1976) 609–612.
- [37] Meena Kumari, U.P. Verma, *AIP Conf. Proc.* 1953 (2018) 110037.
- [38] N.V. Smith, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1862.
- [39] H. Ehrenreich, H.R. Philips, *Phys. Rev.* 128 (1962) 1622.
- [40] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [41] Sonali Saha, T.P. Sinha, Abhijit Mookerjee, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 8828.
- [42] D. Kerroum, et al., *Optik* 139 (2017) 315–327.