

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par : ZAZOUA Fatiha

Spécialité : Physique

Option : Sciences et Génie des Matériaux

Intitulée

Étude de la dureté et du magnétisme des di-
borures à base des terres rares et de l'alliage
 $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ par la méthode DFT+U

Soutenue le .../.../2016

Devant le jury composé de :

Président :

AMERI Mohamed

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

Examineurs :

RIANE Rabah

Prof. (Université de Tiaret)

KACIMI Salima

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

ABDICHE Ahmed

MCA. (Université de Tiaret)

MERABET Boualem

MCA. (Université de Mascara)

Directeur de thèse :

ZAOUI Ali

Prof. (Université de Sidi Bel Abbès)

DEDICACE

A fin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont appuyé et encouragé à effectuer ce travail de recherche, je dédie ce mémoire :

A ma très chère mère et mon très cher père

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

A tous les membres de ma famille sans aucune exception surtout mes frères et sœurs : Mohamed, Ahmed, Rabah, Zohra et Kheira.

A toutes mes amies et toute personne qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Et à tous ceux que ma réussite leur tien à cœur.

Remerciements

Cette thèse de Doctorat à été effectué au Laboratoire de Physique Computationnelle des Matériaux (LPCM) de l'université de Sidi-Bel-Abbes sous la direction du professeur Ali ZAOUI. Que par ces quelques lignes, je tien à remercier tous les membres du labo pour l'ambiance chaleureuse et amicale que j'y ai trouvée tous les jours.

J'aimerais en premier lieu remercier le dieu **Allah** qui ma donné la volonté et le courage pour la réalisation de cette thèse.

Je tien à remercier spécialement mon directeur de thèse professeur Ali ZAOUI d'avoir bien assuré la direction et l'encadrement de mes travaux de thèse, pour le temps et la patience qu'il m'a accordé tout au long de ces années en me fournissant d'excellentes conditions logistiques.

Merci au président de jury professeur Mohamed Ameri (UDL. Sidi Bel Abbes) et aux membres professeur Rabah RIANE (U. de Tiaret), professeur Salima KACIMI (UDL. Sidi Bel Abbes), docteur Ahmed ABDICHE (U. de Tiaret) et le docteur Boualem MERABET (U. de Mascara) d'avoir accepté d'évaluer cette thèse et de contribuer aux discussions lors de la soutenance.

Je remercie très chaleureusement les membres du labo qui m'ont beaucoup aidé et encouragé en particulier Docteur Mostefa DJERMOUNI, qu'i reçoit ici mes meilleurs souhaits de réussite. Un très grand merci à mes amies pour leur soutien avec mes sincères vœux de réussite.

Et en fin j'adresse mes sincères remerciements à mes parents, mes frères, mes sœurs, et à tous mes amis.

Liste des Tableaux

Chapitre II

N° Tableau	Titre	Page
Tableau II.1 :	La dureté des matériaux déterminée expérimentalement par le test de « <i>scratching</i> » (échelle de Mohns).	32
Tableau II. 2:	Configuration électronique des lanthanides.	47

Chapitre III

Tableau III.1:	les rayons muffin-tin, les points spéciaux, l'énergie cutt-off et les configurations électroniques des matériaux RB_2 .	53
Tableau III.2:	Les positions cristallographiques des différentes phases de RB_2 .	54
Tableau III.3:	Les paramètres structuraux des composés RB_2 des quatre structures P6/mmm, P63/mmc, Pmmn et Fm-3m.	55
Tableau III.4:	Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), les divers modules de compressibilité (en GPa) et les duretés calculées par la LDA pour les composés RB_2 comparés avec d'autres résultats des di-borures à base des métaux de transition.	59
Tableau III.5:	Les volumes, les paramètres de réseau a et c , les modules de compressibilité B , leurs premières dérivées et les paramètres d'Hubbard des composés RB_2 (R = Élément de terre rare) dans la structure Hexagonale, calculés par la LSDA et la LSDA+ U comparés avec d'autres résultats expérimentaux.	64

Chapitre IV

Tableau IV.1:	Les contributions des moments magnétiques μ_B (en magnéton de Bohr) des sites atomiques et la région interstitielle calculée pour tous les états de la phase hexagonale de RB_2 .	72
----------------------	---	-----------

Chapitre V

Tableau V.1: Les paramètres de maille, a et c (en Å), les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), les divers modules de compressibilité (en GPa) et la dureté calculés par la LDA+ U pour les composés TiB_2 et TmB_2 comparés au données expérimentales.	77
---	----

Table des Figures

Chapitre I

N° Figure	Titre	Page
Figure I.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	19
Figure I.2	Potentiel « Muffin-Tin » (MT).	20
Figure I.3	(a)- Potentiel muffin-tin (b)- Potentiel complet.	26
Figure I.4	L'organigramme du code WIEN	29

Chapitre II

Figure II.1	Classification périodique des éléments de Mendeleïv.	46
-------------	--	----

Chapitre III

Figure III.1	La variation de l'énergie d'équilibre en fonction de l'élément de terre rare dans les composés RB_2 . La phase Cubique (Fm-3m) est prise comme référence.	56
Figure III.2	Les Compressions de volume calculées en fonction de la pression pour les composés RB_2 ($R=La, Gd$ et Lu) comparées avec le diamant, c-BN et le ReB_2 .	57
Figure III.3	Stabilité magnétique du RB_2 ($R=$ élément de terre rare). L'état ferromagnétique est pris comme référence.	58
Figure III.4	La dureté, la distance interatomique, s_{12} , module de cisaillement, c_{66} , et le volume v_s de l'élément des terres rares dans les composés de RB_2	62

Chapitre IV

Figure IV.1	Structure électronique de (a) NM-CeB ₂ , (b) FM-PrB ₂ , (c) AFM-I-NdB ₂ , et (d) AFM-III-PmB ₂ .	69
-------------	--	----

Figure IV.2: Moment magnétique de RB_2 : le moment de spin est indiqué par * (bleu), le moment orbital par x (rouge), et le moment total par + (vert).	73
Figure IV.3: (a) Densité de charge des électrons de valence de RB_2 ($R=La, Gd, \text{ and } Lu$), TiB_2 et ReB_2 dans le plan (110). (b) Les profils des densités de charge de valence calculés le long des directions de liaison pour les composés NM-CeB ₂ , FM-PrB ₂ , et AFM-NdB ₂ .	75

Chapitre V

Figure V.1: (a) Densité d'états totale et partielle et (b) structure de bande des composés NM- TiB_2 et FM-TmB ₂ .	80
Figure V.2: (a) Les profils des densités de charge de valence calculés le long des directions de liaison. (b) Densité de charge d'électrons de valence dans le plan (110) des deux composés TiB_2 et TmB ₂ .	82
Figure V.3: La variation de (a) l'énergie et (b) du moment magnétique en fonction de la concentration de l'alliage $Tm_{1-x}Ti_xB_2$.	84
Figure V.4: (a) Les profils des densités de charge de valence calculés le long des directions de liaison. (b) Densité de charge d'électrons de valence dans le plan (110) de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$.	85
Figure V.5: Le comportement de la distance interatomique B-B et la dureté en fonction de la concentration x dans l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$.	86
Figure V.6: Les densités d'états totales de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ pour les différentes concentrations en Ti dans les deux directions de spins.	87
Figure V.7: Les densités d'états partielles de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ pour les différentes concentrations en Ti dans les deux directions de spins.	88

Table des matières

Introduction générale	01
Bibliographies	05
Méthodes & Concepts	08
I.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	08
I.1.1 Choix	08
I.1.2 Méthode de calcul	08
I.1.2.1 Equation de Schrödinger à un électron	08
I.1.2.1.1 Hamiltonien exact du cristal	08
I.1.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer	09
I.1.2.3 Approximation des électrons libres (Hartree)	09
I.1.2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
I.1.2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	13
I.1.2.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	15
I.1.2.4.3 L'approximation LSDA+ U	15
I.1.2.4.3.a Effet de la correction d'Hubbard	16
I.1.2.5 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule	16
I.1.2.6 Les systèmes à spin polarisé	17
I.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées	20
I.2.1 Introduction	20
I.2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	20
I.2.2.1 Principe de la méthode LAPW	22
I.2.3 Développement en orbitales locales	24
I.2.3.1 La méthode LAPW+LO	24
I.2.3.2 La méthode APW+lo	25
I.2.4 Le concept de la méthode FP-LAPW	26
I.2.5 Le code WIEN2k	27
Bibliographies	30
Généralités	32
II.1 Propriété mécanique	32
II.1.1 Dureté	32
II.1.2 Résistance mécanique du solide	33
II.1.2.1 Mesure de la résistance au changement de volume pour un solide	33

Table des matières

II.1.2.1.a	Module de compressibilité	33
II.1.2.1.b	Conditions de mesure théorique de B_0	34
II.1.2.2	Resistance à une déformation réversible imposée par un changement de forme ..	35
II.1.2.2.a	Généralités	35
II.1.2.2.b	Resistance des matériaux cristallins	35
II.1.3	Constantes élastiques	36
II.1.3.1	Définitions	36
II.1.3.1.a	Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques	36
II.1.3.2	Tenseur des contraintes et équilibre mécanique	37
II.1.3.3	Notation de Voigt	38
II.1.3.4	Constantes élastiques pour les cristaux à symétrie hexagonale	39
II.1.3.4.a	Tenseur des constantes élastiques	39
II.1.3.4.b	Déformations	40
II.2	Le magnétisme dans les Matériaux	41
II.2.1	Petit historique du magnétisme	41
II.2.2	Classe des matériaux magnétiques	42
II.2.2.1	Le diamagnétisme	43
II.2.2.2	Le paramagnétisme	43
II.2.2.3	Le ferromagnétisme	44
II.2.2.4	Le ferrimagnétisme	44
II.2.2.5	L'antiferromagnétisme	45
II.3	Les cations Terres Rares	45
II.3.1	Généralités	45
II.3.2	Propriétés chimiques des Terres Rares	46
II.3.2.1	Configuration électronique	46
II.3.2.2	Autres propriétés	47
II.3.3	Intérêts de l'étude des terres rares	48
II.3.3.1	En physico-chimie	48
II.3.3.2	En Industrie	49
	Bibliographies	50
	Résultats & discussions	52
	III. Propriétés mécaniques et la stabilité de phase magnétique des di-borure de terres rare	51
III. 1.	Introduction	51

Table des matières

III. 2.	Stabilité structurale	54
III. 3.	La stabilité magnétique	57
III. 4.	Les constantes élastiques	58
III. 5.	La dureté et la compressibilité	60
	Bibliographies	65
IV. Structure électronique et les propriétés magnétiques des di-borure de terres rares		67
IV. 1.	Introduction	67
IV. 2.	Les propriétés électroniques	67
IV. 3.	L'effet du Couplage spin-orbite (SOC) et les moments magnétiques	70
IV. 4.	La dureté et la liaison chimique	72
	Bibliographies	75
V. Propriétés physiques de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$		76
V. 1.	Introduction	76
V. 2.	Résultats de l'optimisation géométrique des binaires TiB_2 et TmB_2	76
V. 2. 1.	Détermination structurale et les propriétés mécaniques	76
V. 2. 2.	Mécanismes de liaison et les propriétés électroniques	78
V. 3.	Propriétés physiques de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$	82
V. 3. 1.	Introduction	82
V. 3. 2.	Stabilité magnétique	82
V. 3. 3.	Les propriétés électroniques	83
	Bibliographies	89
Conclusion générale		90

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les solides sont les objets physiques qui nous entourent dans notre vie quotidienne, les quels sont composés d'atomes. Ce furent d'abord postulés par les anciens grecs, mais ont été établis scientifiquement en 20e siècle. Il ya un degré étonnant de régularité dans la structure des solides qui sont de nature cristalline, à savoir les atomes sont disposés selon un motif périodique tridimensionnel régulier. Il existe une grande variété de structures cristallines formées par des combinaisons différentes des éléments. L'existence des cristaux a fourni une formidable plateforme à l'étude des solides. Cette régularité a permis de développer des outils analytiques puissants et d'utiliser des techniques expérimentales astucieuses pour étudier leurs propriétés.

Les nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques se présentent comme un facteur déterminant dans l'industrie d'aujourd'hui pour différents domaines d'applications considérés. Un des meilleurs exemples que l'on puisse donner est la course vers les matériaux ultra-durs. Ces systèmes, tels que le diamant et le nitrure de bore cubique ^[1, 2], sont adaptés pour l'abrasion (forage), les procédés d'évacuation de chaleur (*heat sinks*) ou pour les enrobages de pièces mécaniques ^[3]. Cependant, leurs coûts prohibitifs et leurs limites d'utilisations ont conduit l'industrie à s'intéresser à d'autres moyens pour produire un matériau plus souple d'utilisation (gammes de températures d'utilisation plus larges, neutralité chimique....etc.) et, si possible, moins onéreux.

Les matériaux super-durs ont toujours été un sujet d'un grand intérêt en raison de leur importance dans la science fondamentale et de leur utilité dans une grande variété d'applications techniques. Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques, tels que la dureté, leur points de fusions élevées, la résistance à la pénétration, à la déformation, à l'abrasion et à l'usure. Le diamant reste le matériau le plus dur connu malgré les années de recherche expérimentales théoriques ^[4-7], et le deuxième matériau plus dur est le nitrure de bore cubique. ^[8, 9] Cependant, le premier a des limites dans ses applications; le second ne se produit pas naturellement, ce qui le rend très coûteux. Par conséquent, le développement d'une nouvelle classe de matériaux durs est d'un grand intérêt pratique. L'une des stratégies mises en œuvre pour l'élaboration de matériaux super-durs est d'introduire de petits atomes pour former des liaisons

covalentes telles que le bore, le carbone, l'azote et/ou l'oxygène dans les différents systèmes, comme les di-borures de métaux de transition, TMB_2 . ^[10-16]

Ainsi, en se basant sur les éléments légers de la classification périodique qui ont la possibilité de former des liaisons courtes fortement covalentes, les premiers essais sur de tels matériaux ont été initiés. L'industrie aérospatiale se porte sur des céramiques ultra-réfractaires et particulièrement résistantes à l'oxydation. Récemment, les chercheurs se penchent tout particulièrement sur les carbures et les di-borures métalliques ^[17]. Restons toujours dans cette catégorie, des chercheurs américains découvrent un nouveau matériau super-dur : le di-borure de rhénium ^[18].

Les matériaux durs peuvent également inclure la famille des métaux qui sont très résistants mais pas toujours rigides. Donc, l'exceptionnelle dureté du diamant est due à l'arrangement de ses atomes de carbone. Chaque atome partage un électron avec les atomes voisins, ce qui crée des liaisons covalentes fortes ^[19, 20].

Plusieurs matériaux ultra durs tels que le diamant artificiel et le nitrure de bore cubique (c -BN) ont été synthétisés pour satisfaire l'exigence de l'industrie. Donc, la recherche d'un nouveau matériau ultra dur et moins coûteux sera d'une importance capitale. La combinaison du rhénium, connu par sa résistance, avec le bore forme facilement des liaisons covalentes fortes. D'après Kaner et al ^[18], le ReB_2 obtenu à pression normale est aussi dur que le c -BN.

Les di-borures des métaux de transitions possèdent un haut point de fusion, une dureté et une conductivité électrique élevée ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Ces matériaux sont généralement utilisés comme renforts dans les céramiques ou les métaux, comme outils de coupe ou comme revêtements. La découverte de nouvelles classes de matériaux ultra-durs permet l'existence d'un nombre important de di-borures à base de métaux de transition. Récemment, deux composés ultra incompressibles et durs ont été synthétisés, l' OsB_2 et le ReB_2 ^[10, 20, 21], ayant un module de compressibilité très élevé (360-395 GPa). L'intérêt particulier de ReB_2 réside dans son incompressibilité linéaire le long de l'axe c qui est comparable à celle du diamant ^[13, 16, 22], et sa dureté élevée de 48 GPa ^[16]. Plusieurs études ont été effectuées sur les propriétés de ces deux matériaux ^[23, 24] dans différentes structures : une structure orthorhombique

de type RuB_2 (groupe d'espace Pmmn), tandis que ReB_2 se cristallise dans une structure hexagonale (groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$).

La découverte de la supraconductivité du di-borure de magnésium MgB_2 ^[25] à la température critique de 39 K a fait l'objet de plusieurs recherches sur les di-borures à base des métaux alcalino terreux. ^[26-28] H. J. Choi et ses collègues ^[29] ont réussi de présenter une prédiction sur le comportement supraconducteur de CaB_2 . Ces constatations sont aussi valables pour l'ensemble des di-borures à base des métaux alcalins.

D'autre part, les chercheurs ont envisagé d'autre famille de métaux : les Lanthanides ou les terres rares qui sont connues par leurs propriétés magnétiques particulièrement intéressantes. Les borures des terres rares tels que RB_2 , RB_4 , RB_6 ...etc, (R =terre rare) ont attiré beaucoup plus d'attention aux cours de ces dernières années. Ces matériaux présentent une variété de phénomènes magnétiques ^[30-34]. Les borures des terres rares présentent des propriétés électriques très intéressantes, en particulier, l'hexa-borure de lanthane possède d'excellentes propriétés d'émission thermoïonique et il est utilisé comme cathode émissive dans les dispositifs de haute énergie ^[32], en plus, EuB_6 présente une transition métal-semi-conducteur associé à une transition de phase magnétique ^[32]. Récemment, des nouveaux aspects importants de magnétisme de ces borures ont été découverts ^[35]. Parmi cette famille, on propose dans cette thèse la série des composés dite di-borure de terre rare. Les di-borures de terres rares, RB_2 , se présentent comme une riche classe de matériaux.

Dans cette thèse de doctorat, nous suggérons que la série des di-borures à base des terres rares RB_2 pourrait être un candidat potentiel pour les matériaux durs. Cette famille n'est pas suffisamment étudiée et très peu de travaux expérimentaux et théoriques ont été réalisés. ^[34-45] L'objectif principal dans ce travail sera d'établir une comparaison détaillée sur la dureté macroscopique et les mécanismes de liaisons dans les di-borures des lanthanides et des métaux de transition. D'autre part, nous envisagerons d'examiner cette propriété (dureté) dans les alliages ternaires de type $\text{Tm}_{1-x}\text{Ti}_x\text{B}_2$ en variant la concentration du Titane.

Le travail présenté dans cette thèse sera divisé en cinq chapitres. Dans le premier chapitre nous exposerons les détails des différentes méthodes de calcul de la structure électronique que nous avons utilisées. Dans le deuxième, des généralités sur les propriétés mécaniques et le magnétisme seront examinés. Dans les trois derniers chapitres 3, 4 et 5, nous présenterons les résultats obtenus des calculs de la structure électronique sur la dureté macroscopique des matériaux étudiés RB_2 (R =Elément de terre rare) et les alliages ternaires $Tm_{1-x}Ti_xB_2$. Finalement, une conclusion générale aura lieu pour faire le point sur les résultats exploités.

Bibliographies

- ^[1] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, *Mater. Sci. Eng. B*, **10**, 149 (1991).
- ^[2] B. P. Singh, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 85 (1986).
- ^[3] Site internet de la société Sandvik, <http://www.sandvik.com>.
- ^[4] F. Occelli, P. Loubeyre, and R. L. Toullec, *Nature Mater.* **2**, 151 (2003).
- ^[5] V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and R. J. Hemley, *Philos. Mag.*, **A 82**, 231 (2002).
- ^[6] J. Haines, J. M. Le´ger, and G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**, 1 (2001).
- ^[7] D. M. Teter, *Mater. Res. Soc. Bull.*, **23**, 22 (1998).
- ^[8] J. C. Zheng, C. H. A. Huan, A. T. S. Wee, R. Z. Wang, and Y. M. Zheng, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 927 (1999).
- ^[9] J. C. Zheng, *Phys. Rev. B* **72**, 052105 (2005).
- ^[10] X. Hao, Y. Xu, Z. Wu, D. Zhou, X. Liu, X. Cao, and J. Meng, *Phys. Rev. B* **74**, 224112 (2006).
- ^[11] P. Lazar, X.-Q. Chen, and R. Podloucky, *Phys. Rev. B* **80**, 012103 (2009).
- ^[12] A. Šimůnek, *Phys. Rev. B* **80**, 060103 (R) (2009).
- ^[13] X.-Q. Chen, C. L. Fu, M. Krcmar, and G. S. Painter, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196403 (2008).
- ^[14] Y. C. Liang and B. Zhang, *Phys. Rev. B* **76**, 132101 (2007).
- ^[15] A. Šimůnek, *Phys. Rev. B* **75**, 172108 (2007).
- ^[16] H. Y. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, A. Kavner, J. M. Yang, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, *Science* **316**, 436 (2007).
- ^[17] S. S. Ordanyan, *Inorg. Mater.* **16**, 961 (1980).
- ^[18] R. B. Kaner, J. J. Gilman, and S. H. Tolbert, *Science*, **308**, 1268 (2005).
- ^[19] F. Occeli, D. L. Farber, and R. L. Toullec, *Nat. Mater.* **2**, 151 (2003).
- ^[20] Yongcheng Liang and Bin Zhang, *Phys. Rev. B* **76**, 132101 (2007).
- ^[10] X. Hao, Y. Xu, Z. Wu, D. Zhou, X. Liu, X. Liu, X. Cao, and J. Meng, *Phys. Rev. B* **74**, 224112 (2006).
- ^[20] Yongcheng Liang and Bin Zhang, *Phys. Rev. B* **76**, 132101 (2007).
- ^[21] R. W. Cumberland, M. B. Weinberger, J. J. Gilman, S. M. Clark, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7264 (2005).

- [16] H. Y. Chung, M. B. Weinberger, J. B. Levine, A. Kavner, J.-M. Yang, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, *Science* **316**, 436 (2007).
- [22] J. B. Levine, S. L. Nguyen, H. I. Rasool, J. A. Wright, S. E. Brown, and R. B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16953 (2008).
- [13] X.-Q. Chen, C. L. Fu, M. Krčmar, and G. S. Painter, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196403 (2008).
- [23] Z. Y. Chen, H. J. Xiang, Jinlong Yang, J. G. Hou, and Qingshi Zhu, *Phys. Rev. B* **74**, 012102 (2006).
- [24] B. J. Suh, X. Zong, Y. Singh, A. Niazi, and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **76**, 144511 (2007).
- [25] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [26] G. Grasso, A. Malagoli, C. Ferdeghini, S. Roncallo, V. Braccini, A.S. Siri, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 230 (2001).
- [27] H. L. Suo, C. Beneduce, X. D. Su, R. Flukiger, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 1058 (2002).
- [28] B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Vickers, J. E. Evetts, Y. Shi, I. Mc Dougal, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 193 (2001).
- [29] H. J. Choi, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **80**, 064503 (2009).
- [30] T. Mori, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. Bunzli, and V. Pecharsky, North-Holland, Amsterdam, Vol. **38**, p. 105 (2008).
- [31] B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. W. Hull, and J. P. Maita, *Science* **159**, 530 (1968).
- [32] J. Etourneau, *J. Less Common Met.* **110**, 267 (1985).
- [33] D. Gignoux and D. Schmitt, in *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J. Buschow, North-Holland, Amsterdam, vol. **10**, p. 239 (1997).
- [34] K. H. J. Buschow, *Boron and Refractory Borides*, Berin, Heidelberg, p. 494 (1977).
- [35] T. Mori, T. Takimoto, A. Leithe-Jasper, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, G. Auffermann, H. Rosner, and Yu. Grin, *Phys. Rev. B* **79**, 104418 (2009).
- [36] N. N. Zhuravlev and A. A. Stepanova, *Sov. Phys. Crystallogr.*, **3**, 76 - 77 (1958); (English translation of *Kristallografiya*, **3**, 83 (1958)).
- [37] B. Post, in K. S. Vorres (ed.), *Proc. 3rd Conf. Rare Earth Res.*, Gordon and Breach, New York, pp. 107 – 16 (1964).
- [38] M. Przybylska, A. H. Reddoch and G. J. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 401 -11 (1963).

- [39] P. Peshev, J. Etourneau and R. Naslain, *Mater. Res. Bull.*, **5**, 319 - 28 (1970).
- [40] R. N. Castellano, *Mater. Res. Bull.*, **7**, 261 - 66 (1972).
- [41] J. Bauer and J. Debuigne, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **277**, 851 - 53 (1973).
- [42] J. Bauer, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **279**, 501 - 04 (1974).
- [43] K. E. Spear, *J. Less-Common Met.*, **47**, 195 - 201 (1976).
- [44] J. F. Cannon, D. M Cannon, H. Tracy Hall, *Journal of the Less Common Metals*, **56**, 83-90 (1977).
- [45] M. A. Avila, S. L. Bud'ko, C. Petrovic, R. A. Ribeiro, P. C. Canfield, A.V. Tsvyashchenko, L. N. Fomicheva, *Journal of Alloys and Compounds* **358**, 56–64 (2003).

METHODE & CONCEPTS

I.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1.1 Choix

L'idée de base de la Théorie de la fonctionnelle de la densité -DFT- est apparue dès les débuts de la mécanique quantique : au lieu d'utiliser la fonction d'onde, on peut étudier la densité électronique. La fonction d'onde n'est pas une observable et il faut prendre le carré du module pour trouver une signification physique, alors que la densité électronique est une observable et a une signification physique directe. Cependant le développement de méthodes de calcul efficaces basées sur la densité électronique a été beaucoup plus tardif que pour la fonction d'onde. Des premières approches ont été proposées vers 1927, mais dans ces approches un système constitué de deux fragments est moins stable que ses fragments pris séparément.

La méthode *Hartree-Fock* est la méthode de base des calculs *ab initio* : elle propose de résoudre l'équation de Schrödinger de manière variationnel en utilisant un unique déterminant de Slater ; elle ne prend donc pas en compte la corrélation électronique. La fonction d'onde exacte est une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

I.1.2 Méthode de calcul

« Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues »

Paul A.M. Dirac, 1929

I.1.2.1 Equation de Schrödinger à un électron

I.1.2.1.1 Hamiltonien exact du cristal

Les propriétés physiques d'un système solide, illustre par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. Une description complète d'un système quantique à N électrons requiert le calcul de la fonction d'onde

correspondante : $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ (le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps,

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

Mais en pratique le potentiel subi par chaque électron est imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec équations différentielles simultanées. En général, il n'est pas possible de résoudre cette équation et le recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle densité -électronique- (DFT).

I.1.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approche est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux, on peut dire classiquement que leur mouvement est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes.

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad \text{I.2}$$

L'approximation de Born-Oppenheimer ^[1] n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables, c'est-à-dire quand la fonction d'onde ne subit pas de variations brusques lorsque les noyaux varient. Elle atteint ses limites lorsque l'on traite par exemple des problèmes de collisions ou bien des problèmes de croisements de surfaces d'énergie potentielle.

I.1.2.3 Approximation des électrons libres (Hartree)

Cette approximation ^[2] est très importante car elle est à la base de presque toutes les méthodes ab initio (basées sur la fonction d'onde). Partant du constat qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et on ne peut traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique.

Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad \text{I.3}$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{\text{eff}}(r) = E_i \psi_i(r) \quad \text{I.4}$$

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

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

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» ^[3] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{I.5}$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$, être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar^2 = 2m = e^2/2 = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Rydberg = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad \text{I.6}$$

Le premier terme du potentiel de cette équation $W(r)$ est issu directement de l'Hamiltonien H. Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme du potentiel de l'équation (I.6), $U_i(r)$, appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion

coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état ψ_j :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^2 \mathbf{r}' \quad 1.7$$

Avec, pour densité électronique au ρ_0

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad 1.8$$

Il existe N équations de la forme (I.6) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) ^[4-6], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) ^[7] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s - p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) ^[8] et la méthode de la fonction de Green de *Korringa, Kohn et Rostoker* (KKR) ^[9-11] applicables à une plus grande variété de matériaux.
- Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* ^[12]: Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «*muffin-tin*» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

I.1.2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de densité ^[13-15] est basé sur le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* ^[16]; qui stipule, que l'énergie totale E d'un système d'électrons de spin non polarisé en interaction, dans un potentiel externe, est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ :

$$E = E(\rho) \quad \text{I.9}$$

Ils ont montré aussi, que la densité exacte de l'état fondamental à une particule est celle qui minimise $E(\rho)$, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \text{Min} E(\rho) \quad \text{I.10}$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental, deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad \text{I.11}$$

Ils ont écrit aussi cette énergie comme la somme d'une fonctionnelle inconnue $F(\rho)$ et de l'énergie électrostatiques des électrons dans un potentiel externe V_{ext} :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) d^3r \quad \text{I.12}$$

Par la suite, *Kohn* et *Sham* ^[17] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une description de la fonctionnelle et déterminer l'énergie de l'état fondamentale. Ils ont défini l'énergie totale comme suit :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r) V(r) d^3r \quad \text{I.13}$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad \text{I.14}$$

où $T_s(\rho)$: représente l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(\rho)$: est l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et le noyau.

$E_{ii}(\rho)$: décrit l'interaction entre noyaux.

$E_H(\rho)$: est la composante de Hartree de l'énergie.

$E_{xc}(\rho)$: est l'énergie d'échange et de corrélation.

$$E_H(\rho) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho'(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad \text{I.15}$$

Si E_{xc} était connu l'énergie pourrait être calculée.

I.1.2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Pour déterminer l'énergie d'échange et de corrélation, *Kohn* et *Sham* ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) ^[18-20], qui traite tout système comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}) connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad \text{I.16}$$

Kohn et *Sham* ont aussi permis, pour les systèmes magnétiques la polarisation de spin, par l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) ou l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad \text{I.17}$$

L'énergie ϵ_{xc} est divisée en :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad \text{I.18}$$

ϵ_x est l'énergie d'échange et ϵ_c est l'énergie de corrélation.

De la théorie de Hartree d'un gaz d'électron libres, l'énergie d'échange a la forme $\rho^{1/3}$ est elle est définie comme suit :

$$\epsilon_x[\rho(r)] = -0.4581/r_s \quad \text{I.19}$$

En unités atomiques, ou $r_s = (3/4\rho)^{1/3}$. La partie corrélation a été estimée en premier par *Wigner* ^[21] :

$$\epsilon_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad \text{I.20}$$

D'autre part, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électron libre de densité uniforme à été modélisée dans une simulation Monte Carlo par *Ceperly et Alder* ^[22], et a été donnée par *Perdew et Zunger* ^[23] par :

$$\varepsilon_c[\rho(r)] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} \quad r_s > 1 \quad \text{I.21}$$

$$\varepsilon_c[\rho(r)] = -0.048 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.002r_s \ln r_s \quad r_s < 1 \quad \text{I.22}$$

D'autres paramétrisations existent pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène parmi elles, celle de *Kohn et Sham* ^[17], *Hedin et Lundqvist* ^[24], et *Perdew et Wang* ^[25]. En écrivant l'énergie totale sous cette forme (équation I.13), le principe variationnel a été appliqué, et les équations de *Kohn et Sham* à un électron ont été données par l'équation suivante :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\}\varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad \text{I.23}$$

où φ_i est la fonction d'onde de l'état électronique i , ε_i est la valeur propre de *Kohn-Sham* et V_H est le potentiel de *Hartree* des électrons donné par :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad \text{I.24}$$

Le potentiel d'échange et de corrélation, V_{xc} est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{I.25}$$

Dans cette méthode, le problème à plusieurs corps a été remplacé par les équations de *Kohn et Sham* à un électron, qui peuvent être résolues, et la densité est représentée par une somme sur tous les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad \text{I.26}$$

I.1.2.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

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

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r}$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA [36, 37] permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie des liaisons des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de *Perdew et al* (1991) [26] et *Perdew et al* [27] et les versions les plus utilisées sont celles de *Perdew et Wang* [28] et *Perdew* [29].

I.1.2.4.3 L'approximation LSDA+U

Par sa construction, il est clair que la LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes avec une densité électronique presque homogène comme les métaux alcalins. Ce n'est pas le cas de composés comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares pour lesquelles la LSDA est insuffisante. La LSDA ne rend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches *d* (métaux de transition) et *f* (terres rares) partiellement remplies. Dans ces systèmes, une modification de la LSDA est nécessaire. Pour ce faire, on ajoute aux fonctionnelles de la LSDA d'interaction coulombienne de type Hubbard plus explicitement. Ce terme est ajouté au potentiel d'échange-corrélation des électrons des couches *d* et *f* incomplètes.

L'application de la correction de type Hubbard à différents systèmes à électrons fortement corrélés a donné naissance à deux approximations principales : l'approximation autour du champ moyen et l'approximation de la limite atomique.

I.1.2.4.3.a Effet de la correction d'Hubbard :

Avant de décrire exactement les fonctionnelles utilisées dans l'approximation LSDA+U, il convient de décrire qualitativement l'effet de la corrélation sur la structure électronique. On considère maintenant la correction de type Hubbard la plus simple qui consiste à ajouter dans l'Hamiltonien du système un terme d'interaction coulombienne intra-site U (négligeant pour un moment d'échange et non- sphéricité). Ce paramètre d'Hubbard [30-31] est ajouté à l'Hamiltonien de *Kohn-Sham* :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (I.28)$$

Ce E_U donc ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{xc} , de la DFT n_i étant le nombre d'occupation des orbitales $\mathbf{i} = \{m_i, \delta\}$ dans l'état l .

I.1.2.5 La solution des équations de Kohn-Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitales de KS. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de KS sont données par :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (I.29)$$

Où $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base, et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution self consistante des équations de KS revient à déterminer les $C_{i\alpha}$, pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_S[\rho]$.

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{\alpha \in \text{occ}} \epsilon_i + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \left(V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) \right) d^3\mathbf{r} \quad (I.30)$$

La somme porte sur toutes les orbitales occupées, et ρ , V_H , et V_{xc} sont données respectivement par les équations (I.26), (I.24), et (I.25).

Dans la plupart des approches, pour le calcul de la fonctionnelle de densité (illustré schématiquement dans la figure (I.9), l'optimisation de C_{in} et la détermination de la densité de charge self-consistance sont séparées. Dans ce schéma, il est nécessaire de déterminer d'une manière répétitive les C_{in} qui résolvent les équations à une particule, pour une densité de charge fixe ; ceci est effectué en utilisant des techniques standard de matrices. Spécialement, si les bases sont données, les matrices Hamiltonienne et de recouvrement, H et S sont déterminées, et l'équation séculaire

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (I.31)$$

Est résolue à chaque point K , dans la partie 1tions (I.26), (I.23) et (I.29) sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle self consistant qui est illustré dans la figure (I.9). En introduisant une densité de départ ρ^{in} , l'équation séculaire $(H - \epsilon_i S)C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormées. Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en utilisant l'équation (I.26), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (I.32)$$

où l'indice i représente le nombre de l'itération, et α le paramètre de mélange.

La procédure est poursuivie jusqu'à la convergence.

I.1.2.6 Les systèmes à spin polarisé

Dans la généralisation de la DFT pour les systèmes à spin polarisé, la densité de charge $\rho(r)$ est décomposée en deux densités avec spin haut et bas respectivement :

$$\rho(r) = \rho \uparrow (r) + \rho \downarrow (r) \quad (I.33)$$

L'énergie totale est alors fonctionnelle des deux densités de spin :

$$E = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (I.34)$$

L'énergie est décomposée comme dans l'équation (I.14). Le terme de coulomb reste une fonctionnelle de la densité totale, l'énergie cinétique T_s et E_{xc} deviennent fonctionnelles des deux densités de spin.

$$\{T + V_{el}(r) + V_H(r) + V_{xc,\sigma}(r)\}\varphi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(r) \quad (I.35)$$

Où σ est l'indice du spin et :

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \varphi_{i\sigma}^*(r) \varphi_{i\sigma}(r) \quad (I.36)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donnée par :

$$V_{xc,\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]}{\delta \rho_{\sigma}(r)} \quad (I.37)$$

L'expression de l'énergie totale devient alors :

$$E[\rho] = E_{el}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon + E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] - \frac{1}{2} \int \rho(r) V_H(r) d^3r \\ - \int (\rho \uparrow(r) V_{xc,\uparrow}(r) + \rho \downarrow(r) V_{xc,\downarrow}(r)) d^3r \quad (I.38)$$

Ces équations sont résolues d'une manière self consistante, comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Cependant, il y a séparation des orbitales de KS des deux composantes de spin, et deux ensembles d'équations à une particule doivent d'être résolus pour les obtenir.

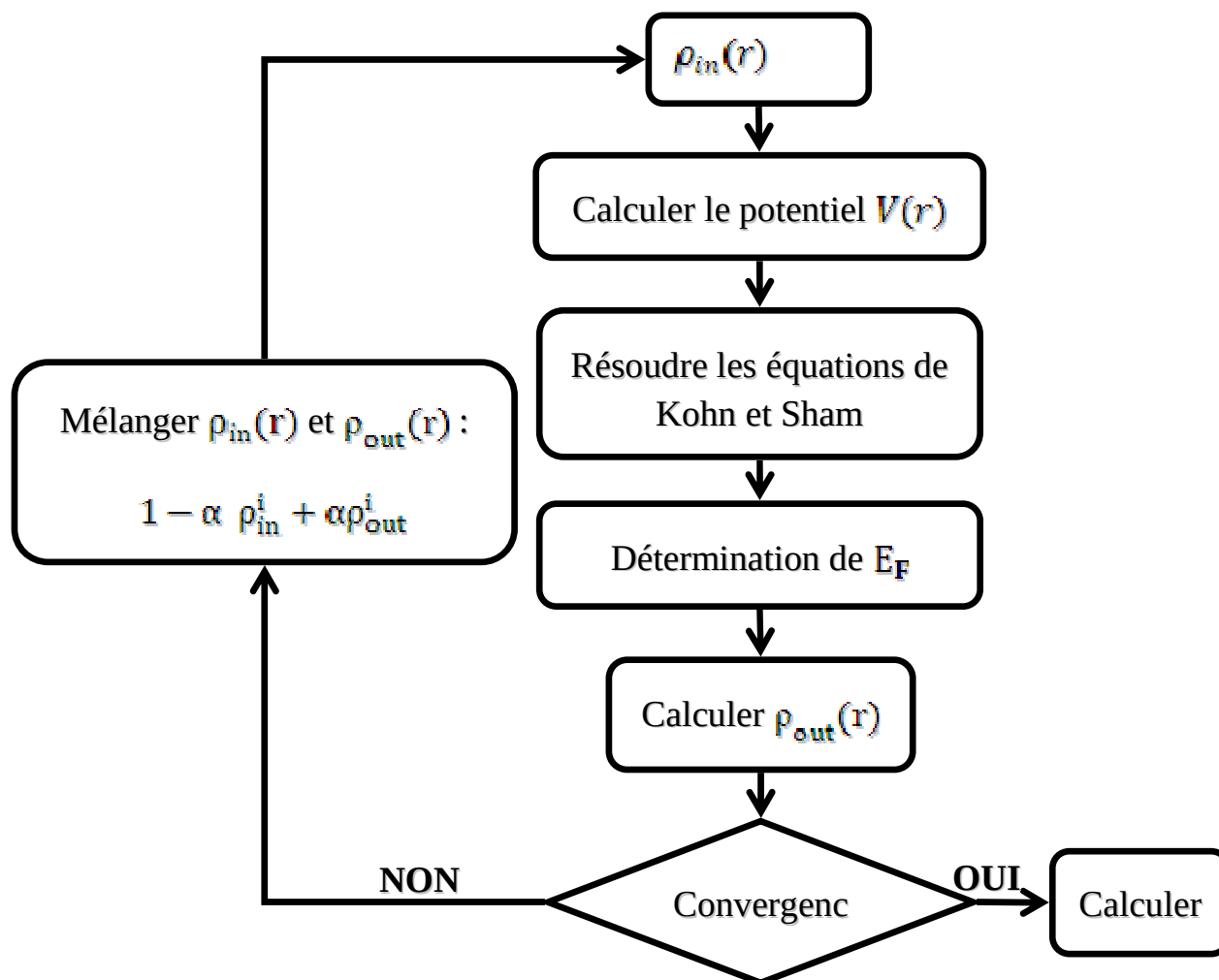


Figure I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées

I.2.1 Introduction:

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de *Kohn-Sham*. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prise comme base.

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater ^[32-34]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

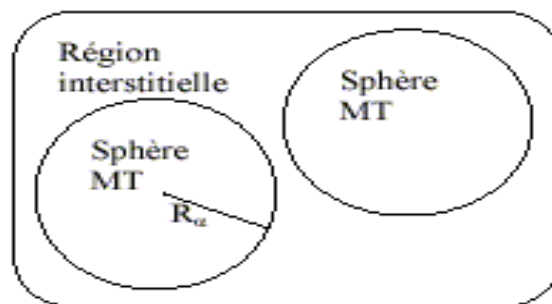


Figure I.2 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

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

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article ^[35]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α et entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée (solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure I.2**)).

ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (I.39)$$

où R_α est le rayon de la sphère *MT*, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de *Schrödinger* pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (I.40)$$

$V(r)$ représente le potentiel *Muffin-Tin* et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (I.40) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de sphère ^[35] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (I.41)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (I.41) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsqu' E_l est

une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_L(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+g) \quad (I.42)$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnel de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (I.42). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur d' $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW,

Notamment celles proposées par *Koelling* ^[36] et par *Andersen* ^[35]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

I.2.2.1 Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode 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 $U'_l(r)Y_{lm}(r)$ par

rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (I.41) et la fonction $U_l'(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l'(r) = rU_l(r) \quad (I.43)$$

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

$$\Theta(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) \end{cases} \quad (I.44)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U_l'(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction E_l peut être développée en fonction de sa dérivée U' et de l'énergie E_l

$$U_l(E, r) = U_l(U_l, r) + (E - E_l) U_l'(r) + O((E - E_l)^2) \quad (I.45)$$

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

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT . Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée U_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas.

I.2.3 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [35]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [34-36] et les métaux de transition [37-38]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation

On a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

I.2.3.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [33] a donné ces orbitales, notées « LO », sous forme 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 fonctions:

$$\Theta(r) = \begin{matrix} 0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) \end{matrix} \quad (I.46)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont pris en considération et non pas que les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœurs pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

I.2.3.2 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 ^[39] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant U_l pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

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

$$\Theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (\text{I.47})$$

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

$$\Theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm} U_l'(\mathbf{r}, E_l) Y_{lm}(\mathbf{r})] \end{cases} \quad (\text{I.48})$$

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 ^[40].

I.2.4 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave : FP-LAPW) ^[41] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure (2)) ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de *Fourier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère *MT* et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r \in s \end{cases} \quad (I.49)$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r \in I \\ \sum_{lm} Y_{lm}(r) & r \in s \end{cases} \quad (I.50)$$

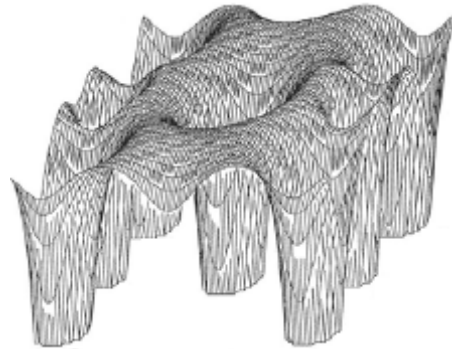
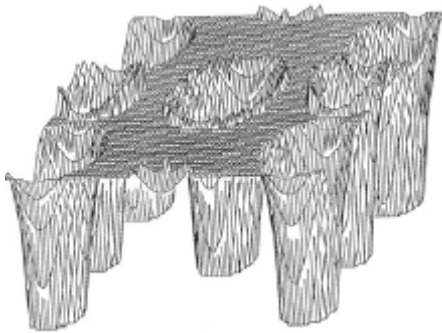


Figure I. 3 (a)- Potentiel muffin-tin

(b)- Potentiel complet.

I.2.5 Le code WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs ^[42]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures ^[43], les minéraux ^[44], les surfaces des métaux de transition ^[45], les oxydes non ferromagnétiques ^[46], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique ^[47].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 ^[48], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k ^[49]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (4). Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1- L'initialisation : elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN: un sous-programme permettant de vérifier les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2- Calcul auto-cohérent (ou self-consistent): dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

3- Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

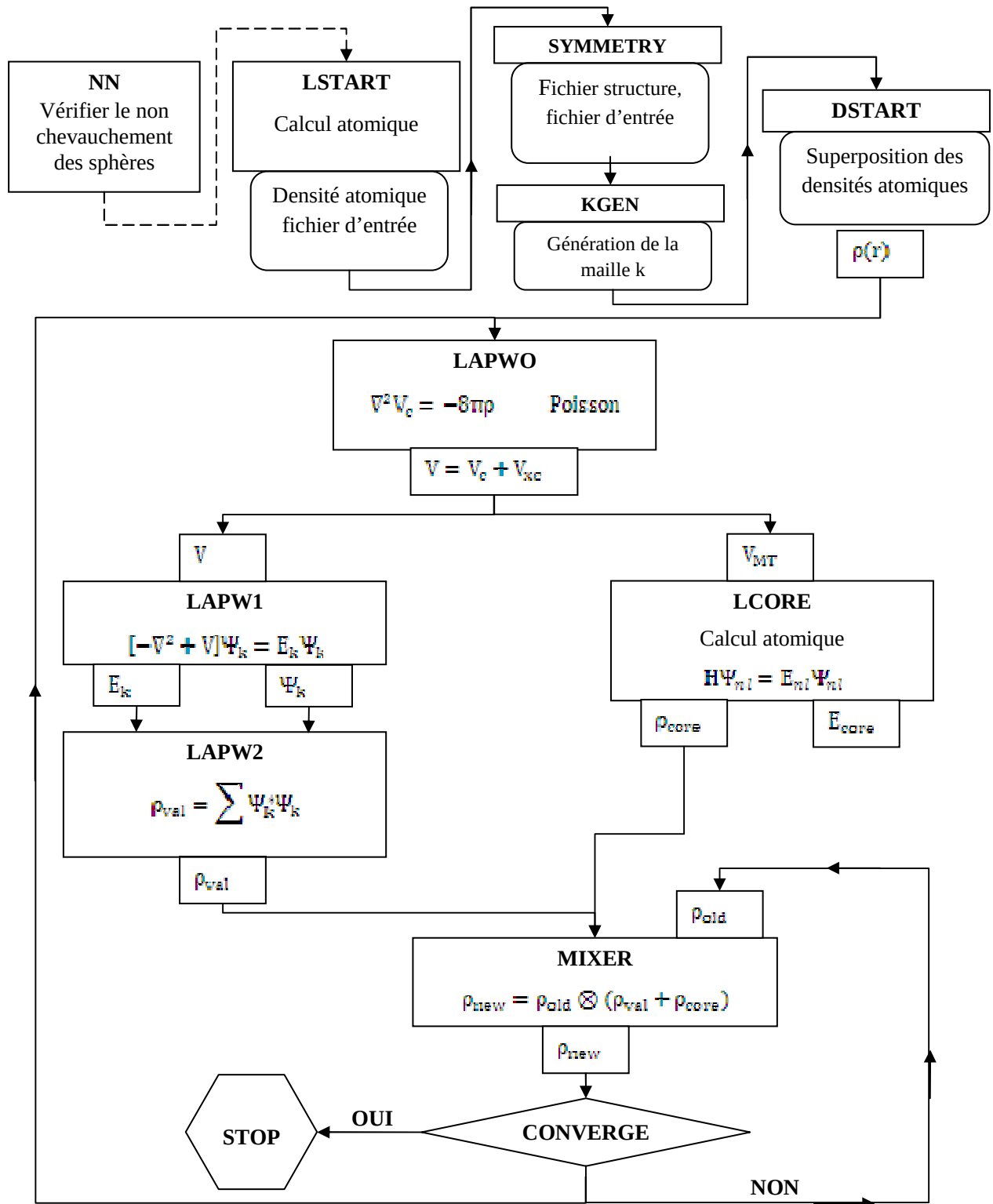


Figure I. 4 : L'organigramme du code WIEN

Bibliographies

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [2] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930) ; ibid **62**, 795 (1930).
- [4] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555 (1928).
- [5] N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of Metals and Alloys*, (Oxford University press, London 1936).
- [6] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, V2, Ch. 8 (1965).
- [7] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [9] J. Korrying, Physica **13**, 392 (1947).
- [10] W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
- [11] F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [12] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [13] D. Singh, Planes waves, pseudopotential and the LAPW method. Kluwer Academic, (1994).
- [15] W. Kohn, Rev. Mod.Phys.**71**; 1253 (1999).
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B86 (1964).
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, Phys.Rev.**140**, A 1133(1965)
- [18] J. C. Slater,Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [19] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics **38**, 135 (1984).
- [20] R. M. Dreizler and J.da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*(Plenum, New York) (1985).
- [21] Wigner, Phys. Rev. **46**, 1001 (1934).
- [22] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [23] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev.B **23**, 5048 (1981).
- [24] L. Hedin and B. Lundqvist, J.Phys. C**4**, 2064 (1971).
- [25] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **44**, 13 298 (1991).
- [26] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **43**, 6671 (1992).
- [27] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [28] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [29] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, **11**, (1991).

- [30] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, *Phys. Rev. B* **52**, 5467 (1995).
- [31] I. V. Solvyev, A. I. Liechtenstein and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5758 (1998).
- [32] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [33] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [34] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [35] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [36] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [37] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [38] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [39] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [40] G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
- [41] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).
- [42] P. Blaha, K. Schwarz and R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University of Vienna (1993).
- [43] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, "Charge distribution and electric-field gradient in YBaCuO", *Phys. Rev. B*, **42**, 2051 (1990).
- [44] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, "ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite", *Am. Mineralogist*, **81**, 545 (1996).
- [45] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, "Frustrated H-induced instability of Mo (110)", *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1387 (1995).
- [46] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl and M. Scheffler, "The hematite (α -Fe₂O₃) (0001) surface: Evidence for domains of Distinct chemistry", *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1038 (1998).
- [47] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, "Determination of the nuclear quadrupole moment of ⁵⁷Fe", *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 3545 (1995).
- [48] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, **WIEN97**, Technical University, Vienna, (1997).
- [49] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN **3** - 9501031-1-2 (2001).

GENERALITES

II. Généralités

II.1 Propriétés mécaniques :

II. 1. 1 Dureté :

La dureté est la résistance d'un matériau à une déformation imposée. Cette propriété mécanique dépend de plusieurs paramètres, comme la pression, la température, la porosité, les impuretés, les dislocations et défauts cristallins. Elle est liée aussi à d'autres propriétés physiques (ionicté, point de fusion, énergie de cohésion, etc.) et elle peut donc être étudiée indirectement.

La dureté d'un échantillon donné est déterminée expérimentalement par des méthodes empiriques comme le test de «*scratching*» (échelle de Mohs, voir tableau II.1) ou d'indentation (test de Vickers, de Rockwell, micro-dureté (Knoop), et autres), en appliquant une contrainte sur l'échantillon. Les résultats se révèlent très utiles, mais difficiles à interpréter, et sont souvent dépendants de l'échantillon lui-même et de son état de pureté. Cependant, il faut noter que ces différentes méthodes expérimentales possèdent chacune leurs échelles propres, pour lesquelles les constatations expérimentales (résultats) ne sont pas toujours aisées à établir. Par conséquent, la question de l'unification de ces échelles reste posée et fait actuellement un débat au sein de la communauté scientifique sur les matériaux ultra-durs.

Tableau II-1 : La dureté des matériaux déterminée expérimentalement par le test de «*scratching*» (échelle de Mohs).

Matériaux synthétiques	Formule	Dureté (GPa) (échelle de Mohs)
Nitrure de bore hexagonal	<i>BN-h</i>	0.15-0.30
Nitrure de titane	<i>TiN</i>	21
Carbure de silicium	<i>SiC</i>	26
Carbure de titane	<i>TiC_x</i>	28
diborure de titane	<i>TiB₂</i>	30
Nitrure de bore cubique	<i>BN-c</i>	45
Diammant [§]	<i>C</i>	75-100

De nombreuses prédictions théoriques sur les matériaux durs ont été faites ces deux dernières décennies en se basant sur l'amplitude du module de compressibilité B_0 [1-2-3]. Cependant, en 1977, le module de cisaillement G_0 , qui définit la résistance à une déformation réversible par un changement de forme, a été pressenti comme facteur plus probant pour la prédiction de la dureté (travaux d'A. P. Gerk [4]). Plus récemment, D. M. Teter [5] a démontré que pour une large variété de matériaux, le module de cisaillement est en réalité mieux corrélé à la dureté que le module de compressibilité.

II. 1. 2 Resistance mécanique du solide :

II. 1. 2. 1 Mesure de la résistance au changement de volume pour un solide

II. 1. 2. 1.a Module de compressibilité :

Le module de compressibilité mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. La valeur $B(V)$ est liée à la courbure de la fonction $E(V)$:

$$B(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{I.1}$$

Ou V est le volume de la maille élémentaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V , et $P(V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unitaire au volume V . Cependant, tant que le calcul mené peut seulement fournir un panel restreint d'énergies $E(V_i)$, la dérivée seconde $(\partial^2 E / \partial V^2)$ doit être approximée. La méthode des moindres carrés, appliqués au lissage de la fonction $E(V)$, est utilisée dans ce mémoire sur les trois premiers termes de l'équation d'état de Murnaghan [6].

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B' - 1} + 1 \right] \quad \text{I.2}$$

Ou E_0 , V_0 , B , B' sont respectivement l'énergie et le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa première dérivée. Dans la somme présentée ci-dessus, l'équation I.2 est normalement utilisée en postulant que plus la valeur de B est importante, plus le matériau dur. L'amplitude de B' est, quand à elle, généralement utilisée pour décrire la variation de la dureté en fonction d'un changement de pression donné (ΔP).

De nombreuses relations semi-empiriques, comme la relation de tension accentuée finie (*finite stress-strain*), ont été proposées pour décrire l'équation appelée **équation d'état** (*equation of state* (EOS))^[7]. L'équation d'état de Murnaghan donné ci-dessus est un lissage efficace pour la description des données P, V, T pour une grande variété de solides. On suppose aussi qu'aucune transition de phase ne se produise durant la compression du matériau. Il faut noter que malgré l'existence d'une grande EOS, le calcul de modules de compressibilité effectué dans ce mémoire est principalement entrepris au moyen de l'équation de type Murnaghan. De plus, puisqu'une telle fonction de lissage donne de bon résultat pour des systèmes comme le diamant ou les nitrures de bore cubique et hexagonal, elle sera appliquée pour l'investigation de nouvelles phases hypothétiques, ou pour lesquelles il n'existe pas encore de données expérimentales.

II. 1. 2. 1.b Conditions de mesure théorique de B_0

La mesure théorique du module de compressibilité B_0 est donc faite, comme décrit ci-avant, au moyen d'une EOS. Cependant, il est nécessaire de préciser les conditions d'obtention des coordonnées $(V_i, E(V_i))$ des points de la courbe lissée.

Dans ce mémoire, on procède de la manière suivante, une fois la maille optimisée géométriquement (équilibre).

1. Application d'un coefficient multiplicateur k_i à la matrice de translation décrivant la maille cristalline à l'équilibre. Le volume considéré est alors $V_i = k_i^3 V_0$.
2. Au volume V_i fixé, la maille est optimisée à nouveau (position ionique et forme) afin de déterminer l'énergie correspondante à V_i .

Ce deuxième point prend en compte une déformation qui n'est pas forcément élastique (réversible) sur toute la plage de déformation imposée, ce qui permet ainsi d'être plus proche des conditions réelle d'utilisation du matériau considéré. Dans ce cas, on a évidemment l'inégalité suivante : $E(V_i) \leq E_{\text{élastique}}(V_i)$ pour chaque $V_i \neq V_0$, et le module de compressibilité calculé peut donc être inférieur ou égal à celui obtenu par un calcul « élastique »

II. 1. 2. 2 Resistance à une déformation réversible imposée par un changement de forme

II. 1. 2. 2.a Généralités

Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en terme de changements relatifs en dimensions ou en forme sont appelés déformations et sont aussi données par des tenseurs. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour des petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et retourne dans les conditions initiales une fois les contraintes supprimées. Pour les contraintes importantes, l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression, lorsque les forces agissent selon toutes les dimensions, on parle de contrainte hydrostatique.

Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide, au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans d'atomes les uns par rapport aux autres. C'est la manière la plus aisée pour un solide de changer de forme, et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence de défauts cristallins

II. 1. 2. 2.b Resistance des matériaux cristallins :

Comme les matériaux subissent une déformation plastique seulement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte de cisaillement, il devient important de soumettre le cristal à des contraintes externes afin d'estimer sa résistance à la déformation (dureté). Elle est proportionnelle pour un cristal idéal au module de cisaillement élastique ^[8-9], alors que dans le cas d'un solide réel cette résistance est déterminée par les défauts cristallins (dislocations et/ou défauts ponctuels), et est habituellement plus basse que pour un système idéal. Cependant, la tension de déformation nécessaire pour un mouvement de dislocation et celle pour la déformation plastique sont aussi proportionnelles au module de cisaillement élastique du matériau déformé. En 1998, *Teter* ^[5], en comparant les duretés aux modules de compressibilité et de cisaillement de nombreux solides, a montré que le module de

cisaillement de matériaux polycristallins est un meilleur indicateur de dureté que le module de compressibilité.

Les modules de compressibilités expérimentaux peuvent être obtenus à partir de la mesure du volume d'échantillon en fonction de la pression ^[10], alors que le module d'élasticité d'un cristal simple peut l'être par spectroscopie de Brillouin, par diffusion inélastique des neutrons, par des méthodes ultra-sonores ou par la méthode de Schaefer-Bergman ^[11]. Une fois connu l'ensemble complet des modules du cristal simple, il est possible d'en extraire les valeurs de B et G pour un matériau polycristallins ^[12].

II. 1. 3 Constantes élastiques

Nous avons besoin d'un calcul très précis des constantes élastiques, car celles de la phase w ne sont pas connues expérimentalement. On signale que les paramètres de maille et les modules de rigidité, les valeurs des constantes élastiques permettent de vérifier en profondeur la fiabilité des calculs *ab initio* quand on dispose d'une comparaison expérimentale.

Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques.

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du cristal face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques.

II. 1. 3. 1 Définitions

II. 1. 3. 1.a Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques

On définit la déformation ε de la manière suivante : soit x_1, x_2, x_3 les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et $X_1 = x_1 + u_1, X_2 = x_2 + u_2, X_3 = x_3 + u_3$ les

coordonnées après déformation, E l'énergie et V_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseurs des déformations se définit par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{II.1}$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} on obtient :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad \text{II.2}$$

avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} \quad \text{II.3}$$

Le tenseur C_{ijkl} est appelé tenseur des constantes élastiques. De plus, le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad \text{II.4}$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad \text{II.5}$$

II. 1. 3. 2 Tenseur des contraintes et équilibre mécanique

Le tenseur des contraintes est défini par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad \text{II.6}$$

On se place près d'un point d'équilibre, c'est-à-dire d'un minimum de l'énergie donc :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} = 0 \quad \text{II.7}$$

Alors :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{II.8}$$

Le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} donne donc la relation linéaire entre la déformation et la contrainte (loi de Hooke). On a alors la relation suivante pour la matrice décrivant le réseau de Bravais initial a et le réseau déformé a' (les matrices a et a' sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais) :

$$a' = (Id + \varepsilon)a \quad \text{II.9}$$

Où Id est la matrice identité.

II. 1. 3. 3 Notation de Voigt

ε et δ étant des matrices symétriques, on peut réduire leur représentation à un vecteur de dimension 6. Le changement de représentation s'applique aussi à la matrice des constantes élastiques. La première paire d'indices correspond à l'indice de σ et la deuxième paire correspond à l'indice de ε :

$C_{ijkl} \rightarrow C_{ij}$ avec $ij \rightarrow I$ et $kl \rightarrow J$, par exemple, $C_{1312} \rightarrow C_{56}$ car $13 \rightarrow 5$ et $12 \rightarrow 6$. Le tenseur C_{ij} (qui à l'équilibre est nul, équation (II.7)) se contracte de la même manière que les tenseurs ε et δ .

Dans la suite, les indices contractés vont de 1 à 6 et sont toujours notés en majuscules pour éviter la confusion avec les indices non contractés, car certains tenseurs ne se différencient dans leur notation que par le nombre d'indices. Par exemple, le tenseur C_{ij} d'ordre 2 qui devient C_I ne doit pas être confondu avec la matrice C_{IJ} qui est la notation contractée du tenseur d'ordre 4 C_{ijkl} . On peut alors écrire sous forme matricielle :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad \text{II.10}$$

On donne seulement le triangle supérieur, la relation (II.5) permettant de déduire le triangle inférieur. En écriture matricielle condensée, on a :

$$\sigma = C \varepsilon \quad \text{II.11}$$

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \frac{V_0}{2} \sigma \cdot \varepsilon \quad \text{II.12}$$

où δ et ε sont des vecteurs colonnes à 6 composantes et C est une matrice de dimension 6×6 . L'avantage de cette notation introduite par Voigt est de faciliter l'écriture du tenseur d'ordre 4, C_{ijkl} . Cependant pour ε , un facteur $1/2$ doit être introduit pour compenser les doubles comptages. En effet, pour δ , l'équation matricielle en notation réduite (eq. II.11) donne 6 termes dans la somme alors que dans l'équation (II.8), il ya $3 \times 3 = 9$ termes dans la somme. Les termes de part et d'autre de la diagonale sont comptés 2 fois dans (II.8) et une seule fois dans la notation réduite. Pour tenir compte de cette différence on définit la correspondance entre la matrice 3×3 et le vecteur de dimension 6 de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad \text{II.13}$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad \text{II.14}$$

II. 1. 3. 4 Constantes élastiques pour les cristaux à symétrie hexagonale

II. 1. 3. 4.a Tenseur des constantes élastique

Pour les cristaux de symétrie hexagonale, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie. L'explication et le résultat de ces simplifications sont donnés dans ^[13] et prennent la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad \text{II.15}$$

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$$

Les conditions de stabilité mécanique sont obtenues en imposant que les valeurs propres de la matrice C soient positives :

$$\begin{cases} C_{44} \geq 0 \\ C_{11} - C_{12} \geq 0 \end{cases} \quad \text{II.16}$$

$$(C_{11} + C_{33} + C_{12}) \pm \sqrt{(C_{11} + C_{33} + C_{12})^2 - 4((C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2)} \geq 0 \quad \text{II.17}$$

La dernière condition est équivalente à :

$$\begin{cases} (C_{11} + C_{33} + C_{12}) \geq 0 \\ ((C_{11} - C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2) \geq 0 \end{cases} \quad \text{II.18}$$

(Produit et somme positifs).

II. 1. 3. 4.b Déformations

Pour calculer les constantes élastiques, on impose une déformation au cristal et on étudie sa réponse (contraintes et énergie). Plusieurs déformations différentes doivent être appliquées pour calculer entièrement le tenseur des constantes élastiques. Nous présentons ici celles que nous avons choisies.

Dans ce qui suit $\pm$ est un incrément infinitésimal.

1. Déformation par dilatation (symétries du cristal inchangées)

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1 + \delta) \\ X_2 &= x_2(1 + \delta) \\ X_3 &= x_3(1 + \delta) \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + C_{12} + C_{13})\delta \\ (C_{11} + C_{12} + C_{13})\delta \\ (2C_{13} + C_{33})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{II.19}$$

$$\Delta E = 9B_V V_0 \frac{\delta^2}{2} \quad B_V = \frac{2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}}{9}$$

2 Déformation par allongement suivant xy (isotrope dans le plan de base) (symétries du cristal inchangées) :

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1 + \delta) \\ X_2 &= x_2(1 + \delta) \\ X_3 &= x_3 \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + C_{12})\delta \\ (C_{11} + C_{12})\delta \\ 2C_{13}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{II.20}$$

$$E = V_0(C_{11} + C_{12})\delta^2$$

3. Déformation par allongement suivant z (symétries du cristal inchangées)

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1 \\ X_2 &= x_2 \\ X_3 &= x_3(1 + \delta) \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} C_{13}\delta \\ C_{13}\delta \\ C_{33}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{II.21}$$

$$\Delta E = V_0 C_{33} \frac{\delta^2}{2}$$

4. Déformation par allongement suivant x (le cristal devient monoclinique)

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1(1 + \delta) \\ X_2 &= x_2 \\ X_3 &= x_3 \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{13}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{II.22}$$

$$\Delta E = V_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2}$$

5. Déformation par cisaillement (le cristal devient triclinique)

$$\begin{aligned} X_1 &= x_1 + \delta x_3 \\ X_2 &= x_2 + \delta x_3 \\ X_3 &= x_3 + \delta(x_1 + x_2) \end{aligned} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2\delta \\ 2\delta \\ 0 \end{pmatrix} \quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{II.23}$$

$$\Delta E = 4V_0 C_{44} \delta^2$$

II. 2 Le magnétisme dans les Matériaux

II. 2. 1 Petit historique du magnétisme

Le phénomène du magnétisme est connu depuis l'antiquité. Les grecs vivants près de la ville magnésie avaient remarqué que certaines pierres constituées d'oxyde de fer magnétique (la magnétite) avaient le pouvoir d'attirer les objets contenant du fer. Ils avaient également constaté qu'un morceau de fer mis en contact avec la magnétite acquérait la même propriété. Au 2^{ème} siècle, les chinois se sont aperçus qu'une aiguille d'acier frottée avec un aimant naturelle devenait « magnétique » et qu'une fois suspendue et libre de ses mouvements indiquait le Nord et le Sud. La boussole est née. Au 11^{ème} siècle les Arabes utilisaient le magnétisme pour la navigation en mer avec la boussole.

Aux environs de l'an 1600, William Gilbert, physicien de la reine Elizabeth I d'Angleterre réalise les premières études scientifiques sur le magnétisme. Il réalise plusieurs ouvrages à ce sujet et il a montré aussi que le fer perdait son pouvoir d'aimantation quand on le chauffe.

A la fin du 18^{ème} siècle, le français, Charles Augustin de Coulomb effectua les premières études quantitatives, il mesura les forces qui s'exerçaient entre des charges magnétiques. Il put établir que ces forces sont inversement proportionnelles au carré de la distance qui sépare les charges.

En 1820, le danois, Hans Oersted observa qu'une aiguille magnétique est déviée par un courant électrique traversant un fil conducteur. Cette découverte qui permet dès lors de relier l'électricité et le magnétisme, pose les bases de la théorie de l'électromagnétisme.

En 1925, les physiciens américains Samuel Abraham Goudsmit et George Eugène Uhlenbeck montrèrent que l'électron lui-même se comporte comme un petit aimant.

II. 2. 2 Classe des matériaux magnétiques

Le magnétisme trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Leur état quantique de spin est responsable d'une première partie du magnétisme (magnétisme de spin). Une deuxième partie est imputable au mouvement orbital des électrons autour du noyau de l'atome (magnétisme orbital) et également au magnétisme du noyau lui-même (magnétisme nucléaire) notamment mis à profit dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire. Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en mouvement. La force agissant sur ces charges, dite force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

La meilleure manière de présenter les différents types du magnétisme est celle de décrire comment les matériaux répondent aux champs magnétiques. Il est juste que quelques matériaux soient beaucoup plus magnétiques que d'autres. La distinction principale est celle que dans quelques matériaux il n'y a aucune interaction collective des moments magnétique atomiques, tandis qu'en d'autre matériaux il y a une interaction très forte entre les moments atomiques.

La manifestation de différents types de magnétisme peut être associée à cinq grandes familles : Diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, ferrimagnétisme et antiferromagnétisme.

Les matériaux dans les deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

Les matériaux dans les trois derniers groupes montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique. Les ferromagnétiques et les ferrimagnétiques sont habituellement les matériaux que nous considérons comme magnétiques.

II. 2. 2. 1 Le diamagnétisme

Si $\chi < 0$ (typiquement $(-10^{-4} < \chi < -10^{-9})$), on parle de diamagnétisme. L'intensité de l'aimantation induite est dans la direction opposée au champ inducteur. C'est un phénomène faible, réversible, qui affecte tous les corps et qui est souvent caché par un autre phénomène. Un diamagnétique parfait offre une grande résistance au passage du champ magnétique. Les lignes de champ $\mathbf{H}$ ne pénètrent pas dans un matériau diamagnétique parfait. La perméabilité est donc nulle. Tous les corps présentent un phénomène de diamagnétisme parce que son origine provient de la déformation des orbites électroniques des atomes sous l'action d'un champ extérieur. Ce phénomène est réversible puisque lorsque le champ extérieur disparaît, l'action disparaît.

II. 2. 2. 2 Le paramagnétisme

Par définition, tous les matériaux qui ne sont pas diamagnétiques sont paramagnétiques, c'est-à-dire $\chi > 0$. Dans un matériau paramagnétique, les atomes ont un moment magnétique non nul. Sous l'action d'un champ extérieur, ces moments magnétiques s'orientent et augmentent le champ $\mathbf{H}$ appliqué.

Comme pour le diamagnétisme, il s'agit d'un phénomène faible et temporaire. Contrairement au diamagnétisme, la réponse d'un matériau paramagnétique vise à renforcer l'action du champ $\mathbf{H}$ extérieur. Notons que ce phénomène diminue avec l'augmentation de la température puisque l'agitation thermique désoriente les dipôles magnétiques élémentaires.

Pour de faibles champs extérieurs et/ou des températures élevées, la susceptibilité magnétique suit la loi de Pierre Curie : $\chi = \frac{C}{T}$

II. 2. 2. 3 Le ferromagnétisme

Dans un matériau ferromagnétique coexistent trois types d'interactions : l'interaction d'échange, les interactions avec le réseau et les interactions dipolaires magnétiques. L'impossibilité de satisfaire à la fois les exigences associées à toutes les interactions conduit à l'établissement d'une structure en domaines des moments magnétiques : la configuration ainsi obtenue résulte d'un compromis, et peut, de ce fait, être aisément perturbée (Du Tremolet de Lacheisserie, 1999). L'état auquel aboutit le compromis dans le cas des systèmes de grande taille est celui qui a été suggéré par P. Weiss : la matière ferromagnétique se décompose en domaines élémentaires au sein desquels l'aimantation est orientée selon une direction de facile aimantation.

L'aimantation d'un matériau ferromagnétique correspond à l'orientation des dipôles élémentaires dans une même direction. A la différence des paramagnétiques, cette orientation peut se faire spontanément, en l'absence d'un champ $\mathbf{H}$ extérieur.

En général, le moment magnétique total est nul parce que les différents domaines ont des orientations différentes et leurs effets s'annulent.

II. 2. 2. 4 Le ferrimagnétisme

Si les moments magnétiques d'une substance sont antiparallèles dans les domaines et de grandeurs différentes, le moment magnétique total est différent de zéro. La substance est alors appelée ferrimagnétique. Il peut y avoir :

1. Un nombre égal de sous-réseaux cristallins de directions opposées mais l'alignement magnétique d'un sous-ensemble peut être plus fort que l'autre. C'est le cas de l'ilménite, la magnétite, la titanomagnétite et les oxydes de fer ou fer et titane.
2. Le nombre de sous-réseaux cristallins d'une direction est plus important que le nombre dans l'autre direction. C'est le cas de la pyrrhotite.

Le ferrimagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température, appelée température de Curie.

II. 2. 2. 5 L'antiferromagnétisme

Dans le cas d'une substance ferrimagnétique possédant deux sous-réseaux antiparallèles et dont la somme de moments parallèles et antiparallèles est nulle, on parle d'antiferromagnétisme. Si un composé est proche de l'équilibre, la susceptibilité résultante est très faible, de l'ordre des substances paramagnétiques. L'hématite et la goethite possèdent cette propriété.

L'antiferromagnétisme disparaît si on dépasse une certaine température appelée température de Néel. La susceptibilité magnétique est supérieure à 1 et présente un maximum pour la température de Néel T_N , sa dépendance avec la température suit la loi de

Néel : $\chi = \frac{C}{T + \theta}$

Avec $T > T_N$

II. 3 Les cations Terres Rares

Cette partie a pour objet de présenter et/ou de rappeler ce que sont les Lanthanides et les Terres Rares. Nous décrivons les différentes propriétés chimiques et magnétiques des cations lanthanides, ainsi que leurs intérêts dans la physico-chimie et l'industrie.

II. 3. 1 Généralités

Dans le tableau périodique des éléments de Mendeleïev, le groupe IIIA ou la série des Lanthanides (Figure II.1) forme une famille de 15 éléments (dont 14 naturels), dont les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71, allant du lanthane jusqu'au lutétium. Du fait des propriétés chimiques voisines et de leur présence fréquente dans les minerais, l'yttrium (Y) qui possède le même rayon ionique et le scandium (Sc) sont souvent regroupés avec les lanthanides pour constituer les Terres Rares (en anglais, Rare Earth Elements ou R.E.E.). Dans la suite de ce mémoire, le terme Terres Rares ne s'appliquera qu'aux lanthanides sensu stricto, c'est-à-dire aux éléments chimiques allant du lanthane au lutétium.

II. 3. 2 Propriétés chimiques des Terres Rares

II. 3. 2. 1 Configuration électronique

Les Terres Rares possèdent un même cortège électronique externe (ou valence), qui leur confère une cohérence dans le comportement physique et chimique. Leur configuration électronique correspond à celle du gaz rare xénon, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales $4f$, $6s$ et $5d$ (Tableau III.1). Ainsi, le remplissage de l'orbitale interne $4f$ croît régulièrement du lanthane jusqu'au lutétium, alors que l'orbitale externe $5d$ reste vide du praséodyme à l'ytterbium.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure II.1 : Classification périodique des éléments de Mendeleïv.

Tableau II. 2 : Configuration électronique des lanthanides.

Lanthanide	Configuration électronique
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Ce	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹
Pr	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ³
Nd	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁴
Pm	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁵
Sm	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁶
Eu	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁷
Gd	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ⁷
Tb	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ⁹
Dy	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹⁰
Ho	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹¹
Er	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹²
Tm	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹³
Yb	[Xe] 5d ⁰ 6s ² 4f ¹⁴
Lu	[Xe] 5d ¹ 6s ² 4f ¹⁴

A l'état oxydé, les Terres Rares n'ont plus d'électrons sur l'orbitale 5d, tout changement dans le nombre d'électrons se reflétant dans l'orbitale 4f. En effet, le changement de configuration électronique se produit plutôt dans les orbitales internes que dans les orbitales externes.

II. 3. 2. 2 Autres propriétés

D'autres propriétés que nous présentons ci-dessous découlent principalement de la configuration électronique des lanthanides, c'est-à-dire du remplissage de l'orbitale 4f.

État d'oxydation

Les terres rares sont généralement trivalentes dans les conditions naturelles (large gamme de fugacité d'oxygène), à l'exception du cérium et de l'euprium qui peuvent prendre en plus un autre état ionique. Les proportions des différents états d'oxydation de l'euprium ou du cérium sont dépendantes de la composition du milieu (*Morris et Haskin*,

1974), des conditions d'oxydo-réduction (*Phillpotts*, 1970; *Drake et Weill*, 1975), de la température (*Morris et al.* 1974), de la pression (*Ryerson et Hess*, 1980) et de la fugacité de l'oxygène (*Phillpotts*, 1970). Le cérium est tétravalent en milieu oxydant. La réaction $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ entraîne une diminution du rayon ionique d'environ 15 %. Elle se produit essentiellement dans les environnements marins en association avec la formation de nodules de manganèse. Cette réaction a pour conséquence l'appauvrissement de l'eau de mer en cérium (anomalie négative en cérium). L'euprium peut exister à l'état divalent sous des conditions réductrices telles que celles régnant dans le manteau et dans la croûte inférieure. La réaction $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ entraîne une augmentation du rayon ionique d'environ 17 % rendant possible la substitution avec le cation Sr^{2+} , notamment dans les plagioclases calciques.

Rayon ionique

Le rayon ionique des Terres Rares est lié au remplissage de l'orbital $4f$. Il diminue régulièrement le long de la série, pendant que le nombre d'électrons sur l'orbital $4f$ augmente. Cette réduction est appelée contraction lanthanidique.

II. 3. 3 Intérêts de l'étude des terres rares

Nous présentons ci-dessous deux aspects pour lesquels l'étude des lanthanides est importante.

II. 3. 3. 1 En physico-chimie

En solution aqueuse, les lanthanides se présentent généralement sous la forme $3+$. Les valeurs expérimentales pour les ions d'une telle charge ou pour une charge plus importante sont peu nombreuses notamment pour des températures supérieures à 25°C en comparant aux ions chargés simplement ou doublement. Ces valeurs expérimentales pourraient renseigner sur les interactions ionsolvant et sur le comportement des sels chargés. De plus, la baisse régulière du rayon ionique des lanthanides, le long de la série (*Shannon et Prewitt*, 1969) permet de tester l'influence de cette grandeur sur les propriétés thermodynamiques (volumes et capacités calorifiques) et de transport.

II. 3. 3. 2 En Industrie

Récemment, les terres rares avaient un intérêt très relatif. Leurs applications étaient marginales et aussi exotiques que leurs nom. Les choses ont changé, cependant, le néodyme, par exemple, sert à fabriquer des aimants surpuissants, tellement puissants en fait, qu'il est déconseillé de mettre le doigt entre deux d'entre eux. Ces aimants sont très pratiques pour les magiciens. Ils sont surtout indispensables si vous voulez construire des moteurs électriques suffisamment puissants et de petite taille pour propulser une voiture. Les nouveaux véhicules hybrides et les voitures électriques que les grands constructeurs s'appêtent à lancer sur le marché en font une grande consommation.

Les éoliennes modernes utilisent également des aimants au néodyme et seraient sans doute beaucoup moins efficaces si elles devaient les remplacer par leurs équivalents en ferrite. Ils sont également indispensables au bon fonctionnement des haut-parleurs, des microphones, des guitares électriques et des disques durs d'ordinateurs.

Le terbium est moins utilisé. Si l'on excepte quelques alliages exotiques, il ne sert qu'à faire des écrans de télévision, et des lampes de basses consommations... celles qui devraient normalement devenir obligatoires sur l'ensemble du territoire.

Bibliographies

- [1] A. L. Liu and M. L. Cohn, *Science*, **245**, 841 (1989).
- [2] C. M. Sung and M. Sung, *Mater. Chem. Phys.*, **43**, 1 (1969).
- [3] D. M. Teter and R. J. Hemly, *Science*, **271**, 53 (1996).
- [4] A. P Gerk, *J. Mater. Sci.*, **12**, 735 (1977).
- [5] D. M. Teter, *MRS Bulletin*, **23**, 22 (1998).
- [6] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390 (1944).
- [7] F. Birch, *J. Geophys. Res.*, **457**, 227 (1952).
- [8] R. W. Hertzberg, *Deformation and fracture Mechanics of engineering Materials*, troisième édition, édité par Wiley (New York, 1989).
- [9] A. Kelly and N. H. Macmillan, *Strong Solids*, troisième édition, édité par clarendon Press (Oxford, 1986).
- [10] E. Knittle, R. M. Wentzcovitch, R. Jeanloz and M. L. Cohen, *Nature*, **337**, 349 (1989).
- [11] H. B. Hintington, *Solid state physics: Advance in Research and Applications*, F. Seitz and D. Turnbull (Eds.), Vol. **7**, édité par Academic Press (New York, 1958).
- [12] O. L. Anderson, *Physical Acoustics: principles and Methods*, W.P. Mason (Ed.), Vol.**III**, Part. B, édité par Academic Press (New York, 1965).
- [13] J. Nye, *propriétés physiques des Cristaux* (Edition Dunod, Paris, 1961).

Propriétés mécaniques et la stabilité de phase magnétique des di-borure de terres rares

III. Propriétés mécaniques et la stabilité de phase magnétique des di-borure de terres rares

III. 1. Introduction

Les di-borures de terres rares, RB_2 , ont attiré beaucoup d'attention depuis de nombreuses années comme une riche classe de matériaux. Dans cette partie, nous suggérons que ces composés pourraient être des candidats potentiels pour les matériaux durs; et nous signalons que cette série n'est pas suffisamment étudiée. En outre, leurs constantes élastiques ne sont pas connues et on peut se demander si les composés RB_2 sont des matériaux durs. Cela peut avoir des conséquences importantes sur le comportement mécanique de cette série. Récemment, RB_2 (R =élément terre rare) ont attiré plus d'attention en raison du fait qu'ils présentent divers phénomènes tel que le magnétisme des électrons f .^[1-6] Le magnétisme des di-borures, RB_2 , n'a pas été aussi complètement rapporté. Les transitions ferromagnétiques (FM) ont été observées dans les composés TbB_2 , DyB_2 , HoB_2 et ErB_2 .^[5] YbB_2 a été signalé à subir une transition antiferromagnétique.^[7] Très récemment, le di-borure de thulium a été synthétisé dans la phase ferromagnétique.^[8] Dans ce chapitre, nous avons effectué des calculs de la fonctionnelle de densité pour étudier les propriétés mécaniques et la stabilité de phase magnétique des composés RB_2 en utilisant le code Wien2k, et nous avons comparé nos résultats avec les composés TMB_2 (TM =élément métal de transition). La fonctionnelle d'échange et de la corrélation a été traitée par les approximations de densité locales, LSDA et LSDA+ U , puisque nos matériaux sont fortement corrélés.

En présence des orbitales $4f$ des terres rares, l'approximation de densité locale (LDA) employée couramment et également l'approximation du gradient généralisé (GGA) mènent à une description qualitativement incorrecte du placement de l'énergie $4f$. Un problème relatif est que les propriétés structurales, dues à la localisation incorrecte prévue des états $4f$, sont souvent décrites incorrectement. Il existe un certain nombre d'approches pour surmonter ces limitations. Quelques travaux incluent un paramètre d'Hubbard U afin de considérer la répulsion de coulomb entre les électrons $4f$ fortement localisés. Les paramètres dans un tel modèle sont traités comme des paramètres de réglage. Récemment, elle est devenue très populaire pour calculer ces paramètres en utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans l'approximation de densité locale (LDA). Puisqu'il est bien connu que de tels calculs (avec la LSDA^[9]) ne puissent pas décrire la forte corrélation entre les électrons $4f$, nous avons ajouté l'interaction de coulomb effective $U_{eff}=U-J$.

Basé sur les études de modèle de Hubbard, ces orbitales sont traitées avec un potentiel dépendant de l'orbitale qui est associé du potentiel de Coulomb U et des interactions d'échange J . La définition du paramètre U a été discutée par Anisimov et Gunnarsson [10]. U_{eff} peut être estimé par des calculs de DFT, où certains électrons de valence sont traités comme des électrons de cœur pour séparer n'importe quelle hybridation avec d'autres électrons [10]. On peut simuler l'addition et le déplacement des électrons à l'échelle atomique et observer le changement de toute l'énergie calculée afin d'estimer U_{eff} . Nous avons construit une super-cellule et nous avons proposé les intégrales reliant l'orbitale $4f$ d'un atome. Le nombre des électrons f a été varié et F_{eff}^0 a été alors calculé à partir de:

$$F_{\text{eff}}^0 = \varepsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) - \varepsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - \varepsilon_f \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) + \varepsilon_f \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right),$$

Où $\varepsilon_{3d\uparrow}$ représente la valeur propre de spin haut $4f$ de l'atome de terre rare.

Donc, l'hybridation peut être enlevée en déplaçant les états f dans l'ion ou en exécutant un double calcul [11] et U sera alors calculé à partir $U-J = F_{\text{eff}}^0$.

Après ces calculs, nous avons obtenu les différentes valeurs de U de cette série de matériaux qui sont présentées ci-dessous :

RB_2	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
U_{eff} (Ryd)	0.07	0.88	1.67	2.37	2.44	2.68	3.52	3.58	3.76	3.91	4.12	4.19	4.31	4.32	6.72

Nos calculs sont basées sur un choix judicieux des différents paramètres d'entrées tels que les rayons muffin-tin, les points spéciaux, l'énergie cutt-off.....), pour atteindre un certain degré de convergence. Ces paramètres sont illustrés dans le **Tableau III. 1**.

Tableau III.1 : les rayons muffin-tin, les points spéciaux, l'énergie cutt-off et les configurations électroniques des matériaux RB_2 .

Stabilité structurale					
		P6/mmm	P6 ₃ /mmc	Pmmn	Fm-3m
RMT	R	2,81	2,5	2,05	2,3
	B	1,6	1,6	1,3	1,3
R _{mt} *K _{max}	RB ₂	7			
Points K	RB ₂	56	57	60	56
Configuration électronique	R: cœur /valence	[Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁿ 0 ≤ n ≤ 14			
	B: cœur /valence	1s ² /2s ² 2p ¹			
Calcul des constantes élastiques					
RMT	R	2,75			
	B	1,6			
R _{mt} *K _{max}	RB ₂	8			
Points K	RB ₂	180			
Configuration électronique	R: cœur /valence	[Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁿ 0 ≤ n ≤ 14			
	B: cœur /valence	1s ² /2s ² 2p ¹			
Propriétés électroniques					
LDA					
		NM	FM	AFMI	AFMII
RMT	R	2,81	2,81	2,7	2,7
	B	1,6	1,6	1,55	1,55
R _{mt} *K _{max}	RB ₂	7			
Points K	RB ₂	180=16*16*11	180=16*16*11	176=20*20*6	480=18*15*10
Configuration électronique	R: cœur /valence	[Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁿ 0 ≤ n ≤ 14			
	B: cœur /valence	1s ² /2s ² 2p ¹			
LDA+U					
		NM	FM	AFMI	AFMII
RMT	R	2,81	2,81	2,8	2,7
	B	1,6	1,6	1,6	1,55
R _{mt} *K _{max}	RB ₂	7			
Points K	RB ₂	180=16*16*10	162=15*15*11	176=20*20*7	480=18*15*10
Configuration Electronique	R: cœur /valence	[Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁿ 0 ≤ n ≤ 14			
	B: cœur /valence	1s ² /2s ² 2p ¹			
LDA+U+SO					
		NM	FM	AFMI	AFMII
RMT	R	2,81	2,81	2,8	2,7
	B	1,6	1,6	1,6	1,55
R _{mt} *K _{max}	RB ₂	7			
Points K	RB ₂	180=16*16*10	162=15*15*11	176=20*20*7	480=18*15*10
Configuration Electronique	RE: cœur /valence	[Kr] 4d ¹⁰ / 5s ² 5p ⁶ 6s ² 5d ¹ 4f ⁿ 0 ≤ n ≤ 14			
	B: cœur /valence	1s ² /2s ² 2p ¹			

Une description détaillée des positions cristallographiques des différentes structures constituant les matériaux RB_2 est fournie dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2: Les positions cristallographiques des différentes phases de RB_2 .

RB_2 (R= Terres Rares)			
Cubique Fm-3m			
site atomique	X	Y	Z
R	0	0	0
B	0,25	0,25	0,25
Hexagonale P6/mmm			
site atomique	X	Y	Z
R	0	0	0
B	0,3333	0,6666	0,5
Hexagonale P6₃/mmc			
site atomique	X	Y	Z
R	0,3333	0,6666	0,25
B	0,6666	0,3333	$z \approx 0$
Orthorombique Pmmn			
site atomique	X	Y	Z
R	0,25	0,25	$z \approx 0$
B	$x \approx 0$	0,25	$z \approx 0,5$

Les structures choisies dans cette étude sont optimisées par le code Wien2k pour comparer leurs énergies et volumes d'équilibre et établir par la suite les tendances de stabilité.

III. 2. Stabilité structurale

Les paramètres structuraux des différentes structures atomiques pour tous les composés RB_2 sont illustrés dans le **Tableau III.3**. La variation de l'énergie en fonction de volume permet de déterminer par un traitement simple les propriétés à l'équilibre des structures considérées. Le tracé des courbes de l'énergie d'équilibre E_{eq} en fonction des éléments terre rare pour les différents composés RB_2 est illustré dans la **Figure III.1** (la structure cubique comme référence). Les calculs montrent une stabilité énergétique favorable à la structure Hexagonale-II (P6/mmm). On remarque que la structure hexagonale-II a les valeurs les plus élevées des modules de compressibilité. Donc nous pouvons prétendre que cette phase pourrait exhiber une dureté plus élevée que celles des autres phases.

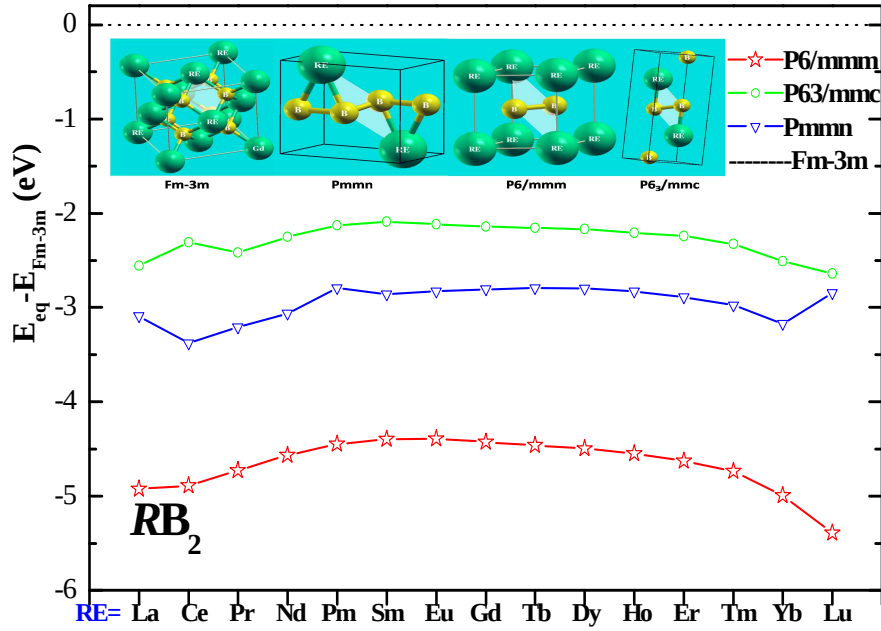


Figure III. 1 : La variation de l'énergie d'équilibre en fonction de l'élément de terre rare dans les composés RB_2 . La phase Cubique (Fm-3m) est prise comme référence.

Nos calculs sont effectués à la température $T=0$ K, l'énergie de Gibbs $G=E+pV-TS$ est égale à l'enthalpie libre $H=E + pV$ et on peut l'exprimer comme :

$$G(P) = E_0 + \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \left[\left(1 + \frac{B'}{B_0} P \right)^{(B' - 1)/B'} - 1 \right]$$

Les énergies de Gibbs en fonction de la pression pour toute la série considérée des terres rares sont calculées. A cause de la grande similarité des résultats obtenus pour tous ces composé, nous avons préféré de présenter seulement ceux du système GdB_2 dans la (**Figure III.2**) en considérant la structure la plus stable (Hex-II) comme référence. A des pressions données, la structure la plus stable est celle qui a la plus basse valeur d'enthalpie. On déduit les pressions de transition par l'égalité des enthalpies. Les calculs d'enthalpie indiquent également qu'il n'y a aucune transition de phase entre les structures choisis parce que leurs enthalpies divergent pour des pressions positives et aucun point d'intersection entre ces enthalpies pour des pressions négatives (Voir la **Figure III.2**).

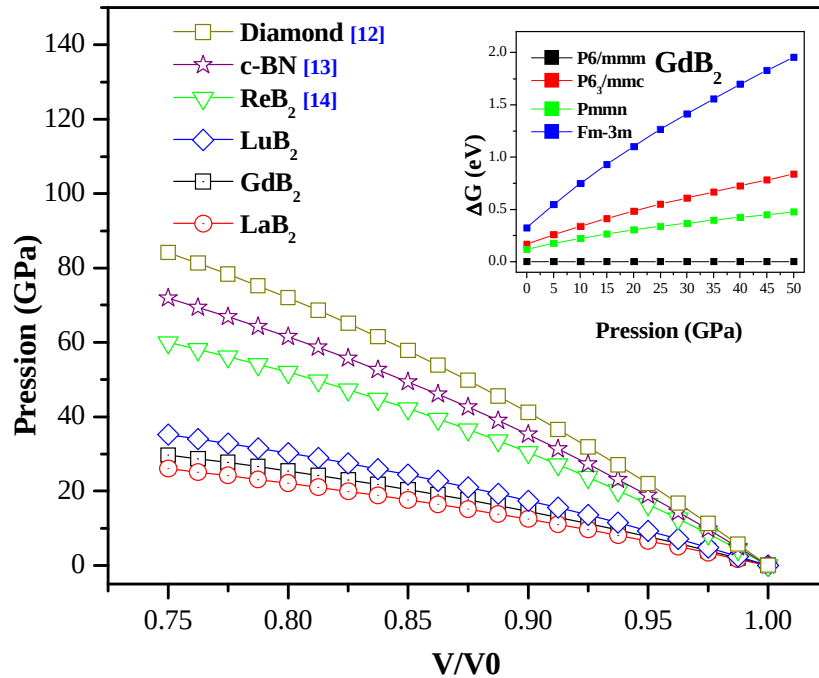


Figure III. 2 : Les Compressions de volume calculées en fonction de la pression pour les composés RB_2 ($R=La, Gd$ et Lu) comparées avec le diamant, c-BN et le ReB_2 .

III. 3. La stabilité magnétique

Tous les calculs sont effectués dans la structure la plus stable (Hex-II) pour décrire la structure électronique des différentes configurations magnétiques des ions de terres rares. Nous pouvons établir quatre configurations possibles représentées sur la (**Figure III.3**), incluant : (a) L'état de FM, (b) AFM-I, (c) AFM-II et (d) AFM-III. Nous déclarons que les matériaux LaB_2 , CeB_2 et LuB_2 sont trouvés non magnétiques. Nous avons optimisé les paramètres de maille pour chaque configuration magnétique pour établir une analyse détaillée sur la dépendance énergétique des systèmes magnétiques en utilisant les approches LSDA et LSDA+U. Dans le cas des calculs LSDA, la configuration AFM-I est appropriée à l'arrangement de spin des ions Nd, Pm, Sm, Eu, et Yb, tandis que la configuration AFM-II est favorisée pour l'élément Gd. A partir de la (**Figure III.3**), l'énergie totale indique que les composés RB_2 ($R=Pr, Tb, Dy, Ho, Er$, et Tm) sont ferromagnétiques. Nous avons étudié également l'effet du potentiel de Coulomb en utilisant l'approche LSDA+U. Les mêmes résultats ont été trouvés avec quelques corrections: le composé GdB_2 devient ferromagnétique et les matériaux RB_2 ($R=Sm$ et Pm) adopte la phase AFM-III au lieu de la phase AFM-I. La

stabilité de la phase magnétique des autres composés reste en grande partie inchangée. Nos résultats sont en accord avec les observations expérimentales. [5, 7, 8]

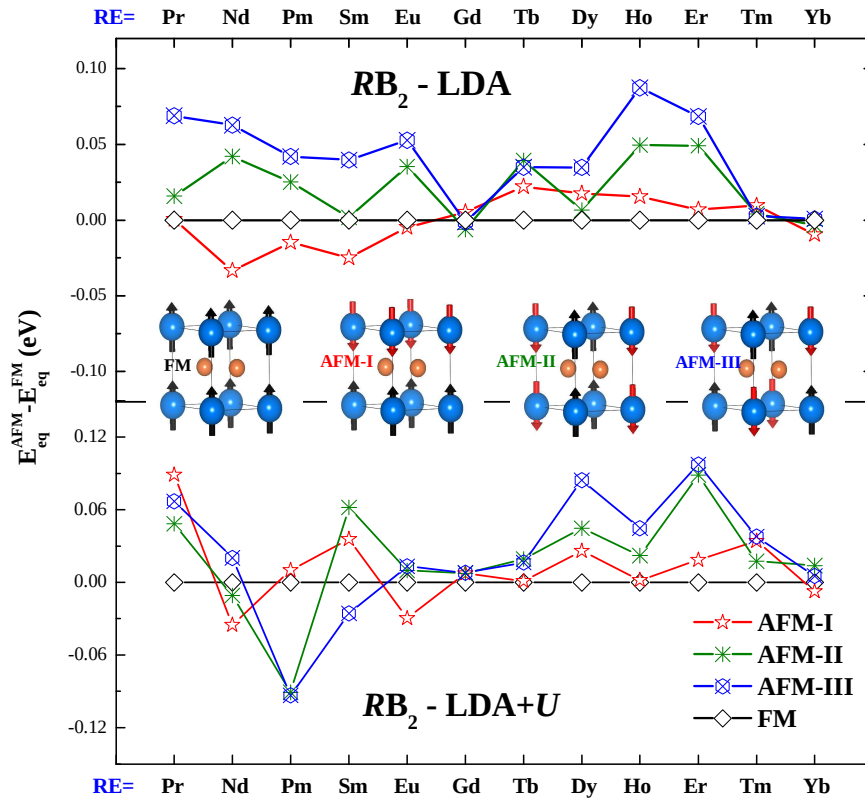


Figure III. 3 : Stabilité magnétique du RB_2 (R = élément de terre rare). L'état ferromagnétique est pris comme référence.

III. 4. Les constantes élastiques

Les constantes élastiques C_{ij} calculées par l'approximation LDA des composés de RB_2 (R = élément de terre rare) comparées avec d'autres calculs théoriques et expérimentales des systèmes TMB_2 (TM = métal de transition) sont données dans le (Tableau III.4). Les constantes élastiques de la phase hexagonale-II pour les di-borures à base de terre rare sont sous-estimées presque de 50% par rapport à celles déterminées dans le cas des di-borures à base des métaux de transition dans la même phase. Donc, les constantes élastiques qui sont liées à la dureté, sont importantes dans cette famille de matériaux. Ce résultat n'est pas une surprise puisque toutes les propriétés calculées sont associés avec le caractère de la liaison chimique fort des atomes de la deuxième ligne du tableau périodique, le bore dans notre cas. On peut confirmer que les constantes élastiques dans le (Tableau III.4) obéissent aux conditions de stabilité mécanique.

Tableau III.4 : Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), les divers modules de compressibilité (en GPa) et les duretés calculées par la LDA pour les composés RB_2 comparés avec d'autres résultats des di-borures à base des métaux de transition.

	E_{xc}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}^a	B_{Voigt}^b	B_{EOS}^c	G_{Voigt}^d	d_{B-B}	Dureté
LaB₂	LDA	206.09	97.37	100.91	297.76	156.33	54.36	145.38	143.93	100.79	1.879	15.246
CeB₂	LDA	286.86	113.94	108.75	400.80	231.83	86.46	169.68	166.74	152.90	1.820	18.771
	LSDA+U	281.32	86.57	116.78	371.51	217.09	97.38	174.93	159.60	147.25	1.836	17.428
PrB₂	LDA	249.77	91.64	81.75	349.09	194.70	79.06	150.99	154.11	133.26	1.785	19.540
	LSDA+U	295.73	105.97	111.68	381.24	186.73	94.88	181.26	162.06	136.56	1.824	18.666
NdB₂	LSDA	261.77	105.76	90.76	352.24	241.56	78.00	161.15	158.16	151.46	1.794	19.091
	LSDA+U	295.38	70.88	97.519	313.268	166.037	112.25	159.54	137.58	131.40	1.849	17.379
PmB₂	LSDA	256.84	104.04	81.47	306.80	208.46	76.40	150.49	151.21	135.56	1.814	18.356
	LSDA+U	317.77	43.02	92.45	269.41	159.16	137.37	151.20	145.33	136.27	1.845	17.357
SmB₂	LSDA	237.98	110.77	90.13	280.35	196.70	63.60	148.70	145.24	122.42	1.823	17.979
	LSDA+U	340.56	64.41	109.27	436.57	200.37	138.08	187.07	147.63	163.41	1.854	16.915
EuB₂	LSDA	237.98	110.77	90.13	280.35	196.70	63.60	148.70	145.24	122.42	1.846	17.979
	LSDA+U	211.35	103.50	79.13	249.18	129.52	53.93	132.82	131.03	89.935	1.841	17.400
GdB₂	LSDA	261.84	128.90	102.32	342.50	195.18	66.47	170.36	162.85	126.86	1.868	17.562
	LSDA+U	294.45	98.49	92.50	333.15	197.25	97.98	165.45	166.57	141.07	1.867	17.503
TbB₂	LSDA	299.25	96.93	110.92	354.25	219.25	101.16	176.70	171.38	150.20	1.838	19.102
	LSDA+U	243.56	44.07	122.83	370.47	212.46	99.74	159.67	170.87	142.79	1.852	18.771
DyB₂	LSDA	293.94	89.96	83.02	343.57	214.13	101.99	160.38	171.12	151.08	1.835	19.338
	LSDA+U	353.80	96.43	103.63	377.14	227.09	128.69	188.01	170.85	168.64	1.847	18.787
HoB₂	LSDA	324.33	99.73	46.31	447.68	198.10	112.3	164.56	165.06	161.97	1.835	19.372
	LSDA+U	337.79	121.08	90.29	383.44	208.32	108.36	184.70	169.88	155.49	1.861	18.496
ErB₂	LSDA	320.01	107.38	81.51	344.39	199.45	106.31	169.47	168.80	148.64	1.831	19.591
	LSDA+U	328.77	88.97	75.23	341.04	225.24	119.9	164.16	179.08	164.67	1.849	19.074
TmB₂	LSDA	322.02	111.76	83.10	314.54	193.65	105.13	168.29	168.38	143.86	1.831	19.683
	LSDA+U	376.47	84.56	30.21	312.21	247.17	145.95	150.57	149.14	189.40	1.820	19.561
YbB₂	LSDA	316.5	106.17	80.62	308.54	190.96	105.17	164.04	162.58	142.36	1.830	19.699
	LSDA+U	284.64	122.65	60.90	292.41	152.79	80.99	150.07	147.68	118.46	1.824	19.499
LuB₂	LDA	412.54	125.14	91.23	398.90	234.20	143.70	204.35	200.52	183.51	1.839	20.309
	GGA	441.5 ^[15]	140.8 ^[15]	75.6 ^[15]	362.4 ^[15]	176.4 ^[15]	200.3 ^[15]	180.7 ^[15]	166.9 ^[15]	179.7 ^[15]	1.872 ^[15]	17.33 ^[15]
TiB₂	----	786.0 ^[16]	127.0 ^[16]	87.0 ^[16]	583.0 ^[16]	271.0 ^[16]	329.5 ^[16]	299.0 ^[16]	292.0 ^[16]	297.9 ^[16]	1.748 ^[19]	31.6 ^[19]
WB₂	----	590.1 ^[17]	187.4 ^[17]	236.4 ^[17]	442.8 ^[17]	98.8 ^[17]	201.3 ^[17]	327.0 ^[17]	----	144.033 ^[17]	----	33.0 ^[20]
ReB₂	----	685.0 ^[17]	150.5 ^[17]	158.4 ^[17]	1088.3 ^[17]	282.3 ^[17]	267.3 ^[17]	377.2 ^[17]	356.0 ^[18]	299.113 ^[17]	1,822 ^[19]	35,8 ^[19]

$$^a C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$$

$$^b B_{Voigt} = 1/9(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13})$$

$$^c B_{EOS} : \text{calculated from equation of state (EOS) fitting}$$

$$^d G_{Voigt} = 1/15(2C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) + 1/5(2C_{44} + C_{66})$$

III. 5. La dureté et la compressibilité.

La dureté dans RB_2 est étudiée en utilisant l'approche développée par Šimůnek et al [21]. Dans le cas de deux atomes 1 et 2 formant une liaison forte s_{12} et une autre liaison des deux atomes 3 et 4, s_{34} dans une cellule d'unité de volume Ω , l'expression de la dureté possède la forme suivante :

$$H = (C/\Omega) (b_{12}s_{12}b_{34}s_{34})^{1/2} e^{-\sigma f_4} \quad (1).$$

$$f_4 = 1 - [4(e_1e_2e_3e_4)^{1/4}/(e_1 + e_2 + e_3 + e_4)]^2 \quad (2).$$

$$s_{ij} = \sqrt{(e_i e_j)/(n_i n_j d_{ij})}.$$

Ω : Volume de la maille.

Prenons l'exemple de l'élément terre rare Gd.

n_i : Nombre des liaisons (coordinance) de l'atome i ($n_{Gd1}=12$, $n_{Gd2}=9$, $n_{B1}=3$, $n_{B2}=3$).

d_{ij} : Distance interatomique entre l'atome i et j ($d_{Gd-B} = 2.65774$, $d_{B-B} = 1.78401$).

$e_i = Z_i/R_i$: Nombre des électrons de valence (Gd=10, B=3) ;

R_i : Rayon atomique (Gd=1.8, B=0.98).

b_{ij} : Nombre de liaisons entre l'atome i et j ($b_{Gd-B} = 12$, $b_{B-B} = 3$)

Nous employons les valeurs $C=1550$ et $\sigma=4$ dans ce travail. En utilisant l'équation (1), nous obtenons la dureté (H) des composés RB_2 dans sa structure Hexagonale-II à l'état fondamental listée dans le (Tableau III.4). Nos résultats indiquent que RB_2 sont des matériaux durs et sont loin d'être des matériaux super-durs ($H>40$ GPa). La dureté de ces cristaux peut être expliquée par leur structure cristalline dense, qui résulte de la densité d'électrons de valence élevée et les distances courtes des liaisons. Nos valeurs de la dureté calculée sont trouvés sous-estimées par rapport à celles déterminés dans le cas des di-borures à base des métaux de transition TMB_2 [16, 18, 19, 22]. Nos résultats sont purement prédictifs. A partir de la (Figure III. 2), nous constatons que RB_2 sont plus compressible que le diamant, le nitrure de bore cubique et le ReB_2 [23-26], qui possèdent une dureté élevée, cela indique que la dépendance de la dureté à l'incompressibilité n'est pas claire.

Pour mieux visualiser le comportement de la dureté et analyser l'évolution des différents termes de l'équation de Šimůnek afin d'expliquer la cause de cette tendance; nous avons retracé tous les paramètres tels que le volume, la distance interatomique s_{12} , le module de cisaillement c_{66} et la dureté dans la **(Figure III.4)**. On remarque que la dureté est proportionnelle au module de cisaillement, et aux paramètres C_{66} et S_{12} , tandis qu'elle est inversement proportionnelle au volume de l'équilibre et de la distance interatomique en utilisant les approches LDA et LDA+ U . La déformation suivant la direction x (le plan [AB]) a une influence sur la liaison B-B dans la structure-II hexagonale. C'est pour cette raison qu'il ya la même tendance entre c_{66} , d_{B-B} et la dureté. Il y a un effet stabilisant important dans le di-borure de terre rare provient de la forte liaison covalente B-B, qui est comparable à la liaison C-C en diamant. En renforçant les liens des couches B-R-B, cette liaison covalente forte B-B fournit également un effet de renforcement qui conduit à des excellentes propriétés mécaniques (matériaux durs) dans cette série.

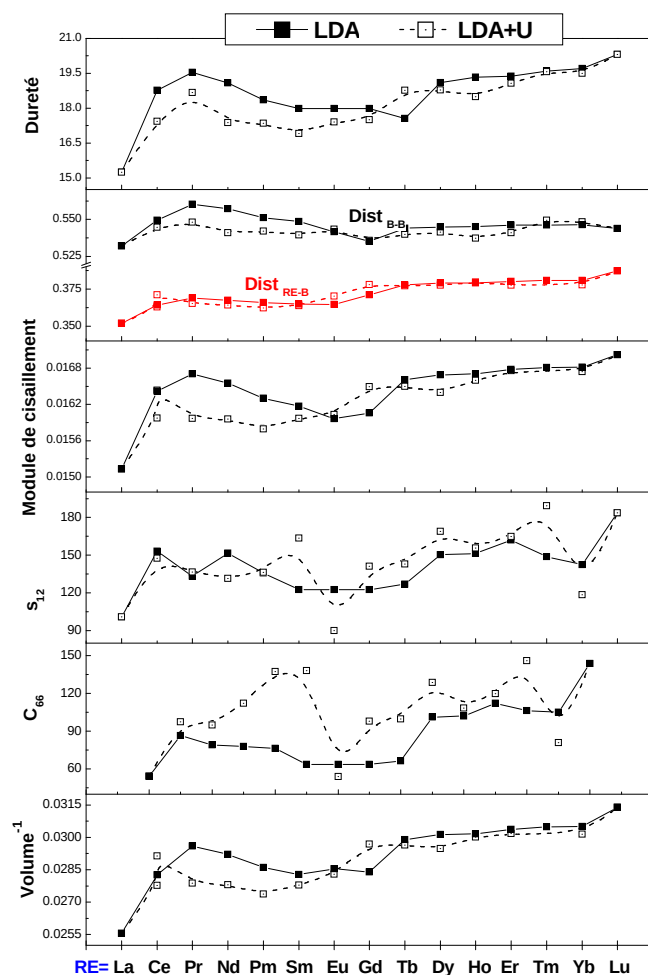


Figure III. 4 : La dureté, la distance interatomique, s_{12} , module de cisaillement, c_{66} , et le volume vs de l'élément des terres rares dans les composés de RB_2

Les paramètres de réseau, les modules de compressibilité, leurs premières dérivées obtenus par ces deux approximations, comparés avec d'autres résultats expérimentaux sont illustrés dans le **(Tableau III.5)**. A partir de ce tableau, on remarque que le volume déterminé par la LSDA+ U est plus élevé en comparant avec celui calculé par la LSDA pour les tous composés étudiés. Cette surestimation est causée par le potentiel U qui joue le rôle d'un potentiel répulsive. Pour faciliter la discussion, prenons, par exemple, le GdB_2 comme matériau prototype. Les volumes d'équilibre ($V_{\text{eq}} [\text{LSDA}] = 35,214 \text{ \AA}^3$ et $V_{\text{eq}} [\text{LSDA}+U] = 35,503 \text{ \AA}^3$) du composé GdB_2 sont 6% et 5,22%, respectivement, inférieure à sa valeur expérimentale ($V_{\text{exp}}: 37,459 \text{ \AA}^3$) ^[26] Donc, il est clair que la LSDA+ U présente des meilleurs résultats en comparant avec les données expérimentales. Pour le reste de la série des di-borures à base des terres rares, nos résultats sont purement prédictifs.

Tableau III.5. Les volumes, les paramètres de réseau a et c , les modules de compressibilité B , leurs premières dérivées et les paramètres d'Hubbard des composés RB_2 (R = Élément de terre rare) dans la structure Hexagonale, calculés par la LSDA et la LSDA+ U comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

		Etat	E_{xc}	V (Å ³)	a (Å)	c (Å)	B (GPa)	B'
LaB₂	Notre travail	NM	LDA	39.143	3.255	4.266	143.93	3.949
CeB₂	Notre travail	NM	LDA	35.388	3.152	4.113	166.74	4.854
		NM	LSDA+ U , $U=0,88$	36.011	3.180	4.112	159.60	4.765
PrB₂	Notre travail	FM	LSDA	33.781	3.092	4.080	154.11	3.653
		FM	LSDA+ U , $U=1,67$	34.323	3.160	3.969	162.06	4.198
NdB₂	Notre travail	AFM-I	LSDA	34.207	3.108	4.093	158.16	3.460
		AFM-I	LSDA+ U , $U=2,37$	35.863	3.202	4.039	137.58	3.302
PmB₂	Notre travail	AFM-I	LSDA	34.959	3.142	4.089	151.21	3.425
		AFM-III	LSDA+ U , $U=2,44$	35.972	3.195	4.069	145.33	4.262
SmB₂	Notre travail	AFM-I	LSDA	35.368	3.158	4.095	145.24	3.784
		AFM-III	LSDA+ U , $U=2,68$	36.538	3.211	4.092	147.63	3.910
	Exp ^[26]	----		38.156	3.310	4.019	----	----
EuB₂	Notre travail	AFM-I	LSDA	35.924	3.198	4.056	144.45	3.137
		AFM-I	LSDA+ U , $U=3,52$	35.973	3.188	4.087	131.03	4.099
GdB₂	Notre travail	AFM-II	LSDA	35.214	3.236	3.883	162.85	3.388
		FM	LSDA+ U , $U=3,58$	35.503	3.245	3.892	164.26	3.599
	Exp ^[26] ^[27] ^[28]			37.459	3.315	3.936	----	----
				37.384	3.310	3.940	----	----
				37.498	3.318	3.933	----	----
TbB₂	Notre travail	FM	LSDA	33.459	3.184	3.811	171.38	4.933
		FM	LSDA+ U , $U=3,76$	34.355	3.231	3.800	170.87	3.279
DyB₂	Notre travail	FM	LSDA	33.188	3.179	3.792	171.12	3.866
		FM	LSDA+ U , $U=3,91$	34.170	3.213	3.822	170.85	3.504
HoB₂	Notre travail	FM	LSDA	33.150	3.178	3.790	165.06	4.058
		FM	LSDA+ U , $U=4,12$	33.559	3.212	3.756	169.88	4.988
	Exp ^[26] ^[27] ^[28] ^[29]			35.486	3.279	3.811	----	----
				33.157	3.170	3.810	----	----
				35.529	3.281	3.811	----	----
				35.384	3.273	3.814	----	----
ErB₂	Notre travail	FM	LSDA	32.925	3.171	3.781	168.80	3.426
		FM	LSDA+ U , $U=4,19$	33.315	3.202	3.752	179.08	3.267
	Exp ^[44]	FM		35.312	3.280	3.790	----	----
TmB₂	Notre travail	FM	LSDA	32.803	3.171	3.767	168.38	3.147
		FM	LSDA+ U , $U=4,31$	33.147	3.153	3.850	149.14	4.270
	Exp ^[35] ^[28] ^[29] ^[22] ^[30] ^[31]			34.426	3.258	3.745	----	----
				34.202	3.250	3.739	----	----
				34.581	3.261	3.755	----	----
				34.550	3.260	3.754	----	----
				34.120	3.250	3.730	----	----
				34.432	3.257	3.747	----	----
YbB₂	Notre travail	AFM-I	LSDA	32.791	3.170	3.768	162.58	3.843
		AFM-I	LSDA+ U , $U=4,32$	33.169	3.159	3.838	147.68	3.910
	Exp ^[32]	AFM		34.292	3.256	3.735	----	----
LuB₂	Notre travail	NM	LDA	31.911	3.181	3.641	200.52	3.768
		NM	LDA (<i>open-shell</i>)	31.858	3.183	3.630	200.89	3.789
	Exp ^[33]	NM		33.763	3.244	3.704		
	Théorie ^[34]	NM	GGA	33.842	3.242	3.717	166.90	3.411

Bibliographies

- [1] T. Mori, in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. Bunzli, and V. Pecharsky (North-Holland, Amsterdam, 2008), Vol. **38**, p. 105.
- [2] B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. W. Hull, and J. P. Maita, Science **159**, 530 (1968).
- [3] J. Etourneau, J. Less-Common Met. **110**, 267 (1985).
- [4] D. Gignoux and D. Schmitt, in Handbook of Magnetic Materials, edited by K. H. J. Buschow (North-Holland, Amsterdam, 1997), Vol. **10**, p. 239.
- [5] K. H. J. Buschow, Boron and Refractory Borides (Springer, Berlin, Heidelberg, 1977), p. 494.
- [6] A. V. Matovnikov, V. S. Urbanovich, T. A. Chukina, A. A. Sidorov, and V. V. Novikov Inorg. Mater. **45**, 366 (2009).
- [7] M. A. Avila, S. L. Budko, C. Petrovic, R. A. Ribeiro, P. C. Canfield, A. V. Tsvyashchenko, and L. N. Fomicheva, J. Alloys Compds. **358**, 56 (2003).
- [8] T. Mori, T. Takimoto, A. Leithe-Jasper, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, G. Auffermann, H. Rosner, and Yu. Grin, Phys. Rev. B **79**, 104418 (2009).
- [9] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [10] V. I. Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **43**, 7570 (1991).
- [11] G. K. H. Madsen, P. Novak, Europhys. Lett. **69**, 777 (2005).
- [12] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B **51**, 17431 (1995).
- [13] F. Jona and P. M. Marcus, Phys. Rev. B **66**, 094104 (2002).
- [14] K. B. Panda and K. S. R. Chandran, Comput. Mater. Sci. **35**, 134 (2006).
- [15] E. Deligoza, H. Ozisika, K. Colakoglu, G. Surucub, Y. O. Ciftci, J. Alloys Comp. **509**, 1711 (2011).
- [16] C. A. Perotoni, A. S. Pereira and J. A. H. Jornada, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 7205 (2000).
- [17] X. Hao, Y. Xu, Z. Wu, D. Zhou, X. Liu, X. Cao and J. Meng, Phys. Rev. B **74**, 224112 (2006).
- [18] Y. C. Liang and B. Zhang, Phys. Rev. B **76**, 132101 (2007).
- [19] A. Šimůnek, Phys. Rev. B **75**, 172108 (2007).
- [20] P. Lazar, X-Q. Chen, and R. Podloucky, Phys. Rev. B **80**, 012103 (2009).
- [21] A. Šimůnek and J. Vackar, Phys. Rev. Lett. **96**, 085501 (2006).

- [16] C. A. Perotoni, A. S. Pereira and J. A. H. Jornada, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 7205 (2000).
- [19] A. Šimůnek, *Phys. Rev. B* **75**, 172108 (2007).
- [22] X. Liu, X. Cao, and J. Meng, *Phys. Rev. B* **74**, 224112 (2006).
- [18] Y. C. Liang and B. Zhang, *Phys. Rev. B* **76**, 132101 (2007).
- [23] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, *Mater. Sci. Eng. B*, **10**, 149 (1991).
- [24] B. P. Singh, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 85 (1986).
- [25] R. W. Cumberland, M. B. Weinberger, J. J. Gilman, S. M. Clark, S. H. Tolbert, and R. B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7264 (2005).
- [26] J. F. Cannon, D. M Cannon, and H. T. Hall, *Journal Less-Common Met.* **56**, 83 (1977).
- [27] B. Post, in *Proceedings of the 3rd Conference On Rare Earth Research*, edited by K. S. Vorres (Gordon and Breach, New York, 1964).
- [28] K. E. Spear, *J. Less-Common Met.* **47**, 195 (1976).
- [29] J. Bauer and J. Debuigne, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **277**, 851 (1973).
- [30] R. N. Castellano, *Mater. Res. Bull.* **7**, 261 (1972).
- [31] P. Rogl and H. Klesnar, *J. Solid State Chem.* **98**, 99 (1992).
- [32] M. A. Avila, S. L. Bud'ko, C. Petrovic, R. A. Ribeiro, P. C. Canfield, A. V. Tsvyashchenko, and L. N. Fomicheva, *J. Alloys Compds.* **358**, 56 (2003).
- [33] T. Mori, T. Takimoto, A. Leithe-Jasper, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, G. Auffermann, H. Rosner, and Yu. Grin, *Phys. Rev. B* **79**, 104418 (2009).
- [34] E. Deligoza, H. Ozisika, K. Colakoglu, G. Surucub, and Y. O. Ciftci, *J. Alloys Comp.* **509**, 1711 (2011).

Structure électronique et les propriétés magnétiques des di-borure de terres rares

IV. Structure électronique et les propriétés magnétiques des di-borure de terres rares

IV. 1. Introduction

La structure électronique et les propriétés magnétiques des di-borures RB_2 sont étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approche DFT+ U . L'effet du couplage spin-orbite est également étudié et il se présente comme une condition nécessaire pour la description précise du moment magnétique. Dans cette deuxième partie, nous étudions la structure de bandes et la densité d'états (DOS). Ces résultats prouvent que le potentiel de Coulomb et l'interaction spin-orbite sont des facteurs clés pour comprendre les propriétés magnétiques de cette série de matériaux. En outre, nous expliquons aussi le comportement de la liaison chimique des composés RB_2 à travers une analyse attentive de la DOS et de la densité de charge.

IV. 2. Les propriétés électroniques

Avec les constantes de réseaux optimisés, nous effectuons des calculs de la structure électronique. Nous montrons seulement les résultats obtenus par la LSDA+ U parce qu'ils sont très semblables à ceux obtenus par la GGA+ U . Les structures de bandes et les densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) des di-borures sont affichés dans la **(Figure IV.1)**. Elles sont très similaires avec seulement un petit changement provoqué par la variation de l'élément de terre rare dans ces composés. Pour cette raison, nous avons présenté uniquement les structures de bande des composés CeB_2 (NM), PrB_2 (FM), NdB_2 (AFM-I) et PmB_2 (AFM-III) afin d'examiner tous les cas possibles de magnétisation dans ce travail.

Nous avons calculé les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles du composé non magnétique CeB_2 par l'approche LSDA+ U . La structure de bande présentée dans la **(Figure IV.1a)** montre quelques bandes qui croisent le niveau de Fermi avec un caractère mixte. Ce croisement a un caractère $4f$ mais se modifie progressivement à $5d$. Il passe au dessous de la bande $B-2(p_{x,y}+p_z)$, avec une petite contribution des états $4f$. Ces hybridations significatives sont cohérentes avec le caractère du moment angulaire de la charge à l'intérieur de la sphère Ce.

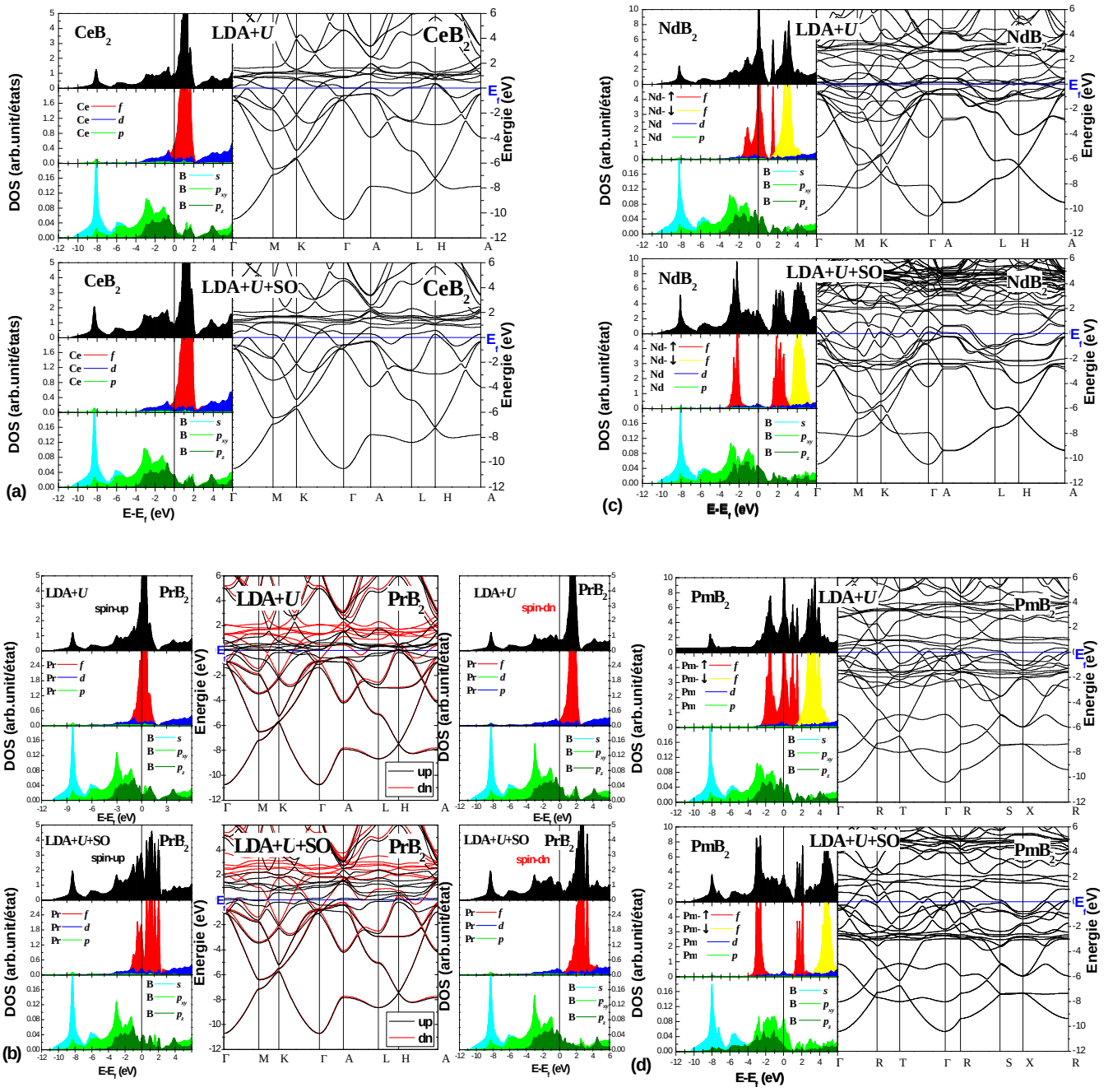


Figure IV.1 Structure électronique de (a) NM-CeB₂, (b) FM-PrB₂, (c) AFM-I-NdB₂, et (d) AFM-III-PmB₂.

Les structures de bandes et les densités d'états dans le cas des matériaux ferromagnétiques RB_2 ($R=Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$, et Tm) présentent une ressemblance topologique avec quelques différences dans les détails. Pour cette raison, nous avons tracé seulement les résultats de PrB_2 , qui sera considéré comme un matériau prototype pour cette gamme de composés. Ici, nous montrons la structure de bande complète et les densités d'états totales et partielles de PrB_2 avec la LSDA+ U dans la **(Figure IV.1b)** pour les spins majoritaires et minoritaires. Les bandes $4f$ sont très plates et sont situées au niveau de Fermi (0 eV) pour les spins majoritaires et au (+1.8 eV) pour les spins minoritaires. Les bandes des énergies basses avec $E < 6,7$ eV sont formés principalement des états-s du bore et de praséodyme. Avec l'augmentation de l'énergie ($7,6 \text{ eV} < E < E_F$), la contribution des états B-2s se réduit et la contribution de la B-2p et Pr-(5d, 4f) augmente, indiquant un bon comportement métallique dans le composé PrB_2 avec une forte liaison covalente Pr-B. Cette métallicité pourrait rendre les matériaux RB_2 des bons candidats comme des conducteurs durs. L'étude de la stabilité magnétique de ces systèmes classe certains matériaux à l'état AFM avec des configurations différentes: AFM-I pour Nd, Eu et Yb et AFM-III pour Pm et Sm. La **(Figure IV.1c-d)** montrent les structures de bandes et les densités d'états de NdB_2 et PmB_2 , respectivement dans la configuration AFM pour seulement le cas de spin up car ils sont identiques au spin down, calculées par l'approximation LSDA+ U . La distribution des électrons reste la même que dans le cas FM, le changement réside principalement au voisinage du niveau de Fermi (E_F) qui est largement dominé par les bandes $4f$ -Nd. Sous l'effet de l'approximation LSDA+ U , les bandes $4f$ -Nd sont divisés en quatre pics situés à (1,3, 0.0, 1.5, et 3.0 eV) pour NdB_2 (AFM-I) et en plusieurs pics situés entre 3,0 et 5,0 eV pour le PmB_2 (AFM-III) par certaines combinaisons de champ cristallin et l'anisotropie de l'interaction U . Les densités d'états (DOS) de R-d et B-2p sont énergétiquement dégénérées à partir de 3,7 eV de la bande de valence jusqu'au niveau de Fermi, indiquant la liaison covalente entre R et les atomes B dans tous ces composés. A partir des courbes du DOS illustrées dans la **(Figure IV.1)**, nous remarquons que ces composés sont très similaires.

IV. 3. L'effet du Couplage spin-orbite (SOC) et les moments magnétiques.

Nous avons également calculé la structure de bande relativiste [DFT+ U +SO] pour examiner l'effet de la SOC, qui est représenté dans la même Figure. Il est clair que les bandes $4f$ pour tous les composés sont divisées en de nombreux niveaux énergétiques pour les deux directions de spin et un éclatement important des bandes aura lieu près de niveau de Fermi et dans le bas des structures de bandes. L'orbitale $4f$ est un système local fortement corrélé: les spins individuels sont fortement couplés et alignés pour former le spin total S , les occupations des orbitales sont corrélées pour donner le nombre L , et la troisième règle de Hund (SOC) donne l'état fondamental J . Les moments magnétiques calculés pour les composés RB_2 en utilisant les approximations LSDA+ U et GGA+ U sont résumés dans le (**Tableau IV.1**). La partie importante de ces moments magnétiques est fortement localisée dans les sites de terres rares, avec une contribution négligeable de l'atome de bore (B) et la région interstitielle. Nous remarquons que les deux approximations donnent à peu près les mêmes résultats du moment magnétique. Les moments magnétiques de spin sont presque entiers, définis par le nombre d'états $4f$ remplis. Le moment magnétique orbital est comparable à celui du moment de spin. La troisième règle de Hund, selon laquelle le moment orbital et le moment de spin sont opposés l'un de l'autre dans la première moitié de la série, mais sont parallèles les uns aux autres dans la seconde moitié, se trouve également être obéie (voir **Figure IV.2**). Ici, nous nous concentrons sur les moments magnétiques par atome et nous montrons que le moment orbital joue un rôle important. Les moments magnétiques observés indiquent la présence d'une composante orbitale dans nos systèmes. En fait, les règles de Hund nécessitent à la fois le moment de spin S et le moment cinétique orbital L à être maximisés pour les orbitales atomiques $4f$, tant qu'ils respectent le principe de l'exclusion. Il est apparu, cependant, que les moments magnétiques de ces composés sont en bon accord par rapport aux valeurs expérimentales.

Tableau IV.1 : Les contributions des moments magnétiques μ_B (en magnéton de Bohr) des sites atomiques et la région interstitielle calculée pour tous les états de la phase hexagonale de RB_2 .

RB_2		Etat. Mag.	E_{xc}	M_{spin} (R)	M_{spin} (B)	M_{spin} (Int)	M_{spin} (Tot)	$M_{orbital}$ (R)	M (TOT)
PrB₂	Notre travail	FM	LDA+U	1.535	-0.0056	0.083	1.607	----	1.607
			LDA+U+SO	1.633	-0.015	0.059	1.661	-2.735	-1.074
NdB₂	Notre travail	AFM-I	LDA+U	Nd _I : 3.081 / Nd _I : -3.078	0	0	0.002	----	0.002
			LDA+U+SO	Nd _I : 3.069 / Nd _I : -3.070	0	0	0	Nd _I : -5.063 / Nd _I : 5.059	0.004
PmB₂	Notre travail	AFM-III	LDA+U	Pm _I : 4.172 / Pm _I : -4.174	0	-0.002	-0.005	----	0
			LDA+U+SO	Pm _I : 4.152 / Pm _I : -4.152	0	0	0	Pm _I : -4.286 / Pm _I : 4.284	-0.002
SmB₂	Notre travail	AFM-III	LDA+U	Sm _I : 5.358 / Sm _I : -5.357	0	0	0.001	----	0.001
			LDA+U+SO	Sm _I : 5.338 / Sm _I : -5.339	0	0	-0.001	Sm _I : -2.774 / Sm _I : 2.780	0
EuB₂	Notre travail	AFM-I	LDA+U	Eu _I : 6.764 / Eu _I : -6.764	0	0	0	----	0
			LDA+U+SO	Eu _I : 6.737 / Eu _I : -6.737	0	0	0	Eu _I : -0.310 / Eu _I : 0.310	0
GdB₂	Notre travail	FM	LDA+U	7.161	0	0.191	7.352	----	7.352
			LDA+U+SO	7.148	0.002	0.199	7.351	0.006	7.357
TbB₂	Notre travail	FM	LDA+U	6.23	0.004	0.138	6.375	----	6.375
			LDA+U+SO	6.16	0	0.126	6.287	2.234	8.521
	Exp [1]				9,96 ^a				
DyB₂	Notre travail	FM	LDA+U	5.045	0.015	0.092	5.166	----	5.166
			LDA+U+SO	5.098	0.004	0.116	5.223	4.824	10.047
	Exp [1]				10,7 ^a				
HoB₂	Notre travail	FM	LDA+U	3.799	0.015	0.044	3.873	----	3.873
			LDA+U+SO	4.034	-0.002	0.06	4.091	5.849	9.94
	Exp [1]				10,2 ^a				
ErB₂	Notre travail	FM	LDA+U	2.836	-0.004	-0.009	2.82	----	2.82
			LDA+U+SO	2.978	-0.001	0.026	3.002	5.799	8.801
	Exp [1]				9,47 ^a				
TmB₂	Notre travail	FM	LDA+U	1.802	0.001	-0.012	1.792	----	1.792
			LDA+U+SO	1.669	0.006	0.009	1.689	3.866	5.555
	Exp [2]			----	----	----	----	----	7.49
YbB₂	Notre travail	AFM-I	LDA+U	Yb _I : 0.003/ Yb _I : -0.003	0	0	0	----	0
			LDA+U+SO	Yb _I : 0.315/ Yb _I : -0.315	0	0	0	Yb _I : 0.912/ Yb _I : -0.944	0
	Exp [3]				4,3 ^a				

^a Moment magnétique effectif

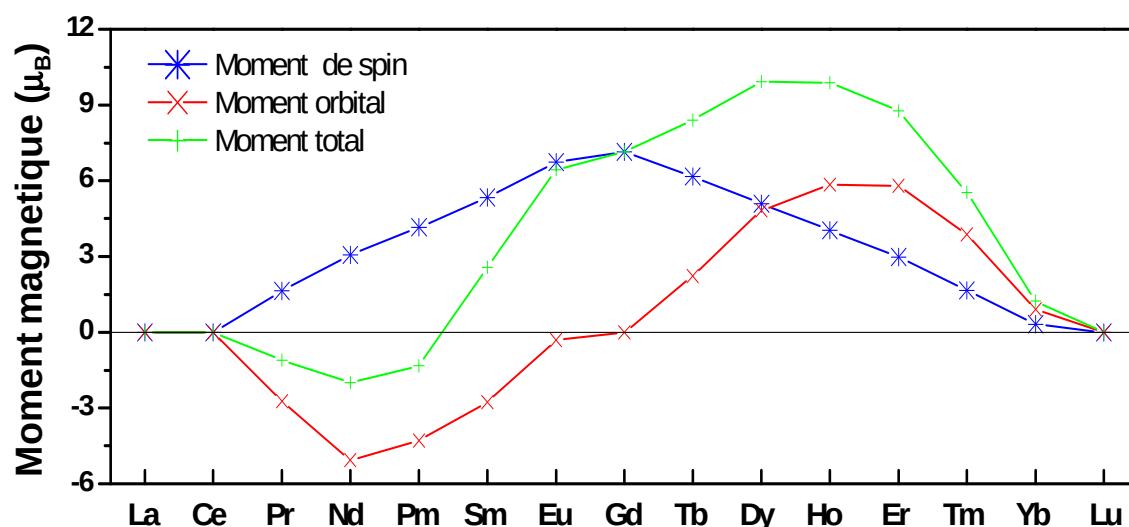


Figure IV.2: Moment magnétique de RB_2 : le moment de spin est indiqué par * (bleu), le moment orbital par x (rouge), et le moment total par + (vert).

IV. 4. La dureté et la liaison chimique

La densité de charge de liaison est une réponse de la distribution des électrons. La densité de charge des électrons de valence est représentée dans la **(Figure IV.4a)** pour les composés RB_2 ($R = \text{Ce, Pm, Gd et Ho}$), TiB_2 et ReB_2 . Cette figure montre que ces composés ont un mélange de liaisons, c.-à-d des liaisons ioniques, métalliques, et covalentes. Nous avons constaté une densité de charge répartie entre les atomes de R indiquant qu'il y a une liaison métallique dans les systèmes RB_2 . Deux atomes de bore forment une liaison covalente très forte (étiquette "1") d'où une forte interaction entre ces atomes dans RB_2 . L'observation d'une forte liaison covalente entre les atomes de bore est cohérente avec des études expérimentales dans le sens où des mesures du coefficient de dilatation thermique des di-borures TMB_2 ^[4] montrent que le coefficient de dilatation thermique dans la direction c diminue avec l'augmentation du rayon de l'atome de métal et que, dans la direction a se change légèrement avec la taille du rayon du métal. Ensuite, la formation des liaisons covalentes directionnelles augmente la dureté (H) dans ces systèmes. Nous pouvons voir quelques électrons entre les atomes métalliques et les atomes de bore (étiquette "2" et "3"); ceci

est un indicateur d'une liaison directionnelle qui existe entre eux, montrant la liaison covalente dans RB_2 . Il convient de noter qu'il existe une interaction covalente entre R et B dans RB_2 , cette dernière n'est pas aussi forte que celle entre les atomes de bore dans RB_2 . La présente observation de faible interaction covalente entre R - B par rapport à celle entre B - B est incompatible avec la conclusion tirée à partir de la mesure du coefficient de dilatation thermique. Nous notons que l'interaction covalente entre les éléments des terres rares augmente systématiquement avec l'augmentation du remplissage des bandes f . La dernière liaison entre deux atomes de bore (étiquette "4"), avec une grande longueur, contribue légèrement à la liaison totale. Les liaisons B - B et B - R , ensemble, forment un réseau tridimensionnel lié de façon covalente. A partir de la (**Figure IV.3a**), nous observons que la liaison B - B (étiquette "1") diminue le long de la série allant de LaB_2 ($d_{B-B}=1.879$ avec $H = 17,428$) ^[5] au LuB_2 ($d_{B-B} = 1.839$ avec $H = 20,309$) ^[5] et elle est comparable à celle de TiB_2 ($d_{B-B} = 1,748$ avec $H=31.6$) ^[6]. La différence entre les valeurs de la dureté prédites et celles de l'expérience peut être due à la mauvaise description du modèle de Šimůnek car il est basé sur les propriétés d'équilibre. Cependant, la détermination de la dureté implique une déformation plastique qui se produit loin de l'équilibre.

Nous constatons que tous les di-borures des terres rares présentent des caractéristiques similaires dans la distribution électronique de charge. Cette similarité peut être attribuée essentiellement à l'environnement local de la structure hexagonale. La grande différence de l'électronégativité entre les atomes B et R apparaît dans la différence de transfert de charge. Ce transfert de charge entre les cations et les anions augmente lorsque la différence des valeurs d'électronégativité augmente.

Donc, nous concluons qu'il ya une liaison ionique entre R et B (voir la **Figure IV.3b**). Nous remarquons que la répartition de la charge et les types de liaison dans les composés RB_2 sont en accord avec les observations expérimentales et théoriques dans les di-borures des métaux de transition ^[7-14] avec un changement léger dans la force de la liaison à l'intérieur de la couche du bore dû à l'introduction des atomes des terres rares.

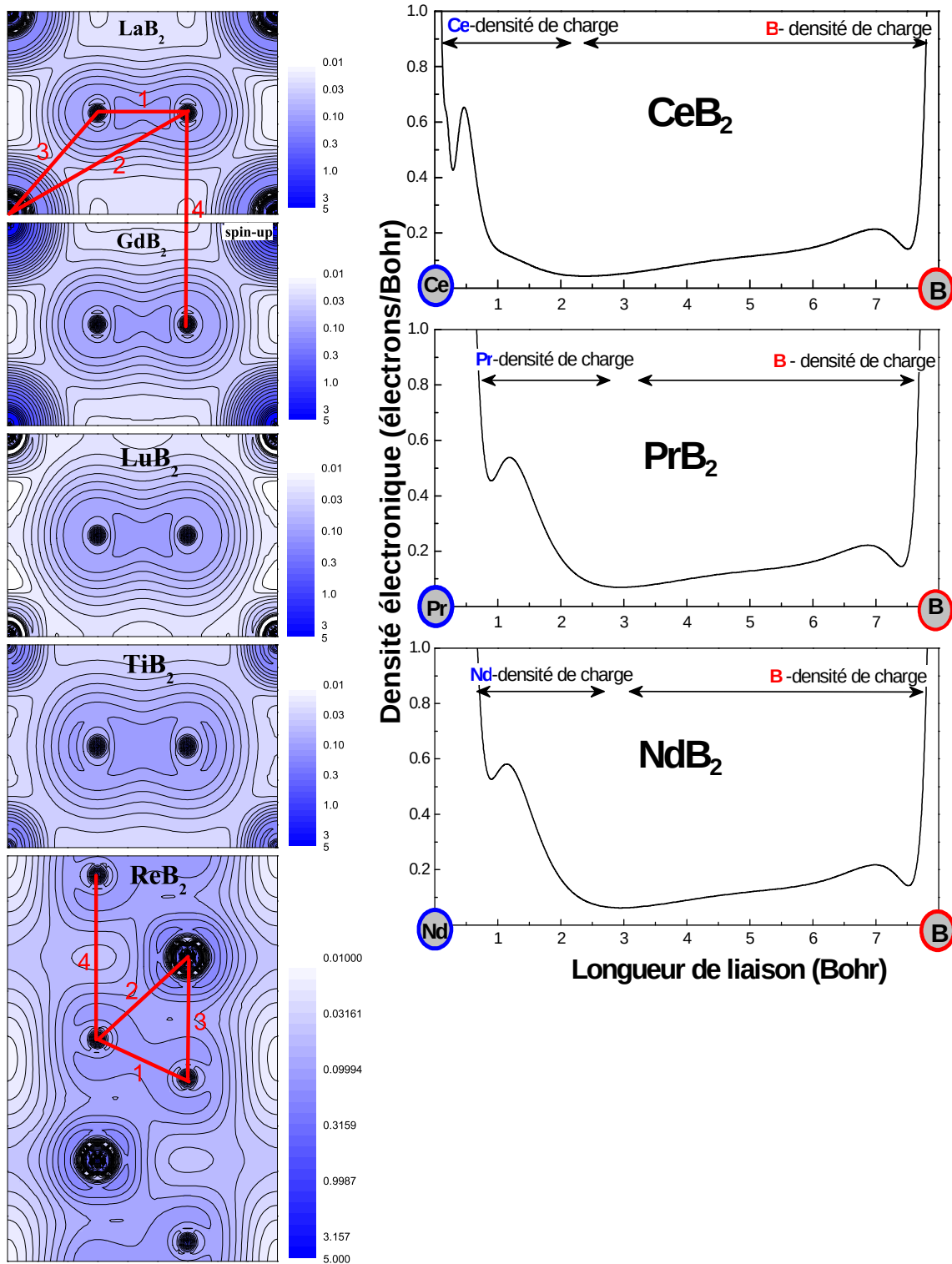


Figure IV.3: (a) Densité de charge des électrons de valence de RB_2 ($\text{R}=\text{La}$, Gd , and Lu), TiB_2 et ReB_2 dans le plan (110). (b) Les profils des densités de charge de valence calculés le long des directions de liaison pour les composés NM- CeB_2 , FM- PrB_2 , et AFM- NdB_2

Bibliographies.

- [1] K. H. J. Buschow, in: *Boron and Refractory Borides*, edited by V. I. Matkovich, P. Hagemuller, G. V. Samsonov, and T. Lundstrøm (Springer, Berlin, 1977), pp. 494–515.
- [2] T. Mori, T. Takimoto, A. Leithe-Jasper, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, G. Auffermann, H. Rosner, and Yu. Grin, *Phys. Rev. B* **79**, 104418 (2009).
- [3] M. A. Avila, S. L. Bud'ko, C. Petrovic, R. A. Ribeiro, P. C. Canfield, A. V. Tsvyashchenko, and L. N. Fomicheva, *J. Alloys Compd.* **358**, 56 (2003).
- [4] B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. W. Hull, and J. P. Maita, *Science* **159**, 530 (1968).
- [5] F. Zazoua, S. Kacimi, M. Djermouni, and A. Zaoui, *J. Appl. Phys.* **110**, 014908 (2011).
- [6] D. Gignoux and D. Schmitt, in: *Handbook of Magnetic Materials*, 10, edited by K. H. J. Buschow, North-Holland, Amsterdam, p. 239. (1997).
- [7] X. -Q. Chen, C. L. Fu, M. Krcmar, and G. S. Painter, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 196403 (2008).
- [8] W. Zhou, H. Wu, and T. Yildirim, *Phys. Rev. B* **76**, 184113 (2007).
- [9] C. A. Perottoni, A. S. Pereira, and J. A. H. Jornada, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 7205 (2000).
- [10] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, and R. Asokamani, *Phys. Rev. B* **63**, 045115 (2001).
- [11] X. Hao, Y. Xu, Z. Wu, D. Zhou, X. Liu, X. Cao, and J. Meng, *Phys. Rev. B* **74**, 224112 (2006).
- [12] R. F. Zhang and S. Veprék, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 201914 (2007).
- [13] X. Zhang, X. Luo, J. Li, P. Hu, and J. Han, *Scr. Mater.* **62**, 625 (2010).
- [14] R. F. Zhang, D. Legut, R. Niewa, A. S. Argon, and S. Veprék, *Phys. Rev. B* **82**, 104104 (2010).

Propriétés physiques de l'alliage ternaire $\text{Tm}_{1-x}\text{Ti}_x\text{B}_2$

V. Propriétés physiques de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$

V. 1. Introduction

Dans la première partie de ce chapitre nous nous intéresserons aux propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques des composés TiB_2 et TmB_2 , qui seront étudiées à l'aide du code Wien2k. Toutes ces propriétés seront également comparées et discutées. La deuxième partie de ce chapitre sera consacré à l'étude de leur alliage ternaire correspondant $Tm_{1-x}Ti_xB_2$. A l'aide de l'approximation du cristal virtuel, nous allons proposer plusieurs modèles structuraux en combinant les concentrations possibles du titane. La structure électronique et les propriétés physiques obtenues seront comparés avec ceux des composés parents TiB_2 et TmB_2 constituants cet alliage.

V. 2. Résultats de l'optimisation géométrique des binaires TiB_2 et TmB_2

V. 2. 1. Détermination structurale et les propriétés mécaniques

Il est important de rappeler que l'optimisation géométrique est faite dans le cadre de la méthode L/APW+lo en traitant les effets d'échange-corrélation dans la LDA et LDA+U. Les valeurs des paramètres de maille, des modules de compressibilité, des constantes élastiques et de la dureté sont regroupés dans le (Tableau V.1).

Tableau V.1: Les paramètres de maille, a et (en Å), les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), les divers modules de compressibilité (en GPa) et la dureté calculés par la LDA+U pour les composés TiB_2 et TmB_2 comparés au données expérimentales.

		a	C	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}^a	B_{EOS}^b	B_{Voigt}^c	G_{Voigt}^d	Dureté
TiB_2	LDA ^e	3.000	3.163	633.38	75.18	90.48	429.19	240.81	279.1	285.07	245.36	248.13	35.03
	Exp. ^f	3.03 ^g	3.23 ^g	660	48	93	432	260	306	---	243	262	33.7 ^h
TmB_2	LDA+U ^e	3.153	3.850	376.47	84.56	30.21	312.21	247.17	145.95	149.14	150.57	189.40	19.56
	Exp. ⁱ	3.260	3.754	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

$$^a C_{66} = C_{11} - C_{12}/2$$

^b B_{EOS} : Calculé à partir de l'équation d'état de Murnaghan (EOS).

$$^c B_{Voigt} = 1/9 (C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13})$$

$$^d G_{Voigt} = 1/15 (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13}) + 1/5 (2C_{44} + C_{66})$$

^e Notre calcul

^f Réf. [1]

^g Réf. [2]

^h Réf. [3]

ⁱ Réf. [4]

Après la convergence des calculs, la variation de l'énergie de la maille en fonction d'une contrainte imposée (ici c'est la variation du volume) permet de déterminer par un traitement simple les propriétés à l'équilibre des deux systèmes considérés. D'après le **(Tableau V.1)**, on remarque que le volume d'équilibre du composé TiB_2 est légèrement petit que sa valeur expérimentale. Ceci est dû à l'approximation LDA connue à sous-évaluer les paramètres et les distances interatomiques dans la maille. Cette remarque est conservée dans le cas du composé TmB_2 bien que le volume calculé est de même ordre sous l'effet du potentiel d'Hubbard que la valeur expérimentale. Il est possible de déterminer le module de compressibilité B_0 par lissage quadratique des courbes $E(V)$ avec une équation d'état de Murnaghan. Les valeurs obtenues de B_0 montrent que le composé TiB_2 ($B_{EOS} = 285.07$ GPa) est plus compressible que le composé TmB_2 ($B_{EOS} = 174$ GPa). A partir des calculs, il est possible d'obtenir d'autres quantités comme les constantes élastiques et la dureté macroscopique. Nous utilisons l'équation de Šimůnek motionnée dans le chapitre précédant pour calculer la dureté.

Pour un cristal hexagonal, les cinq constantes élastiques indépendantes C_{ij} (C_{11} , C_{12} , C_{44} , C_{33} , et C_{13}) devraient satisfaire les inégalités suivantes:

$$C_{11} > 0, (C_{11}-C_{12}) > 0, C_{44}>0, \text{ and } (C_{11}+C_{12}) C_{33}-2C_{12}^2 > 0$$

Les constantes élastiques présentées dans le **(Tableau V.1)** obéissent à ces conditions de stabilité, ce qui indique que la structure des matériaux est stable. Les constantes élastiques C_{11} ou C_{33} mesurent la résistance de la direction a ou c à la compression linéaire, respectivement.

Le C_{11} calculé pour les deux composés est plus élevé que le C_{33} , donc, l'axe c est plus compressible que l'axe a . Le C_{44} calculé du composé TiB_2 est supérieure à celui du composé TmB_2 . La grande constante élastique C_{44} signifie une forte capacité de résister à la déformation de cisaillement monoclinique en plan (100). La constante élastique C_{44} est également un paramètre très important qui contrôle indirectement la dureté de la matière.

Il est reconnu que les modules de compressibilité ou de cisaillement peuvent mesurer la dureté d'un matériau d'une manière indirecte. Les matériaux avec des modules de compressibilité ou de cisaillement élevés sont susceptibles à être des matériaux durs. Nos résultats montrent qu'en utilisant les deux approches LSDA et LSDA+ U , les valeurs du module de compressibilité, de cisaillement et de la dureté du composé TiB_2 sont plus élevés

en comparant avec ceux du composé TmB_2 . Cela indique que le matériau TmB_2 est loin d'être un matériau ultra-dur.

V. 2. 2. Mécanismes de liaison et les propriétés électroniques

Pour comprendre les propriétés mécaniques de ces deux matériaux au niveau fondamental, la densité d'états DOS, la structure de bande et la densité de charge électronique sont calculées à pression nulle en utilisant les deux approches LDA et LDA+U.

Les principales caractéristiques de la densité d'états DOS des deux composés TiB_2 et TmB_2 ont été tracées dans la **(Figure V.1a)**. Dans le cas du composé TiB_2 , on trouve un large pic situé à -3 eV correspond aux états $2p$ de bore et $3d$ de titane, et un pic pointu juste au-dessus du niveau de Fermi liée aux états anti-liantes $3d$ de titane. Un " pseudo-gap " séparant les états liants des états anti-liants est bien défini dans notre DOS, et se trouve exactement au niveau de Fermi. Une décomposition de l'ensemble de la densité d'états DOS sur les sites de Ti et B révèle également d'une hybridation $p(B)-d(Ti)$ dans la région 0-5 eV au-dessus de E_F **(Figure V.1a)**. Cela conduit à des états électroniques communs entre le Ti- d et les états B- p_z , résultant de la liaison covalente entre les sites de bore et de titane. Cependant, comme il ya une large hybridation des états Ti- $3d$ et B- $2p$, on peut considérer que le transfert de charge ne sera pas si important. Une remarque intéressante dans l'intervalle de 0-5 eV, représentée sur la **(Figure. V.1a)** est que, en termes de leur position d'énergie, les états p_z du bore sont fortement corrélés avec les états Ti- d impliquant un degré élevé d'hybridation comme indiqué ci-dessous. Les états p_x+p_y sont mélangés avec les états Ti ($d_{xz}+d_{yz}$) et les états d_z^2 .

Dans la bande de valence, de tous les états Ti- d , il apparaît que Ti ($d_{xz}+d_{yz}$) s'hybrident plus avec les états (p_z) et les états (p_x+p_y) de B, et que les états p_z sont légèrement inférieurs en énergie par rapport aux états p_x+p_y . Ces résultats peuvent être traduits par le degré de chevauchement des états p_z avec les états Ti- d .

Pour le composé TmB_2 , les bandes de basse énergie à $E = -7$ eV sont formés principalement des états s de bore et de thulium. Avec l'augmentation de l'énergie (-7 eV $< E < E_F$), la contribution des états B- $2s$ diminue et la contribution des états B- $2p$ et les états Tm- $4f$, $5d$ augmente.

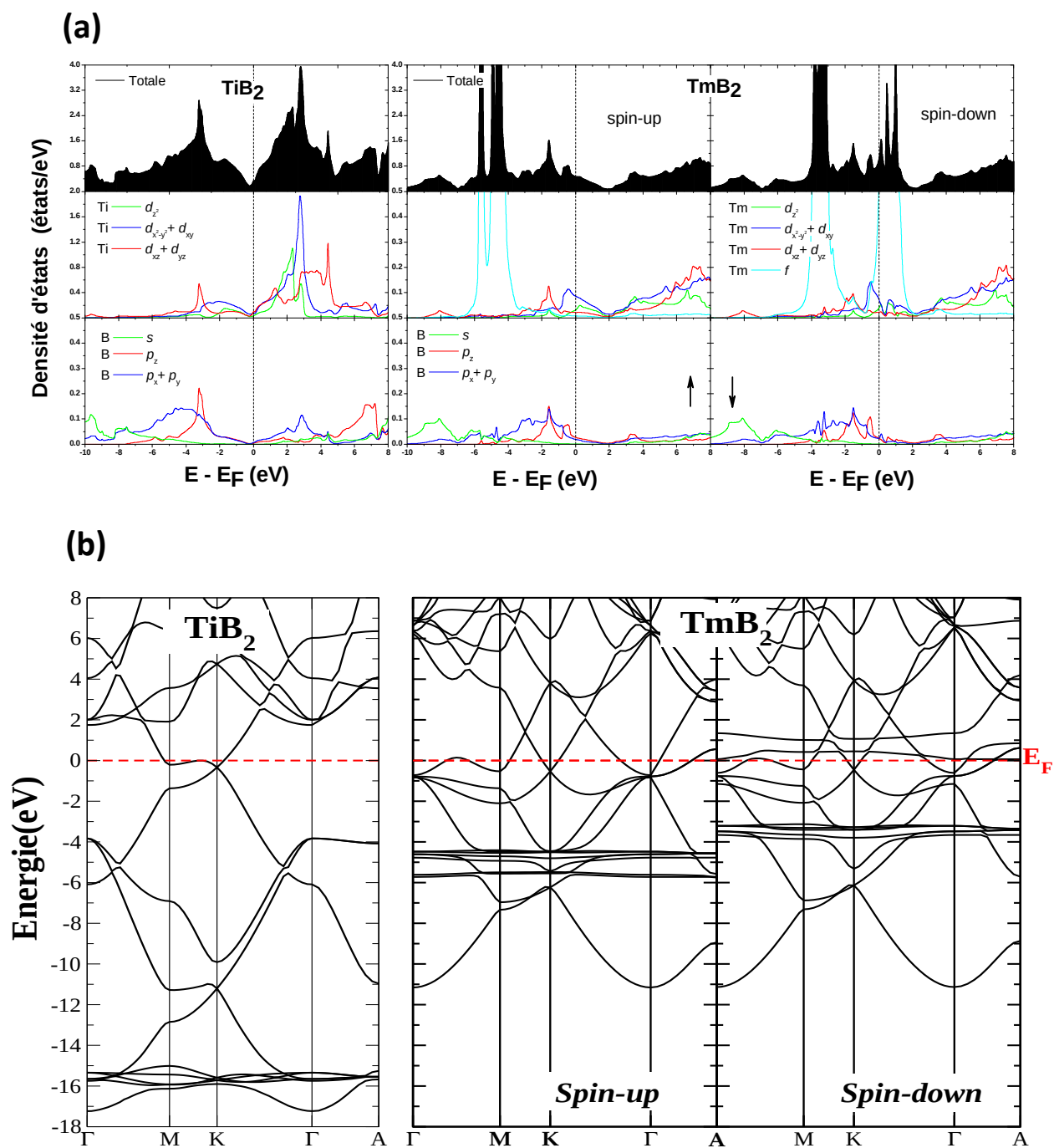


Figure V.1 (a) Densité d'états totale et partielle et (b) structure de bande des composés NM-TiB₂ et FM-TmB₂.

Au niveau de Fermi, la densité d'états est principalement composée des états B-2*p* et Tm-4*f*, 5*d*. La contribution importante des états 4*f* et 5*d* de Tm à la DOS au niveau de Fermi est liée directement à l'interaction magnétique car ces états montrent aussi une polarisation de spin significative (**Figure V.1a**).

La (**Figure V.1b**) rassemble les structures de bandes des deux composés TiB_2 et TmB_2 . Nous notons qu'il ya plusieurs bandes qui traversent le niveau de Fermi dans cette figure, indiquant la caractéristique métallique dans ces systèmes. Cette métallicité pourrait faire de TmB_2 un meilleur candidat comme des conducteurs durs à des conditions extrêmes de températures et des pressions élevées.

La distribution de la densité de charge entre les cations Ti, Tm et les atomes de bore B des deux matériaux est représenté dans la (**Figure V.2a**). A partir de cette figure, les atomes de Ti et Tm sont choisis pour être dans l'origine. Il convient de noter qu'il existe une interaction covalente entre Ti et B, et Tm et B, cette interaction covalente n'est pas si forte que celle entre les atomes de bore dans les deux matériaux. Pour analyser le comportement des liaisons des deux composés nous avons donné la distribution de la densité de charge en 3D dans la même figure. On peut noter que la liaison entre les atomes métalliques (Ti et Tm) est faible par rapport à la liaison entre B-B (étiquette "1"). Il y a une distribution de densité de charge négligeable entre les atomes métalliques et le bore indiquant que la liaison Ti (Tm)-B de nature covalente n'est pas prédominante (étiquette "2" et "3"). Lors de l'examen de la différence d'électronégativité entre les éléments métalliques (Ti et Tm) et l'atome non-métallique B, nous concluons qu'il ya une liaison ionique entre (Ti et Tm) et B. La liaison entre les atomes de bore dans ces deux composés est de nature covalente. D'autre part, nous remarquons que les liaisons Ti-Ti et Tm-Tm sont faibles. La raison est que les orbitales Ti-3*d*, 4*s* et 4*p* (Tm-5*d*, 6*s* et 4*f*) interagissent fortement avec les orbitales B-2*p* et contribuent à la liaison Ti-B. Par conséquent, les liaisons fortes Ti-B réduisent la force des liaisons Ti-Ti. La liaison entre deux atomes de bore lointains (étiquette "4"), présente une faible contribution à la liaison totale (voir **Figure V.2b**).

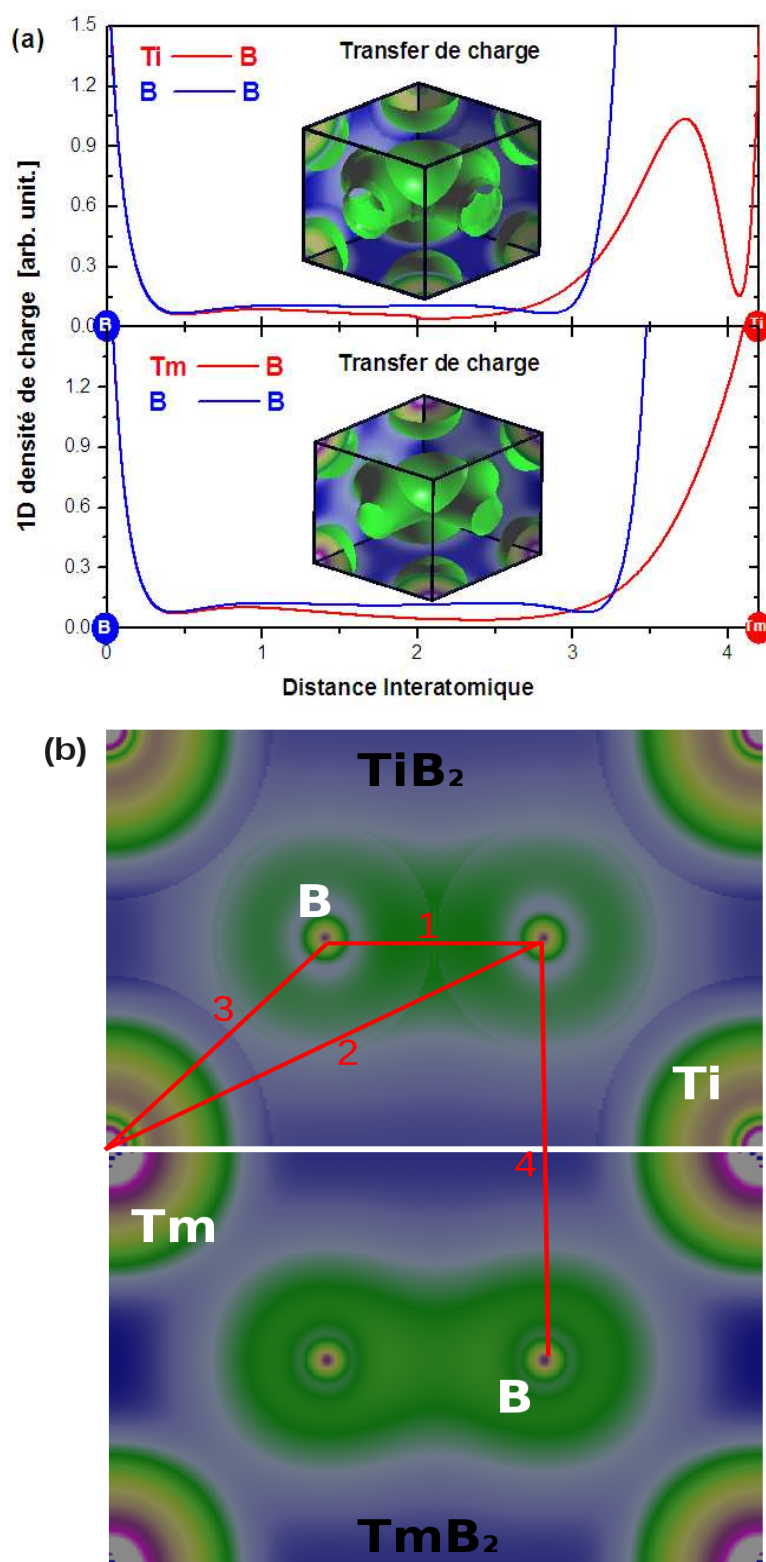


Figure V.2: (a) Les profils des densités de charge de valence calculés le long des directions de liaison. (b) Densité de charge d'électrons de valence dans le plan (110) des deux composés TiB_2 et TmB_2

V. 3. Propriétés physiques de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$

V. 3. 1. Introduction

Dans cette partie, nous allons discuter les résultats obtenus de nos calculs sur l'alliage $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ afin d'éclaircir la compréhension et l'évolution des propriétés électroniques et magnétiques de cette alliage en comparant avec les composés parents. Nous montrons également, par les calculs *ab initio*, le rôle majeur que joue le désordre local de la composition sur ces propriétés. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FPLAPW ^[5] incorporé dans le code Wien2k ^[6]. Les alliages $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ sont décrits en utilisant la technique de la super-cellule. Nous avons généré des différentes structures à des concentrations ayant comme valeurs $x = 0.000, 0.125, 0.250, 0.350, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875$ et 1.0 .

Les constantes du réseau $a(x)$, $b(x)$ et $c(x)$ de l'alliage ternaire seront données par la loi de Vegard ^[7] :

$$a(x) = b(x) = x \times a_{TmB_2} + (1 - x) \times a_{TiB_2}$$

$$c(x) = x \times c_{TmB_2} + (1 - x) \times c_{TiB_2}$$

Où a_{TmB_2} , et c_{TmB_2} sont les constantes de réseau du composé TmB_2 , et a_{TiB_2} , et c_{TiB_2} sont celles du composé TiB_2 . Nous avons utilisé les paramètres structuraux calculés par la loi de Vegard sur la base de ceux des composés binaires, obtenus expérimentalement ^[8, 9], pour différentes concentrations de Titane.

V. 3. 2. Stabilité magnétique

Rappelons que les deux composés TiB_2 et TmB_2 sont trouvés non magnétique et ferromagnétiques respectivement. Pour cela, nous avons considéré seulement ces deux états magnétiques pour examiner l'ordre de spin dans les concentrations intermédiaires de notre alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$.

La (**Figure V.3**) représente les calculs de la stabilité magnétique et le comportement du moment magnétique en fonction la concentration du Titane dans l'alliage $Tm_{1-x}Ti_xB_2$.

Les calculs LSDA+ U montrent que toutes les concentrations intermédiaires étudiées sont trouvées ferromagnétiques et que la variation du moment magnétique en fonction de la concentration du Titane est presque constante.

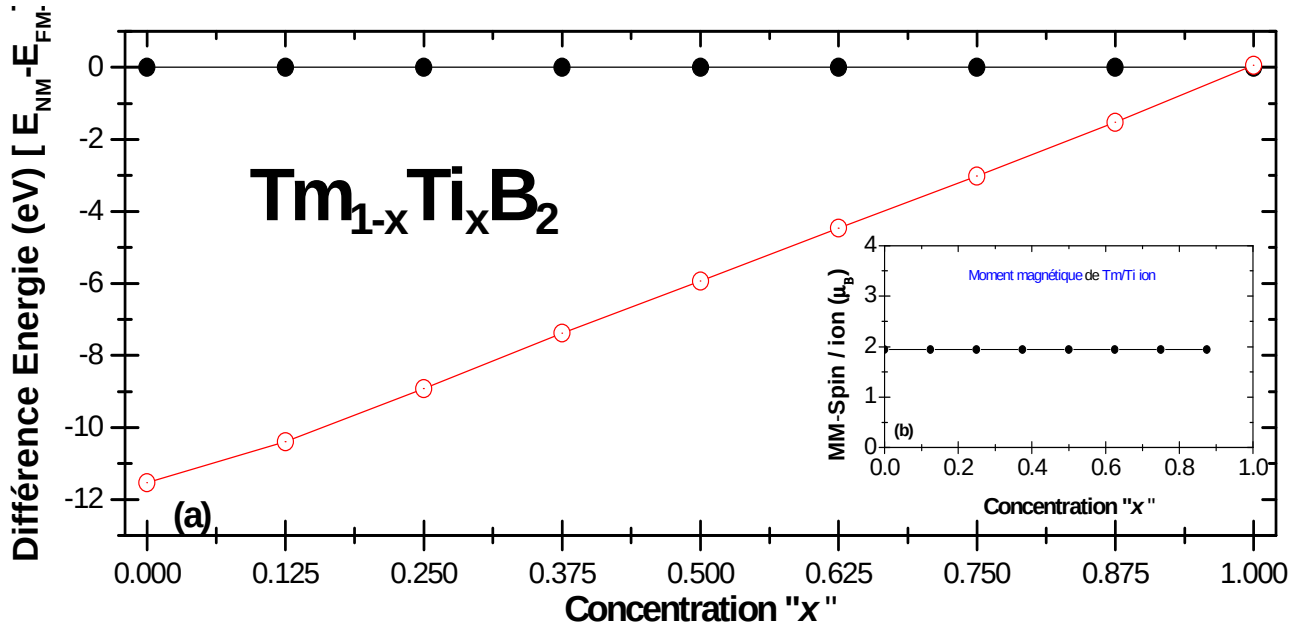


Figure V.3 La variation de (a) l'énergie et (b) du moment magnétique en fonction de la concentration de l'alliage $Tm_{1-x}Ti_xB_2$.

V. 3. 3. Les propriétés électroniques

Il est bien connu que la liaison covalente est prédominante dans les deux composés parent TiB_2 et TmB_2 , ainsi que dans leur alliage correspondant $Tm_{1-x}Ti_xB_2$. L'hybridation $Ti(Tm)-d$ et $B-p$ entraîne la formation d'une liaison covalente. En raison de la différence d'électronégativité, un transfert de charge se produit du $Ti(Tm)$ vers B conduisant ainsi à une liaison ionique. En plus, la liaison entre les atomes de bore dans l'alliage ternaire est de nature covalente. La **(Figure V.4a)** présente la densité de charge à une dimension en fonction de la distance interatomique des différents alliages considérés. A partir de cette figure, on constate nettement que la liaison covalente $B-B$ dans le TiB_2 est courte par rapport à celle du composé TmB_2 et des alliages ternaires étudiés. D'autre part, on remarque également que la densité de charge est importante dans le composé TiB_2 en comparant avec celle du composé TmB_2 et les alliages étudiés.

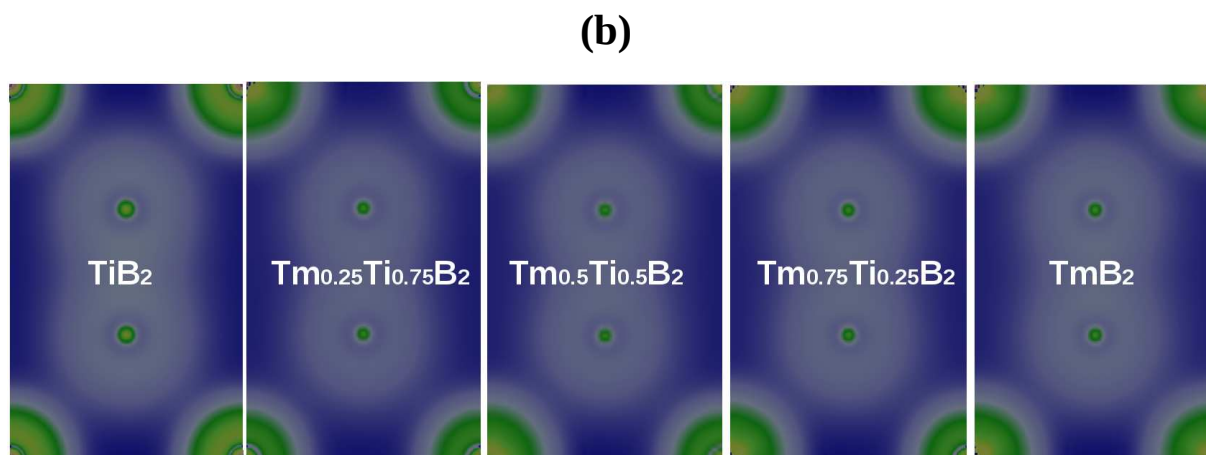
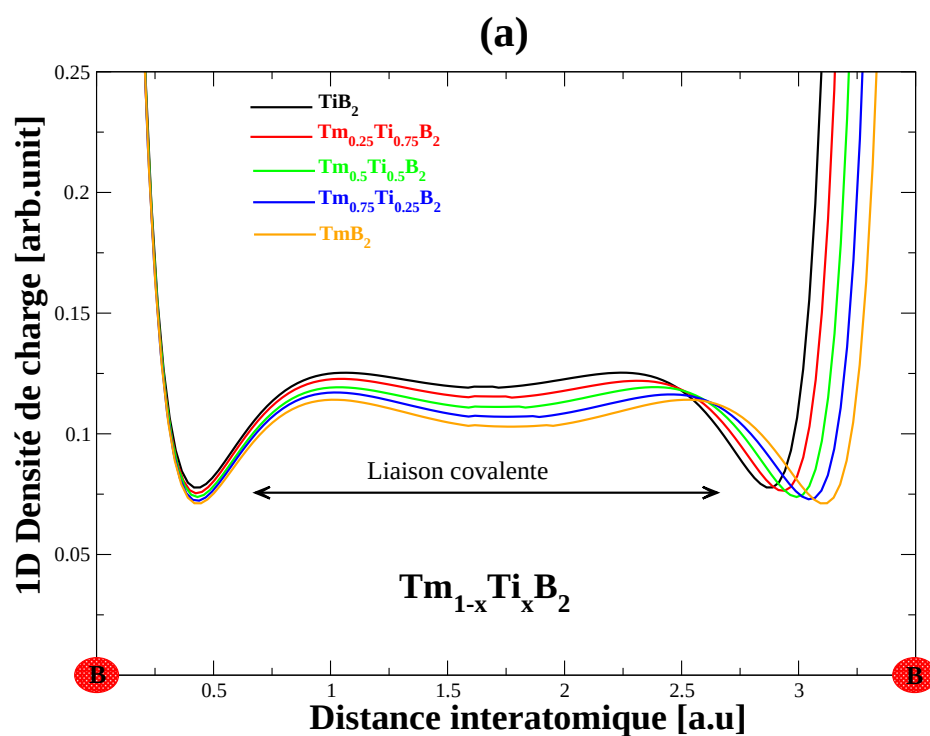


Figure V.4: (a) Les profils des densités de charge de valence calculés le long des directions de liaison. (b) Densité de charge d'électrons de valence dans le plan (110) de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$

C'est pour cette raison que nous croyons que TiB_2 reste le plus dur suivi par l'alliage $Tm_{0.25}Ti_{0.75}B_2$, puis $Tm_{0.5}Ti_{0.5}B_2$ ensuite $Tm_{0.75}Ti_{0.25}B_2$ et en fin le composé TmB_2 . La **(Figure V.4b)** regroupe les densités de charge de valence de l'alliage $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ pour les concentrations $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$. Tous ces tracés présentent une ressemblance topologique et reflètent presque les mêmes caractéristiques de liaisons. La seule différence entre ces calculs réside dans l'incorporation de la concentration de Tm dans le TiB_2 et son influence, en particulier, sur la liaison covalente B-B.

Le comportement de la distance interatomique B-B et la dureté en fonction de la concentration x est porté sur la **(Figure V.5)**. Cette figure confirme les constatations ci-dessus qui stipulent que pour des distances interatomiques B-B courtes, la dureté dans les alliages ternaires $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ est élevée. Donc, nous pouvons déduire que la nature de la liaison covalente B-B est responsable de la dureté dans ces systèmes.

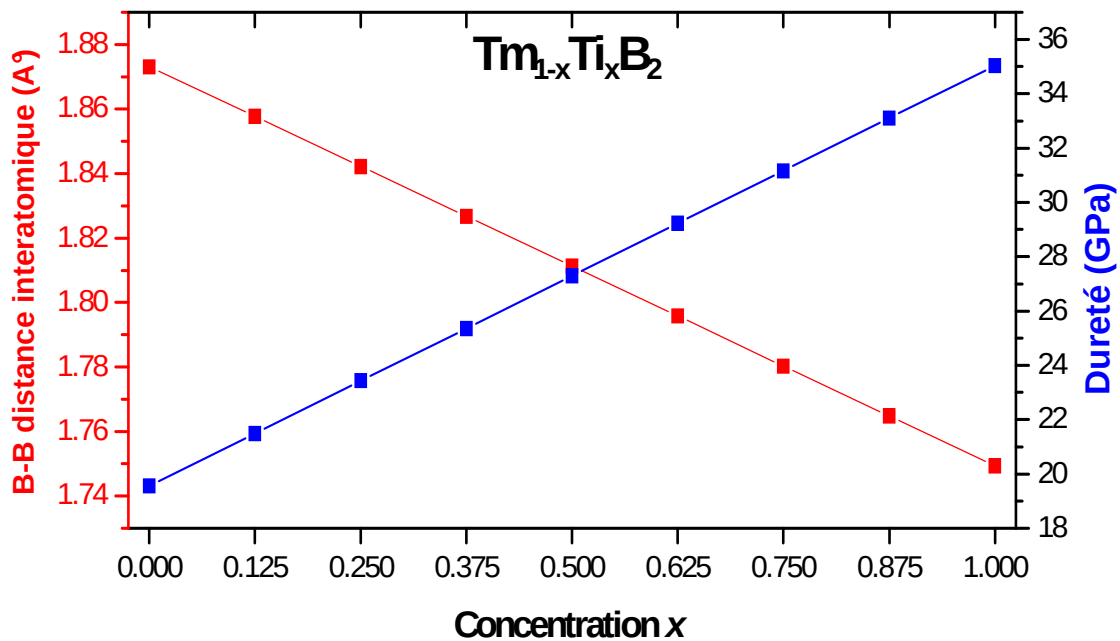


Figure V.5: Le comportement de la distance interatomique B-B et la dureté en fonction de la concentration x dans l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$

Les densités d'états totales de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ calculées pour chaque concentration ($x = 0.00, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875$ et 1.00) sont représentées dans la (**Figure V.6**) pour les deux directions de spins. On remarque que pour toutes les concentrations étudiées, nos alliages sont ferromagnétiques et l'effet de l'incorporation de Ti est très clair sur les densités d'états totales.

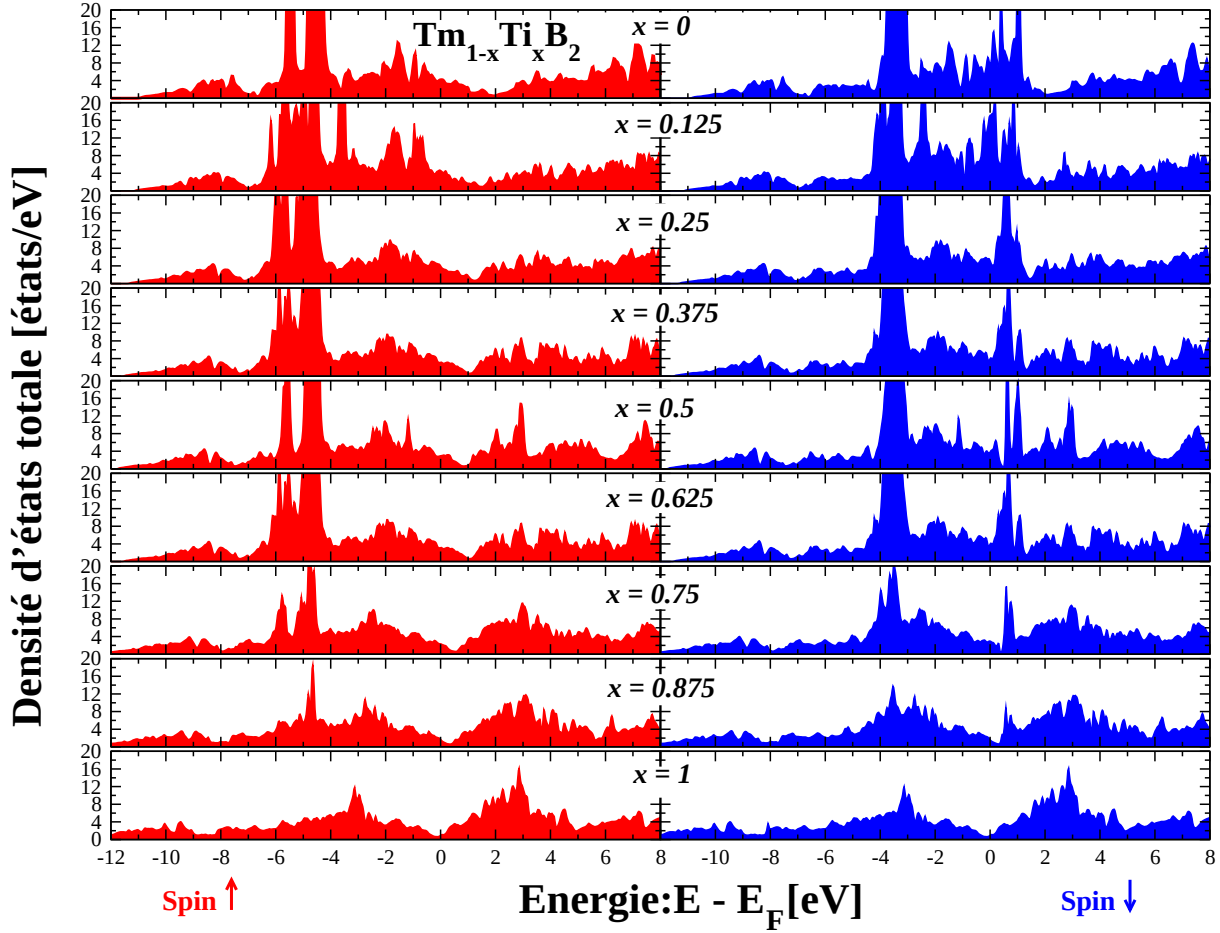


Figure V.6: Les densités d'états totales de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ pour les différentes concentrations en Ti dans les deux directions de spins.

La (Figure V.7) représente les densités partielles des alliages $\text{Tm}_{1-x}\text{Ti}_x\text{B}_2$ dans les deux directions de spins en fonction de l'énergie avec x variant de 0.00 à 1.00.

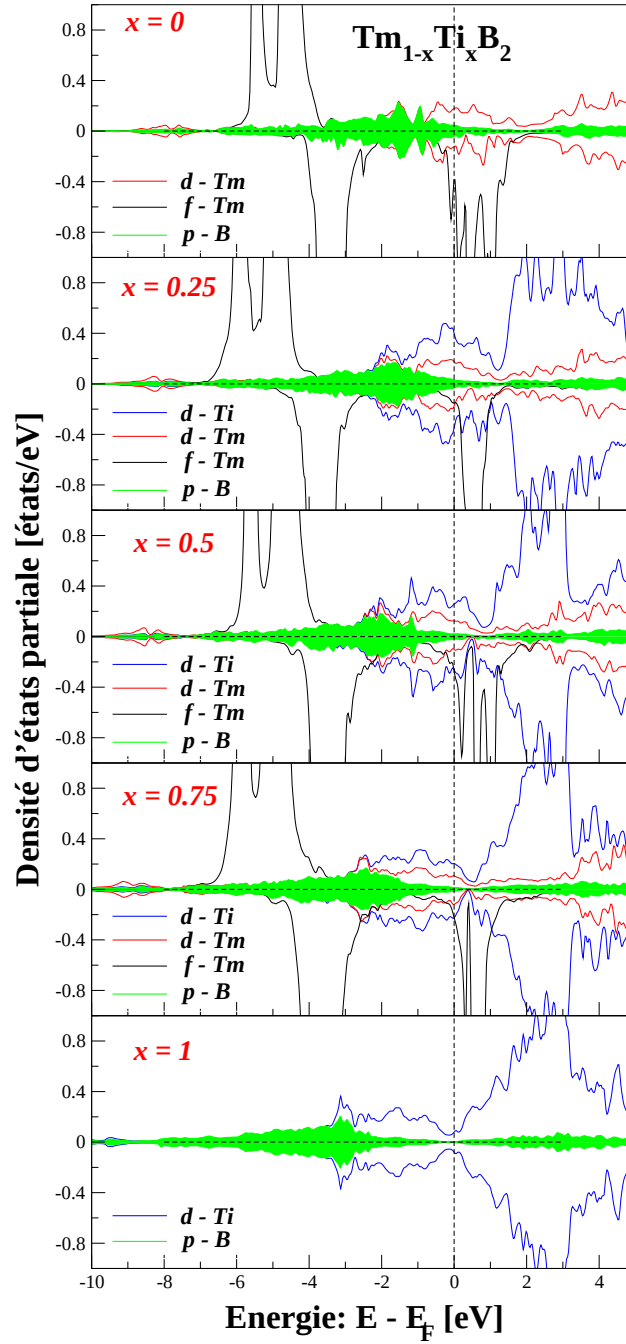


Figure V.7: Les densités d'états partielles de l'alliage ternaire $\text{Tm}_{1-x}\text{Ti}_x\text{B}_2$ pour les différentes concentrations en Ti dans les deux directions de spins.

Tout au long de cette analyse, nous nous intéressons à la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. Nous remarquons que nos résultats des densités d'états partielles sont très semblables en faisant varier la concentration du Titane. Les états Tm-*d* (Ti) et les états B-*p* s'hybrident et introduisent ainsi certains états dans la région de Fermi des spins majoritaires et minoritaires. On remarque également que lorsqu'on augmente progressivement la concentration du Titane dans $Tm_{1-x}Ti_xB_2$, on constate nettement une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi. La région de Fermi est largement dominée par Tm-*d* (Ti) et les états B-*p* pour toutes les concentrations intermédiaires; et il est clair que la différence entre ces résultats se trouve dans la position du niveau de Fermi qui varie avec les substitutions de Titane. On note que pour toutes les concentrations considérées le caractère métallique est préservé.

Bibliographie

- [1] P. S. Spoor, J. D. Maynard, M. J. Pan, D. J. Green, J. R. Hellmann, T. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1959 (1997).
- [2] K. Lie, R. Høierand R. Brydson, *Phys. Rev. B* **61**, 1786 (2001).
- [3] Handbook of Condensed Matter and Materials Data, edited by W. Martienssen and H. Warlimont (Springer, Berlin, 2005).
- [4] T. Mori, T. Takimoto, A. Leithe-Jasper, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, G. Auffermann, H. Rosner, and Yu. Grin, *Phys. Rev. B* **79**, 104418 (2009).
- [5] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh. *Solid State Commun.* , **114**, 15 (2000).
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz. "an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties", Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [7] L. Vegard. *Z. Phys.*, **5**, 17 (1921).
- [8] M. Iuga, G. Steinle-Neumann, and J. Meinhardt, *Eur. Phys. J. B* **58**, 127–133 (2007).
- [9] T. Mori, T. Takimoto, A. Leithe-Jasper, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, G. Auffermann, H. Rosner, and Yu. Grin, *Phys. Rev. B* **79**, 104418 (2009).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse de doctorat a été de présenter une étude théorique au sein de la DFT des composés parents TiB_2 et RB_2 (R =élément de terre rare) et alliage ternaires $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ afin d'examiner la dureté macroscopiques via le calcul des propriétés mécaniques et les mécanismes de liaison dans ces systèmes.

➤ Les propriétés mécaniques et la stabilité de phase magnétique des di-borure de terres rares

La première partie de cette thèse de doctorat présente l'étude de la structure magnétique et les propriétés mécaniques des di-borures de terres rares dans la structure hexagonale en utilisant la méthode APW+*lo*. Nous énumérons les conclusions importantes de nos calculs comme suit: (i) Les calculs montrent que cette série de matériaux cristallisent dans la structure hexagonale-II ($P6 / mm$). Les constantes de réseaux calculées par LSDA+*U* sont trouvées en bon accord avec les résultats expérimentaux. (ii) Les calculs de la stabilité magnétique montrent également que les composés RB_2 ($R=Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ et Tm) sont ferromagnétiques, ce qui est en accord avec des résultats expérimentaux récents. Les composés, RB_2 ($R=Nd, Eu$ et Yb) sont antiferromagnétique de type I, tandis que les composés SmB_2 et PmB_2 adoptent la configuration antiferromagnétique de type III. LaB_2 , CeB_2 et LuB_2 sont trouvés non magnétiques. (iii) Les constantes élastiques et la dureté des di-borures de terre rare sont calculées et comparées avec les résultats de di-borures de métaux de transition, TMB_2 ($TM=Ti, W$ et Re). Nous constatons que les composés RB_2 sont moins durs que les TMB_2 , et nos résultats sont purement prédictifs.

➤ La structure électronique et les propriétés magnétiques des di-borure de terres rares

En résumé, nous avons appliqué la théorie de la fonctionnelle de densité pour étudier les structures de bandes électroniques et des densités de charge de RB_2 en utilisant les approches DFT+*U* et la DFT+*U*+SO. Nous avons réussi à expliquer le comportement de la liaison chimique des composés de RB_2 via les densités d'états et à travers l'analyse des densités de charge. Nos résultats confirment que la forte liaison covalente B-B et la liaison R-B jouent un rôle critique dans l'incompressibilité et la dureté des composés RB_2 . L'interaction spin-orbite et le potentiel de Coulomb appliqué sur les orbitales $4f$ de l'élément de terres rares jouent un rôle important pour

obtenir l'état fondamental correct (structure électronique et propriétés magnétiques) de cette série de matériaux.

➤ **Propriétés physiques de l'alliage ternaire $Tm_{1-x}Ti_xB_2$**

Cette partie de thèse a été consacrée à l'étude des propriétés mécaniques et les mécanismes de liaisons des alliages ternaires de type $Tm_{1-x}Ti_xB_2$. La validité de la théorie dans la recherche de l'état fondamental est de nouveau démontrée ou le protocole calculatoire utilisé dans cette thèse a permis la prise en compte du potentiel d'Hubbard U pour traiter les électrons fortement localisés $4f$ (Tm). Les résultats obtenus sur les différents alliages peuvent être généralisés à d'autres alliages appartenant à la même famille.

En résumé, les résultats mécaniques obtenus pour les binaires parents montrent que le système TiB_2 est trouvé ultra-dure en comparant avec le TmB_2 . D'un point de vue électronique, les liaisons B-B joue un rôle plus important que l'interaction $Ti(Tm)$ -B dans la dureté macroscopique de ces systèmes. A travers ces calculs, nous avons réussi à obtenir des résultats en accord avec l'expérience.

Dans un second temps, des calculs LSDA+ U ont été effectués sur l'alliage $Tm_{1-x}Ti_xB_2$, et des conclusions sont dégagées et énumérées comme suit :

- Les calculs LSDA+ U montrent que toutes les concentrations intermédiaires étudiées sont trouvées ferromagnétiques.
- La densité de charge est importante dans le composé TiB_2 en comparant à celle du composé TmB_2 et les alliages étudiés.
- Pour des distances interatomiques B-B courtes, la dureté dans les alliages ternaires $Tm_{1-x}Ti_xB_2$ est élevée. Donc, la liaison covalente B-B est responsable de la dureté dans ces systèmes.

Ab initio full-potential study of mechanical properties and magnetic phase stability of rare earth diboride compounds

F. Zazoua, S. Kacimi, M. Djermouni, and A. Zaoui^{a)}*Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria*

(Received 17 January 2011; accepted 3 June 2011; published online 12 July 2011)

We study the structures and magnetic phase stability of rare earth diboride compounds, RB_2 , using density functional simulations within the local density approximation. At zero pressure the hexagonal ($P6/mmm$) structure is energetically stable and at high pressure these materials prefer to keep the same structure. The five different elastic constants, bulk modulus, shear modulus, and hardness of all the hexagonal compounds have been calculated. The pressure dependence of the volumes is determined. The calculated large bulk modulus and high hardness reveal that they are incompressible and hard materials. The structural parameters and magnetic phase stability for RB_2 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$, and Yb) compare quite well with experimental results. For the others rare earth materials, our results are predictions. © 2011 American Institute of Physics.
[doi:10.1063/1.3607268]

I. INTRODUCTION

The search for new materials with the physical properties for different considered application areas (micro-electronic, energy, etc.) is a major area of research of current industry. Super-hard materials have always been a subject of interest due to their importance in fundamental science and their usefulness in a wide variety of technical applications. These materials have excellent mechanical and thermal properties, such as great hardness, strength, a high melting point, and resistance to penetration, deformation, abrasion, and wear. Diamond remains the hardest known material despite years of synthetic and theoretical efforts^{1–4} to improve up on it, and the second hardest known material is cubic boron nitride.^{5,6} However, the first one has limitations in its applications; the second one does not occur naturally, which makes it quite expensive. Therefore, the development of a new class of hard materials is of great practical interest. One of the strategies employed for the development of super-hard materials is to introduce small, covalent bond-forming atoms such as boron, carbon, nitrogen, and/or oxygen into different systems, such as transition metal diborides, TMB_2 .^{7–13} The rare earth diborides, RB_2 , have attracted much attention over many years as a rich class of materials. In this paper, we suggest that RB_2 might be a potential candidate for hard materials, but this series is not sufficiently studied. Moreover, their elastic constants are not known, except those of the LuB_2 compound¹⁴ and one may wonder whether the RB_2 are highly elastically anisotropic materials. This may bear important consequences on the mechanical behavior of RB_2 . Recently, $R-B$ ($R =$ rare earth elements) have attracted more attention due to the fact that they exhibit various phenomena of f -electron magnetism.^{15–20} The magnetism of the diborides, RB_2 , has not been as comprehensively reported. Ferromagnetic (FM) transitions were observed for TbB_2 , DyB_2 ,

HoB_2 , and ErB_2 .¹⁹ YbB_2 was reported to undergo an anti-ferromagnetic transition.²¹ Very recently, the thulium diboride was synthesized in the ferromagnetic phase.²² In this paper, we performed density functional calculations to investigate the mechanical properties and magnetic phase stability of RB_2 within the WIEN2K code, and we have compared our results with the TMB_2 compounds. The exchange and correlation functional was treated by the local density approximations, LSDA and LSDA + U , since our materials are strongly correlated.

This paper is organized as follows: Sec. II gives a brief description of the method used in the calculations. The calculated results are presented in Sec. III with analyses. A summary is presented in Sec. IV.

II. METHODOLOGY

The calculations have been performed within the DFT implemented in the WIEN2K code.²³ The atoms were represented by the hybrid full-potential (linear) augmented plane-wave plus local orbitals (L/APW + lo) method.²⁴ In this method wave functions, charge density, and potential are expanded in spherical harmonics with no overlapping muffin-tin spheres, and plane waves are used in the remaining interstitial region of the unit cell. In the code, the core and valence states are treated differently. Core states are treated within a multiconfiguration relativistic Dirac-Fock approach, while valence states are treated in a scalar relativistic approach. The exchange-correlation energy was calculated using the Perdew-Wang local density approximations (LSDA)²⁵ and the LSDA + U .²⁶ Very careful step analysis is done to ensure convergence of the total energy in terms of the variational cutoff-energy parameter. At the same time, we have used an appropriate set of k -points to compute the total energy. We compute the equilibrium lattice constants and bulk moduli by fitting the total energy versus volume to the Murnaghan equation.²⁷ The standard built-in basis

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: ali_zaoui@yahoo.fr.