

République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université de Larbi Tebessi- Tébessa

THÈSE

Présenté à la Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la matière

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en sciences

option: Physique des Matériaux

présentée par

Mahdi MOHAMED

Soutenue le: / /2018

THÈME

Propriétés électroniques et magnétiques des alliages à bases de terres rares

Jury:

Président	**ABDELMALEK BOUMALI**	**Prof**	**Université LARBI Tebessi - Tebessa**
Rapporteur	**FAÏÇAL CHEMAM**	**Prof**	**Université LARBI Tebessi - Tebessa**
Examinateurs	**HOCINE MERADJI**	**Prof**	**Université BADJI Mokhtar - Annaba**
Examinateurs	**SEBTI GHEMID**	**Prof**	**Université BADJI Mokhtar - Annaba**
Examinateurs	**MOHAMED LOUTFI BENKHEDIR**	**Prof**	**Université LARBI Tebessi - Tebessa**
Examinateurs	**MOUNA BOUHELAL**	**M.C.A**	**Université LARBI Tebessi - Tebessa**

THÈSE

Table des matières

Table des matières i

Liste des figures iii

Liste des tableaux iv

1 Introduction 1

1.1 Références . . . 3

2 La théorie de magnetisme est les composes intermétalliques. 6

2.1 Le magnétisme à l'échelle microscopique : . . . 7

2.2 Paramagnétisme et la fonction de Brillouin . . . 11

2.3 L'interaction d'échange de heisenberg : . . . 13

2.4 Feromagnétisme : . . . 14

2.5 Antiferomagnetisme . . . 15

2.6 Ferrimagnétisme . . . 16

2.7 Généralités sur les intermétalliques à base des terres rare : . . . 16

2.8 Propriétés magnétiques . . . 21

2.9 Références . . . 29

3 DFT et Codes WIEN2k 34

3.1 Introduction . . . 35

3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Kohn et Sham . . . 35

3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation . . . 38

3.4 La base LAPW implimentée dans le Wien2k . . . 39

3.5 Organisation du Wien2k . . . 42

3.6 Améliorations sur l' approximation locale . . . 46

3.7 L'approche LDA + U et la correction de Hubbard . . . 48

3.8 Références . . . 55

4 Résultats et discussions : 58

4.1 introduction 59

4.2 Méthodes de calcul 60

4.3 Résultats et discussion 62

4.4 Les résultats sur l'éffet de Kerr magnéto optique : 84

4.5 Conclusion 88

4.6 Références 89

A Annexes I

Liste des figures

2.1 Interaction spin-orbite entre S et L 9

2.2 Magnétisation M en ($\mu_B/atom$) de plusieurs composant paramagnétiques contenant Cr+3 ,Fe+3, Gd+3.en fonction de μ_0H/T [17] 12

2.3 La courbe Bethe-Slater repésnetant l'echane en fonction du raport de distence relative. 14

2.4 Distribution des types structuraux se produisant pour les phases connues 20

3.1 La procédure auto-cohérente. 38

3.2 Organisation des modules du logiciel Wien2k. 45

4.1 La courbe de l'optimisation energie .vs. volume pour ErCo2 62

4.2 La courbe de l'optimisation energie .vs. volume pour TbCo5. 63

4.3 Structures des bandes et DOS pour GdCo_5 LSDA. 64

4.4 Structures des bandes et DOS pour GdCo_5 LSDA+U. 66

4.5 Structure de bande du GdCo2 avec LSDA 67

4.6 Structure de bande du GdCo2 avec LSDA+U 67

4.7 Structure de bande du ErCo2 avec LSDA+U 68

4.8 Structure de bande du ErCo2 avec LSDA 68

4.9 Le DOS partiel calculé de GdCo5 avec le couplage spin-orbite 70

4.10 Le DOS partiel calculé de GdCo2 avec le couplage spin-orbite (SOC). 72

4.11 Le DOS partiel calculé de NdCo5 avec le couplage spin-orbite (SOC). 73

4.12 La partie real et imaginaire de la conductivité optique 79

4.13 La conductivité optique non diagonale du composé GdCo_5 79

4.14 La rotation et l'éllipticité de Kerr pour GdCo_5 81

4.15 La rotation et L'ellipticité de Kerr du GdCo_2 avec le potentiel LSDA 81

4.16 La rotation et L'ellipticité de Kerr du GdCo_2 avec le potentiel LSDA+U 82

4.17 La rotation et L'ellipticité de Kerr du ErCo_2 avec le potentiel LSDA 83

4.18 La rotation et L'ellipticité de Kerr du ErCo_2 avec le potentiel LSDA+U 84

Liste des tableaux

2.1 La variation de L et S à travers la série des lanthanides 10
2.2 Moments de saturation et éffectifs des composés intermétallique de type 1-1 et 3-7 . 22
2.3 Moments de saturation et éffectifs des composés intermétallique de type 1-2 24
2.4 Moments de saturation et éffectifs des composés intermétallique de type 1-3 et 6-23 25
2.5 Moments de saturation et éffectifs des composés intermétallique de type 1-5 26
2.6 Moments de saturation et éffectifs des composés intermétallique de type 1-7 et 2-17 27

4.1 Constantes de réseau et positions atomiques (x, y, z) de RECo_5 [16]. 61
4.2 Constantes de réseau et positions atomiques (x, y, z) de RECo_2. 61
4.3 Les paramètres U et J utilisés pour les terres rares. 63
4.4 Les moment du spin du GdCo5 pour les potentiels LSDA, LSDA+U et LSDA+U+SOC. 74
4.5 Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA+U, pour les composants RECo_5. 74
4.6 Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA+U, pour les composants RECo_5. 74
4.7 Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA+U+SO, pour les composants RECo_5. 75
4.8 Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA, pour les composants RECo_2. 75
4.9 Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA+U, pour les composants RECo_2. 75
4.10 Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA+U+SOC, pour les composants RECo2. 76
4.11 Les valeurs de la polarisation de spin au niveau de Fermi dans les composant RECo5. les calcules sont faites avec les potentiel LSDA, LSDA+U et avec le couplage spin-orbite. 77
4.12 Les valeurs de la polarisation de spin au niveau de Fermi dans les composant RECo2, calcules pour les potentiel LSDA, LSDA+U et avec le couplage spin-orbite. 77
4.13 L'ellipticitié pour les composés RECo_5 avec LSDA. 85

4.14 L'ellipticitié pour les composés RECo_5 avec LSDA+U 85
4.15 La rotation pour les composés RECo_5 avec LSDA 86
4.16 La rotation pour les composés RECo_5 avec LSDA+U. 86
4.17 Tableux des valeurs de la rotation de Kerr pour LSDA. 87
4.18 Tableux des valeurs de la rotation de Kerr pour LSDA.+U. 87
4.19 Tableux des valeurs de l'elépticite de Kerr pour LSDA. 88
4.20 Tableux des valeurs de l'elépticite de Kerr pour LSDA+U. 88

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1 Références 3

Depuis quelques dizaines d'années l'étude des composés intermétalliques à base des métaux de transition 3d (Transition Metal TM), et d'éléments de terres rares RE (4f), présentent un vif intérêt du point de vue fondamental que dans les domaines des applications technologique [1, 6–9, 16–19]. Les propriétés remarquables de ces matériaux magnétiques proviennent de la présence simultanée, dans le même composé, de métaux de transition 3d, caractérisés par un magnétisme itinérant donné par les électrons de la bande externe 3d, et des métaux de terres-rares 4f qui, eux, présentent un magnétisme localisé dû aux électrons de la couche interne 4f. Il faut souligner l'intensité des recherches à caractère fondamental pour les systèmes R-T. Ces travaux ont pour objectif une meilleure compréhension du magnétisme des éléments 3d et 4f. Les applications des intermétalliques RE-TM sont multiples dans le monde moderne et vont de la mise en œuvre de la magnétostriction pour les actionneurs et détecteurs à l'utilisation de la coercitivité pour les matériaux magnétiques durs, mais des nouvelles applications sont aussi envisagées, par exemple dans l'électronique de spin [8].

Actuellement, les aimants permanents les plus performants appartiennent aussi à cette classe de matériaux. Nous rappelons ici les aimants de type $R_2Fe_{14}B$ [4] et les aimants de type Sm-Co [11]. Les aimants permanents sont des matériaux magnétiques "durs" qui, une fois aimantés, conservent leur aimantation à la température d'utilisation.

Leurs propriétés magnétiques dépendent des propriétés intrinsèques des composés qui les constituent. Elles dépendent aussi fortement de la microstructure du matériau obtenu, liée au procédé de fabrication. Aujourd'hui, la miniaturisation des dispositifs (micromoteurs, micro-capteurs, etc.) [2, 3, 10] nécessite la réduction de la taille des aimants tout en maintenant leurs performances. Signalons que l'optimisation des performances des aimants est un garantie de développement durable puisque cela peut apporter un gain significatif en termes de rendement de machines électriques et donc contribuer à la réduction des pertes énergétiques dans notre société.

Outre ces applications dans l'électrotechnique, les composes R-T sont aussi largement utilisés pour l'enregistrement magnéto-optique ou comme actionneurs magnétostrictifs [5] et peuvent potentiellement présenter d'autres propriétés spécifiques telles qu'un effet magnétocalorique. En effet, il a été découvert récemment dans le système $Gd5(Si_xGe_{1-x})_4$ [12–15] un effet magnétocalorique important qui peut être mis à profit pour développer de nouveaux réfrigérateurs. Cette découverte a suscité un vif intérêt.

Signalons qu'un article scientifique a été publié dans Nature [20] faisant état d'effets magnétocaloriques encore plus forts pour le composé MnFeAsP. Il est remarquable que les deux classes de matériaux magnétocaloriques de hautes performances combinent un métalloïde soit à un élément 4f ou des éléments 3d.

Nous souhaitons pour notre part tester la possibilité de combiner ces deux familles d'élé-

ments pour apporter une contribution à la connaissance fondamentale de ces matériaux. A terme, ces connaissances pourraient être mises à profit pour optimiser les propriétés physiques, plus particulièrement le comportement magnétique de matériaux fonctionnels.

La recherche se concentrera donc sur des composés modèles alliant métal de terre rare, et le cobalt. Ce type de composés intermétalliques apporte en effet des propriétés magnétiques exceptionnelles : aimantation élevée et une température de Curie importante données par le Co et une forte anisotropie magnétocristalline grâce à la présence des éléments R. Par ailleurs, les composés intermétalliques associant deux métaux R et Co de tailles et électronégativités nettement différentes permettent de disposer de liaisons métalliques, mais aussi d'interactions localisées.

La structure de cette thèse se compose en plus de l'introduction et la conclusion générale de trois chapitres, dans le premier chapitre est conçue pour donner un contexte à notre étude. Nous présentons ici quelques caractéristiques structurales et magnétiques des composés du type R_xT_y, $R-Co$ et RCo_5 et RCo_2.

Dans Le deuxième chapitre on donnent une résume théorique des méthodes utilisées dans se travaille, le troisième chapitre est consacré pour l' études des cas que nous avons choisis afin de déduire leurs propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, et magnéto-optiques.

Nous concluons avec les motivations qui nous ont conduit à étudier les composés de type RCo_n (n=2, 5) ; et R= Nd , Sm, Gd, Tb, Ho, Er.

1.1 Références

[1] K. Buschow. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. *Reports on Progress in Physics*, 40(10) :1179, 1977. 2

[2] J. M. D. Coey. *Rare-earth iron permanent magnets*. Number 54. Oxford University Press, 1996. 2

[3] L.-S. Fan, Y.-C. Tai, and R. S. Muller. Ic-processed electrostatic micro-motors. In *Electron Devices Meeting, 1988. IEDM'88. Technical Digest., International*, pages 666–669. IEEE, 1988. 2

[4] S. Hirosawa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, and H. Yamauchi. Magnetization and magnetic anisotropy of r2fe14b measured on single crystals. *Journal of applied physics*, 59(3) :873–879, 1986. 2

[5] T. Honda, K. Arai, and M. Yamaguchi. Fabrication of magnetostrictive actuators using rare-earth (tb, sm)-fe thin films. *Journal of Applied Physics*, 76(10) :6994–6999, 1994. 2

[6] M. Kuz'min, K. Skokov, I. Radulov, C. Schwobel, S. Foro, W. Donner, M. Werwinski, J. Rusz, E. Delczeg-Czirjak, and O. Gutfleisch. Magnetic anisotropy of la2co7. *Journal of Applied Physics*, 118(5) :053905, 2015. 2

[7] M. Liebs, K. Hummler, and M. Fähnle. Effective intersublattice exchange couplings in rare-earth–transition-metal intermetallics from an ab initio calculation. *Physical Review B*, 46(17) :11201, 1992.

[8] G. Miletić and Ž. Blažina. Electronic structure and spin magnetic moments in the dyco5- xalx system. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 284 :312–320, 2004. 2

[9] G. Miletić and Ž. Blažina. Magnetic properties of ndco5 and hoco5 from the electronic structure calculations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(23) :3888–3892, 2009. 2

[10] P. Muralt. Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators : a review. *Journal of micromechanics and microengineering*, 10(2) :136, 2000. 2

[11] T. Ojima, S. Tomizawa, T. Yoneyama, and T. Hori. Magnetic properties of a new type of rare-earth cobalt magnets sm 2 (co, cu, fe, m) 17. *IEEE Transactions on Magnetics*, 13(5) :1317–1319, 1977. 2

[12] V. Pecharsky and K. Gschneidner Jr. Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of gd5 (si2ge2). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 167(3) :L179–L184, 1997. 2

[13] V. Pecharsky and K. Gschneidner Jr. Phase relationships and crystallography in the pseudo-binary system gd5si4 gd5ge4. *Journal of alloys and compounds*, 260(1-2) :98–106, 1997.

[14] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. Giant magnetocaloric effect in gd 5 (si 2 ge 2). *Physical review letters*, 78(23) :4494, 1997.

[15] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr. Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from 20 to 290 k. *Applied Physics Letters*, 70(24) :3299–3301, 1997. 2

[16] N. Pierunek, Z. Sniadecki, M. Werwinski, B. Wasilewski, V. Franco, and B. Idzikowski. Normal and inverse magnetocaloric effects in structurally disordered laves phase y1-xgdxco2 (0 x 1) compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 702 :258–265, 2017. 2

[17] M. Richter. M. richter, j. phys. d 31, 1017 (1998). *J. Phys. D*, 31 :1017, 1998.

[18] S. M. Saini, N. Singh, T. Nautiyal, and S. Auluck. Comparative study of optical and magneto-optical properties of gdfe2 and gdco2. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(17) :176203, 2007.

[19] Z. Sniadecki, M. Werwinski, A. Szajek, U. Rosler, and B. Idzikowski. Induced magnetic ordering in alloyed compounds based on pauli paramagnet yco2. *Journal of Applied Physics*, 115(17) :17E129, 2014. 2

[20] O. Tegus, E. Brück, K. Buschow, and F. De Boer. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 415(6868) :150, 2002. 2

Chapitre 2

La théorie de magnetisme est les composes intermétalliques.

Sommaire

2.1 Le magnétisme à l'échelle microscopique : 7

2.1.1 Le diamagnetisme des electrons localises : 7

2.1.2 Spin et états orbitaux des électrons 7

2.1.3 Le modèle de vecteur des atomes : 8

2.2 Paramagnétisme et la fonction de Brillouin 11

2.3 L'interaction d'échange de heisenberg : 13

2.4 Feromagnétisme : 14

2.5 Antiferomagnetisme 15

2.6 Ferrimagnétisme 16

2.7 Généralités sur les intermétalliques à base des terres rare : 16

2.7.1 Les composées binaires : 18

2.7.2 Les composées RCo5 : 21

2.8 Propriétés magnétiques 21

2.9 Références 29

2.1 Le magnétisme à l'échelle microscopique :

Dans ce paragraphe on va présenter quelques modèles simples qui rendent compte des trois principaux types de magnétisme à savoir :

- Celui des substances qui ne component pas d'atome magnétique (diamagnétisme).

- Celui des substances qui comportent des atomes magnétiques sans interaction mutuelle (paramagnétisme).

- Celui des substances comportant des atomes dont les moments magnetiques sont en forte interaction (ferro, antiférro, et ferrimagnétisme, etc.).

Les modéles décrits dans ce paragraphe s'appliquent aux substances dont les électrons responsables du magnétisme sont localises, pour celles dont le magnétisme est associé aux électrons de conduction , c.a.d : les électron itinérants, des modèles différents et moins intuitifs ont été développés, appeler magnétisme itinerant telle que le diamagnétisme de Landau, le paramagnétisme de Pauli et le ferromagnétisme de Stoner-Wohlfarth).

2.1.1 Le diamagnetisme des electrons localises :

une substance diamagnétique est une substance qui ne comporte que des atomes dépourvus de moment magnétique permanent, et qui présente une susceptibilité magnétique négative généralement faible et pratiquement indépendante de la température(Cyrot et Trémolet de Lacheisserie).

2.1.2 Spin et états orbitaux des électrons

Dans cette section, le modèle vectoriel des atomes magnétiques sera brièvement passé en revue qui peut servir de référence pour la description plus détaillée du comportement magnétique de systèmes de moments localisés décrits plus loin. Notre intérêt principal dans le modèle vectoriel de atomes magnétiques entraîne les états de spin et les états orbitaux des atomes libres, leur couplage, et le moment total ultime des atomes.

La mécanique quantique des atomes au moyen de l'équation Schrödinger a conduit à des informations sur les niveaux d'énergie qui peuvent être occupés par les électrons.

Les états sont caractérisés par quatre nombres quantiques :

— Le nombre quantique total ou principal n.

— Le nombre quantique du moment angulaire l orbital décrit le moment angulaire du mouvement orbital.

— Le nombre quantique magnétique ml décrit la composante du moment cinétique orbital l dans une direction particulière.

— Le nombre quantique de spin ms décrit la composante du spin électronique s dans une direction particulière, généralement la direction du champ appliqué.

L'électron en mouvement peut être considéré comme un courant circulant dans un fil qui coïncide avec l'orbite des électrons.

Les effets magnétiques correspondants peuvent alors être dérivés en considérant la couche magnétique équivalente. Un électron avec un moment angulaire orbital $\hbar l$ a un moment magnétique associé

$$\vec{\mu}_l = -\frac{|e|}{2m}\hbar\vec{l} = \mu_B\vec{l} \tag{2.1}$$

Où μ_B est appelé le magnéton de Bohr. La valeur absolue du moment magnétique est donnée par

$$\left|\vec{\mu}_l\right| = \mu_B\sqrt{l(l+1)} \tag{2.2}$$

a projection suivant z est

$$\mu_{lz} = -m_l\mu_B \tag{2.3}$$

Pour le moment ongulaire de spin on a

$$m_s = -g_e\frac{e}{2m_e c}\mathrm{S} \tag{2.4}$$

ou $g_e = 2.002319304386$ est le facteur g electronique et μ_B est le magneton du Bohr.

2.1.3 Le modèle de vecteur des atomes :

En décrivant l'origine atomique du magnétisme, il faut considérer les mouvements orbitaux et spinnels des électrons et l'interaction entre eux. Le moment angulaire orbital total d'un atome donné est défini comme [1]

$$\vec{\mathrm{L}} = \sum_i \vec{l_i} \tag{2.5}$$

Où la sommation s'étend sur tous les électrons. Ici, il faut garder à l'esprit que la sommation sur un couche complet est nulle, les seules contributions provenant des couches incomplètes. Les mêmes arguments s'appliquent au moment angulaire total du spin, défini comme les résultantes

$$\vec{\mathrm{S}} = \sum \vec{s_i} \tag{2.6}$$

Les interactions $\vec{\mathrm{S}}$ et $\vec{\mathrm{L}}$ qui en résultent pour former le moment angulaire total résultant ainsi formé sont plutôt faiblement couplées à travers le couplage spin-orbite.

$$\overrightarrow{\mathrm{J}} = \overrightarrow{\mathrm{L}} + \overrightarrow{\mathrm{S}} \tag{2.7}$$

Ce type de couplage est appelé couplage Russell-Saunders et il a été prouvé être applicable à la plupart des atomes magnétiques.

Le nombre quantique principal du moment angulaire total J peut prendre les valeur de L−S a L+S , Un tel groupe de niveaux est appelé un multiplet. Le niveau le plus bas en énergie est appelé le niveau de multiplet de l'état fondamental.

La division en les différents types de niveaux de multiplet se produit parce que les moments angulaires L et S interagissent les uns avec les autres via l'interaction spin-orbite, avec une constante de couplage d'énergie d'interaction $\lambda.\vec{L}.\vec{S}$ (ou λ est la constante de couplage spin-orbite). Du fait de cette interaction, les vecteurs $\vec{L}$ et $\vec{S}$ exercent un couple les uns sur les autres ce qui les amène à précesser autour du vecteur constant $\vec{J}$. Ceci conduit à une situation telle que montrée sur la

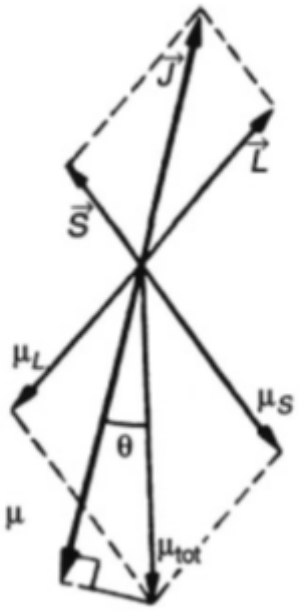


FIGURE 2.1 – Interaction spin-orbite entre S et L

Fig.2.1, où les moments dipolaires $\overrightarrow{\mu_l} = -\mu_B \overrightarrow{L}$ et $\overrightarrow{\mu_s} = -g_e \mu_B \overrightarrow{S}$ correspondant au moment orbital et de spin, se précèssent également autour de J.

Il est important de réaliser que le moment total $\overrightarrow{\mu_{tot}} = \overrightarrow{\mu_L} + \overrightarrow{\mu_s}$ est pas colinéaire avec J mais est incliné vers le spin en raison de son rapport gyromagnétique plus grand.

On peut voir sur la figure 1 que le vecteur $\overrightarrow{\mu_{tot}}$ fait un angle θ avec J et aussi des précessions autour de J.

La fréquence de précession est généralement assez élevée, de sorte que seule la composante de $\overrightarrow{\mu_{tot}}$ le long de J est observée, tandis que la moyenne des autres composantes est nulle. Les

propriétés magnétiques sont donc déterminées par la quantité

$$\mu = \mu_{tot} \cos\theta = -g_J \mu_B J. \tag{2.8}$$

Nous pouvons utiliser les règles de Hund pour prédire les valeurs de L, S et J pour l'atome libre dans son état fondamental. Les règles de Hund sont :

1. La valeur de S prend son maximum dans la mesure permise par le principe d'exclusion.
2. La valeur de L prend aussi son maximum dans la mesure permise par la règle (1).
3. Si le shell est à moitié plein, le niveau de multiplet à l'état fondamental a J = L − S, mais si le shell est plus qu'à moitié plein, le niveau de multiplet à l'état fondamental a J = L + S.

La plupart des éléments de lanthanides ont une orbitalle 4f incomplètement remplie. On peut facilement vérifier que l'application des règles de Hund conduit aux états fondamentaux énumérés dans le tableau 1.

La variation de L et S à travers la série des lanthanides est également illustrée à la Fig.2. ou G est le facteur de De Gennes G = $(gJ-1)^2 J(J+1)$

Dans le tableaux 2.1, la valeur G est normaliser selon celle du Gd^{3+}, il est claire que la valeur

TABLEAU 2.1 – La variation de L et S à travers la série des lanthanides est également illustrée à la Fig.2. ou G est le facteur de De Gennes G = $(gJ-1)^2 J(J+1)$

Ion	$4f^n$	Ground term	S	L	J	g	$g\sqrt{J(J+1)}$	gJ	G*
La^{3+}	0	$^1S_0$	0	0		0	0	0	0
Ce^{3+}	1	$^2F_{5/2}$	1/2	3	5/2	6/7	2.54	2.14	0.011
Pr^{3+}	2	$^3H_4$	1	5	4	4/5	3.58	3.20	0.051
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	3/2	6	9/2	8/11	3.62	3.28	0.116
Pm^{3+}	4	$^5I_4$	2	6	4	3/5	2.68	2.40	0.217
Sm^{3+}	5	$^6H_{5/2}$	5/2	5	5/2	2/7	0.84	0.72	0.283
Eu^{3+}	6	$^7F_0$	3	3	0	0	0	0	0
Gd^{3+}	7	$^8S_{7/2}$	7/2	0	7/2	2	7.94	7	1
Tb^{3+}	8	$^7F_6$	3	3	6	3/2	9.72	9	0.667
Dy^{3+}	9	$^6H_{15/2}$	5/2	5	15/2	4/3	10.63	10	0.450
Ho^{3+}	10	$^5I_8$	2	6	8	5/4	10.60	10	0.286
Er^{3+}	11	$^4I_{15/2}$	3/2	6	15/2	6/5	9.59	9	0.162
Tm^{3+}	12	$^3H_6$	1	5	6	7/6	7.57	7	0.074
Yb^{3+}	13	$^2F_{7/2}$	1/2	3	7/2	8/7	4.54	4	0.020
Lu^{3+}	14	$^1S_0$	0	0	0	−	0	0	0

maximale du S est atteinte quand le shell est à moitié plein [4].

Pour être complet, il est mentionné ici que les composantes du moment angulaire total J dans une direction particulière sont décrites par le nombre magnétique quantique m_J.

Dans la plupart des cas, la direction de quantification est choisie dans la direction du champ.

Pour des raisons pratiques, nous laisserons tomber l'indice J et écrirons simplement m pour indiquer le nombre quantique magnétique associé au moment angulaire total J.

2.2 Paramagnétisme et la fonction de Brillouin

Une fois que nous avons appliqué le modèle vectoriel et les règles de Hund pour trouver les nombres quantiques J, L et S du multiplet fondamental d'un type donné d'atome, nous pouvons décrire les propriétés magnétiques d'un système de tels atomes uniquement sur la base de ces nombres quantiques et du nombre d'atomes N contenus dans le système considéré. Si l'axe de quantification est choisi dans la direction z, L'aimantation M du système peut alors être trouvée à partir de la moyenne statistique $\langle \mu_z \rangle$ du moment magnétique$\mu_z = -g\mathrm{J}m\mu_\mathrm{B}$. Cette moyenne statistique est obtenue en pesant le moment magnétique μ_z de chaque état par la probabilité que cet état est occupé et en sommant sur tous les états [4] :

$$\mathrm{M} = \mathrm{N}\left(\mu_z\right) = \mathrm{N}.\frac{\sum_{m=-\mathrm{J}}^{\mathrm{J}} -g\mathrm{J}m\mu_\mathrm{B}\exp\left(-g\mathrm{J}m\mu_\mathrm{B}\mathrm{H}/k\mathrm{T}\right)}{\sum_{m=-\mathrm{J}}^{\mathrm{J}}\exp\left(-g\mathrm{J}m\mu_0\mu_\mathrm{B}\mathrm{H}/k\mathrm{T}\right)}. \tag{2.9}$$

Ce qui nous donne

$$\mathrm{M} = \mathrm{N}g\mu_\mathrm{B}\mathrm{J}\mathrm{B}_\mathrm{J}\left(y\right), \tag{2.10}$$

Avec

$$\mathrm{B}_\mathrm{J}\left(y\right) = \frac{2\mathrm{J}+1}{2\mathrm{J}}\coth\frac{(2\mathrm{J}+1)\,y}{2\mathrm{J}} - \frac{1}{2\mathrm{J}}\coth\frac{y}{2\mathrm{J}} \tag{2.11}$$

et

$$y = \frac{g\mathrm{J}\mu_\mathrm{B}\mu_0\mathrm{H}}{k\mathrm{T}} \tag{2.12}$$

Sachant que dans cette expression H est le champ responsable de la division du niveau en (2J +1) sous états de l'état fondamental. Dans la plupart des cas, H est le champ magnétique appliqué de l'extérieur, bien que dans certains matériaux, des champs internes sont également présents, ce qui peut provoquer la division du niveau principal en (2J + 1) sous couches.

La susceptibilité magnétique est définie comme suite : $\chi = \mathrm{M}/\mathrm{H}$, en peut donc deduir la lois de Curie [4] :

$$\chi = \frac{\mathrm{N}\mu_0 g^2\mathrm{J}\left(\mathrm{J}+1\right)\mu_\mathrm{B}^2}{3k\mathrm{T}} = \frac{\mathrm{C}}{\mathrm{T}} \tag{2.13}$$

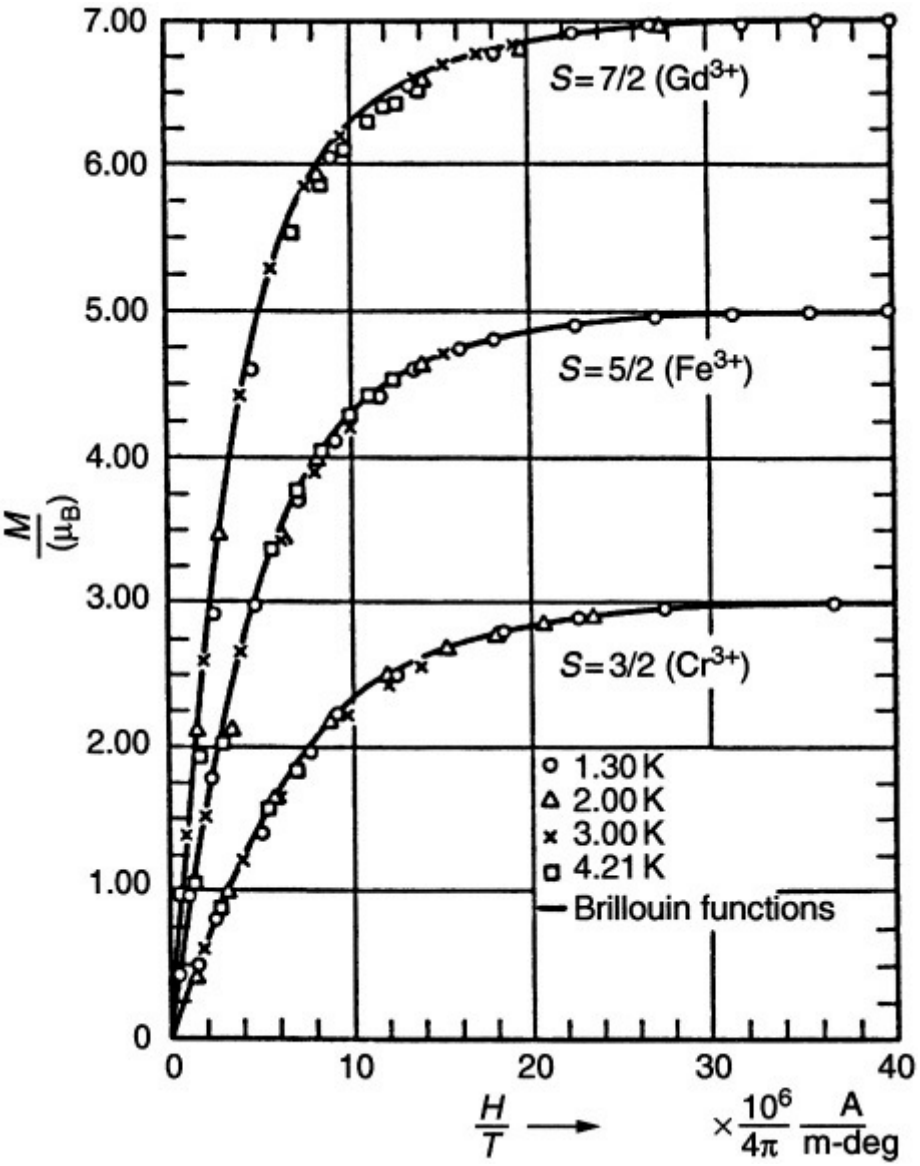


FIGURE 2.2 – Magnétisation M en ($\mu_B/atom$) de plusieurs composant paramagnétiques contenant Cr+3 ,Fe+3, Gd+3.en fonction de μ_0H/T [17]

2.3 L'interaction d'échange de heisenberg :

Il résulte des résultats décrits dans les sections précédentes que tous les N moments atomiques d'un système s'alignent parallèlement si les conditions de température et de champ appliqué sont telles que pour tous les atomes magnétiques participants seulement le niveau le plus bas est occuper, L'aimantation du système est alors dite saturée, aucune valeur plus élevée que $M_s = Ng\mu_B J$ né possible.

Sur la base de notre compréhension de l'aimantation en termes de division de niveau et de population de niveau discutée dans la section précédente, l'apparition de l'aimantation spontanée serait compatible avec la présence d'un énorme champ magnétique interne H_m. Ce champ interne devrait alors pouvoir produire une division de niveau d'amplitude suffisante pour que pratiquement seul le plus bas niveau m = -J soit peuplé. Heisenberg a montré en 1928 [16], qu'un tel champ interne peut résulter d'une interaction d'échange quantique entre les spins atomiques. Le hamiltonien d'échange de Heisenberg est habituellement écrit sous la forme :

$$H_{exch} = -\sum_{i<j} 2J_{ij} S_i S_j, \tag{2.14}$$

On peut montré que $H_{exch} = -\mu_0 \mu H_m = -\mu_0 \mu N_m H_m$ avec N_m est appelé la constante du champ moléculaire ou la constante de champ de Weiss.

L'interaction d'échange entre deux moments de spin voisins introduits dans l'équation précédente à la même origine que l'interaction d'échange entre deux électrons sur le même atome, où elle peut conduire à des états de spin parallèles et antiparallèles.

L'interaction d'échange entre deux moments de spin voisins résulte du chevauchement entre les orbitales magnétiques de deux atomes adjacents. Cette interaction dite d'échange direct est fort en particulier pour les métaux 3d, en raison de l'étendue du nuage de charge d'électron 3d relativement grande.

Slater a trouvé qu'il existe une corrélation entre la nature de l'interaction d'échange (signe de la constante d'échange de l'équation précidente) et le rapport (r_{ab}/r_d) où (r_{ab}) représente la distance interatomique et (r_d) le rayon de l'enveloppe **d** incomplètement remplie.

Les grandes valeurs de ce rapport correspondaient à une constante d'échange positive, tandis que pour les petites valeurs, elle était négative [13].

Sommerfeld et Bethe (1933) [35] ont fait des calculs quantiques basés sur l'approche de Heitler-London. Ces calculs ont largement confirmé le résultat de Slater et ont conduit à la courbe de Bethe-Slater représentée sur la figure 2.3.[13] Selon cette courbe, l'interaction d'échange entre les moments de deux atomes 3d similaires change lorsque ceux-ci sont rapprochés. Il est rela-

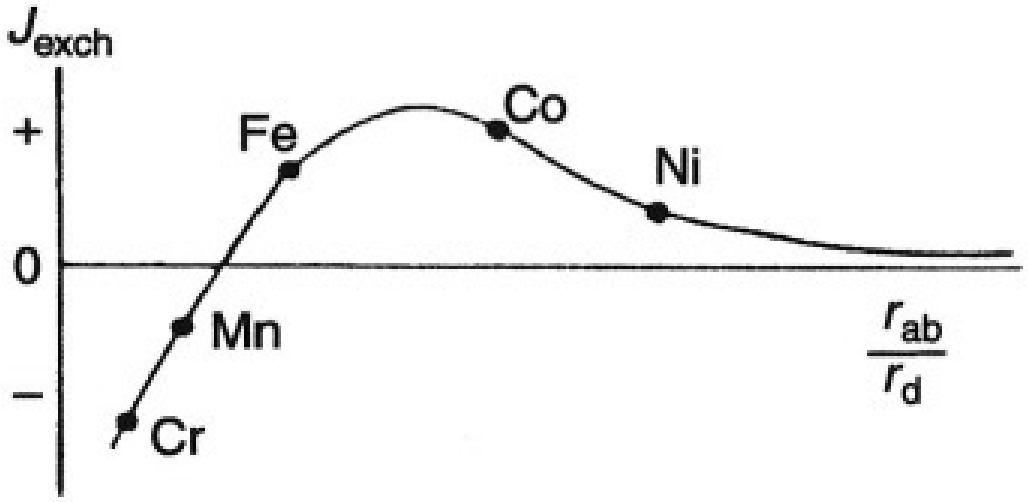


FIGURE 2.3 – La courbe Bethe-Slater repésnetant l'echane en fonction du raport de distence relative.

tivement petit pour les grandes distances interatomiques, passes par un maximum, et devient finalement négatif pour des distances interatomiques plutôt petites.

Cette courbe a été la plus efficace pour séparer les éléments 3d ferromagnétiques comme Ni, Co et Fe (arrangements de moment parallèle) des éléments antiferromagnétiques Mn et Cr (arrangements de moments antiparallèles).

2.4 Feromagnétisme :

Le champ total rencontré par les moments magnétiques comprend le champ appliqué H et le champ moléculaire ou champ de Weiss H_m [4, 49] : $\overrightarrow{H_{tot}} = \overrightarrow{H} + \overrightarrow{H_m} = \overrightarrow{H} + N_W\overrightarrow{M}$.

Dans des température plus grand que la température de Curie, les moments magnétiques ne serons plus ordonné dans un matériau ferromagnétique.

D'où la formule de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - N_W C} = \frac{C}{T - \theta_p}, \tag{2.15}$$

Il décrit la dépendance en température de la susceptibilité magnétique pour des températures supérieures à T_c.

On remarque qu'à T=$\theta_p$la susceptibilité diverge ce qui implique qu'on peut avoir une aimantation non nulle dans un champ appliqué nul. Ceci correspond exactement à la définition de la température de Curie, étant la limite supérieure pour avoir une aimantation spontanée.

$$\theta_p = T_C = N_W C = \frac{N_W N \mu_0 g^2 J (J+1) \mu_B^2}{3k}, \tag{2.16}$$

Si la température est entre T = 0 et T_C ,l'aimantation réduite est donner par :

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J\left(\frac{3J}{J+1}.\frac{T_C}{T}.\frac{M(T)}{M(0)}\right), \tag{2.17}$$

Cette relation montre que pour un J donné la variation de l'aimantation réduite $\frac{M(T)}{M(0)}$ avec la température réduite dépend exclusivement de la forme de la fonction Brillouin BJ, la variation de l'aimantation réduite avec la température réduite peut être considérée comme une loi d'états correspondants qui devraient être respectés par tous les matériaux ferromagnétiques.

2.5 Antiferomagnetisme

Un antiferromagnétique simple peut être visualisé comme étant constitué de deux sousréseaux magnétiques (A et B). Dans l'état magnétiquement ordonné, les moments atomiques sont couplés parallèlement ou ferromagnétiquement dans chacun des deux sous-réseaux. Deux moments magnétiques atomiques appartenant à des sous-réseaux différents ont une orientation antiparallèle. Puisque les moments des deux sous-réseaux ont la même grandeur et qu'ils sont orientés dans des directions opposées, on trouve que l'aimantation totale d'un materiaux antiferromagnétique est essentiellement nulle (au moins à zéro kelvin).

Afin de décrire les propriétés magnétiques des antiferromagnétiques, nous pouvons utiliser les mêmes concepts que dans la section précédente. Cependant, il sera clair que le champ moléculaire provoqué par les moments d'un même sous-réseau sera différent de celui provoqué par les moments de l'autre sous-réseau (antiparallèle).

Le champ total vu par les moments des sous-réseaux A et B peut alors être écrit comme[4] :

$$\begin{cases} \overrightarrow{H_A} = \overrightarrow{H} + N_{AA}\overrightarrow{M_A} + N_{AB}\overrightarrow{H_B}, \\ \overrightarrow{H_B} = \overrightarrow{H} + N_{BA}\overrightarrow{M_A} + N_{BB}\overrightarrow{M_B}, \end{cases} \tag{2.18}$$

avec $N_{AA}, N_{BB}, N_{AB}, N_{BA}$ sont les constant du champ moléculaire de chaque sous réseau, $\overrightarrow{H}$ est le champ externe, et les moments des sous réseaux A et B sont $\overrightarrow{M_A}$ et $\overrightarrow{M_B}$ (resp.), et ont une valeur absolut eguale à $\frac{1}{2}NgJ\mu_B$.

De ce fait on peut monter que :

$$M = M_A + M_B = \frac{2C'}{T}\left(H + \frac{1}{2}N_1M + \frac{1}{2}N_2M\right) = \frac{C}{T}\left(H + \frac{1}{2}M(N_1+N_2)\right) \tag{2.19}$$

Avec

$$\chi = \frac{C}{T - \frac{1}{2}C(N_1+N_2)} = \frac{C}{T-\theta_p}, \tag{2.20}$$

et

$$C = \frac{\frac{1}{2}Ng^2\mu_0 J(J+1)\mu_B^2}{3k} \tag{2.21}$$

et θ_p est la température de Curie paramagnétique, et la température de Néel est définie comme suit : $T_N = \frac{1}{2}C(N_1 + N_2)$.

La susceptibilité d'un matériau antiferromagnétique suit le comportement de Curie-Weiss, comme dans le cas ferromagnétique. Cependant, pour les antiferromagnétiques θ_p n'est pas égale à la température de Néel $(\theta_p \neq T_N)$.

2.6 Ferrimagnétisme

Dans les matériaux ferrimagnétiques, contrairement aux antiferromagnétiques décrits dans la section précédente, les moments magnétiques des sous-réseaux A et B ne sont pas égaux. Les atomes magnétiques (A et B) dans un cristalle ferrimagnétique occupent deux types de sites de réseau qui ont des environnements cristallographiques différents. Chacune des sous-stations est occupée par l'une des espèces magnétiques, avec un alignement ferromagnétique (parallèle) entre les moments résidant sur le même sous-réseau. Cependant, il existe un alignement antiferromagnétique (antiparallèle) entre les moments A et B. Puisque le nombre d'atomes A et B par unité de cellule est généralement différent, et que les valeurs des moments A et B sont différentes, il y a aimantation spontanée non nulle ci-dessous de TC à zéro Kelvin, il atteint la valeur $M_S = \left|N_A g_A J_A - N_B g_B J_B\right|$, nous pouvons représenter l'interaction d'échange entre les différents spins par l'Hamiltonien $H_{exch} = -\sum_{i<j} 2J_{ij}S_iS_j$,nous pouvons représenter les trois types de magnétisme coopératif conduisant à des moments magnétiques ordonnés comme suit :

— Si $J_{AA} > 0$ L'ordre est ferromagnétique.

— Si $J_{AB} < 0$ et $J_{AA} = J_{BB}$ L'ordre est antiferromagnétique.

— Si $J_{AB} < 0$ et $J_{AA} \neq J_{BB}$ L'ordre est ferrimagnétique

2.7 Généralités sur les intermétalliques à base des terres rare :

Le groupe des lanthanides comprend les éléments ayant les numéros atomiques 57-71 dans le tableau périodique. Dans la nature, ces éléments sont toujours trouvés ensemble et sont généralement accompagnés d'yttrium. Il est devenu coutumier de désigner le groupe d'éléments constitué par les lanthanides et l'yttrium comme groupe des terres rares. éléments.

Les terres rares peuvent être divisées en trois groupes [50] :

1. Les lanthanides normalement trivalents, à savoir du lanthane à l'Lutétium, sauf l'europium et l'ytterbium, mais y compris l'yttrium,

2. L'europium et l'ytterbium, qui dans la plupart des systèmes se comportent comme des atomes divalents, de la même manière que les alcalino-terreux (calcium, strontium, baryum),
3. Scandium.

Les trois comportements différents sont dus à la fois à l'état de valence et pour des raisons dimensionnelles. De plus, dans certains systèmes, le cérium et l'ytterbium (et rarement l'europium, le samarium et le thulium) présentent des instabilités de valence, donnant lieu à des propriétés physiques anormales décrites par plusieurs modèles théoriques (valence intermédiaire, systèmes de Kondo, fermions lourds).

La configuration électronique externe déterminant le nombre et la nature des électrons de valence est sensiblement la même pour ces 15 éléments. Il en va de même pour leurs rayons atomiques ou métalliques qui diffèrent mutuellement de quelques pourcents seulement (à l'exclusion des états de valence anormaux). Il n'est donc pas surprenant que les propriétés chimiques des éléments des terres rares sont assez similaires. Cela a plusieurs conséquences importantes.

En premier lieu, il présente des difficultés considérables à séparer ces éléments les uns des autres. Dans le passé, cela a considérablement entravé la recherche sur ces éléments ou sur leurs composés, non seulement parce que la pureté réalisable était insatisfaisante mais aussi à cause des considérations de prix. La découverte de résines échangeuses d'ions [48] a rendu ces éléments commercialement disponibles à une pureté raisonnable, ce qui a considérablement favorisé la recherche. De nos jours, le développement des processus de transport d'électrons a permis d'obtenir des puretés pas très inférieures à celles des métaux n'appartenant pas au groupe des terres rares.

Deuxièmement, la similarité chimique mentionnée conduit à un comportement plus ou moins uniforme lorsque les métaux des terres rares sont combinés avec d'autres métaux. En gros, on peut dire que si un membre du groupe forme un composé intermétallique d'une composition et d'une structure cristalline données, tous les autres membres agiront de la même manière. Contrairement aux propriétés chimiques, les propriétés physiques peuvent varier sensiblement au sein d'une telle série de composés isotypiques. En raison du remplissage de l'orbital d'électrons 4f (située à l'intérieur des atomes de lanthanide), le spin et le moment orbital montreront une grande variation quand on passe du composé de La au composé de Lu correspondant. Ceci offre la possibilité d'étudier des modèles théoriques dans lesquels le spin et le moment orbital apparaissent comme des paramètres dans une grande variété de conditions différentes.

Cela est vrai, en particulier, puisque chaque élément de terres rares, lorsqu'il est combiné avec un partenaire non-terre rare, peut souvent former des composés à plus d'une composition ou avec plus d'une structure cristalline.

La classe des composés formés entre les terres rares et les métaux de transition 3d présente un intérêt particulier. Le nombre total de ces composés est énorme. Des exemples sont connus où

la combinaison d'un élément de terres rares et d'un élément 3d donne lieu à plus de dix composés intermétalliques différents. L'intérêt pour ces composés est évident. Simultanément, on peut bénéficier ici des propriétés intrinsèques des deux composants, c'est-à-dire du moment magnétique élevé par atome et la forte anisotropie magnétocristalline par ion du partenaire des terres rares, et du couplage des moments magnétiques élevées des métal de transition 3d.

En effet, la majorité des études sur les intermétalliques de transition des terres rares rapportées dans la littérature traitent des propriétés magnétiques de ces composés. Ce n'est que dans un petit nombre de cas que d'autres propriétés physiques ont été étudiées, mais même ces études ont été réalisées afin d'obtenir une meilleure compréhension de la nature des interactions magnétiques.

La plupart de la présente revue est consacrée à ces raisons. propriétés des intermétalliques de transition des terres rares. Une sous-classe est formée par les composés dans lesquels le partenaire de terres rares ne porte aucun moment magnétique (La, Lu, Y et Ce tétravalent). Les composés appartenant à cette sous-classe ont reçu beaucoup d'attention car ils offrent une bonne occasion d'étudier l'origine et la nature du magnétisme à électrons 3d. L'avantage par rapport aux solutions solides de métaux de transition 3d, utilisés dans le passé pour de telles études, provient principalement de l'ordre atomique élevé dans les composés intermétalliques. Les atomes 3d ne se trouvent pas au hasard mais sont fixés dans des positions cristallographiques bien définies.

Des informations assez concluantes sur le magnétisme à électrons 3d peuvent donc être obtenues au moyen de techniques avancées telles que la résonance magnétique nucléaire, l'effet de Mossbauer et la diffraction avec des neutrons polarisés. Au cours des dernières années, l'étude des composés intermétalliques entre les terres rares et les métaux de transition a été stimulée par la découverte que plusieurs de ses membres peuvent être utilisés comme matériaux de départ pour des aimants permanents d'excellente qualité.

2.7.1 Les composées binaires :

La méthode des cartes structurelles (*structural maps* [7, 43], largement utilisée depuis de nombreuses années et largement appliquée aux composés intermétalliques par Villars (1995), met en évidence les facteurs physiques qui influencent la stabilité de phase. La figure 2.4 montre l'occurrence et la

structure cristalline des phases binaires avec les quatre compositions les plus fréquentes formées par les terres rares trivalentes et l'yttrium. Seules les phases stables dans des conditions normales de température et de pression sont respectées.

Les éléments X sont disposés comme dans le tableau périodique, et cette séquence semble être l'un des facteurs de rationalisation les plus importants ; regroupement de la plupart des types

de structure dans certaines régions est observée. Concernant les RX_3, les phases, on observe une grande variété de types structuraux. Sauf pour le type $AuCu_3$ (avec la notation de Pearson cP4) [29], qui est réparti sur presque tout le tableau périodique, les autres types ne semblent stables que dans des régions particulières : de gauche à droite la séquence est $NbBe_3$, (hR36) et $CeNi_3$ (hp24) , puis $TiCu_3$, (oP8), BiF_3, (cF16). et $SnNi_3$, (hP8).

Il est connu que $NbBe_3$, et $CeNi_3$, sont étroitement liés, tandis que les types $AuCu_3$, $SnNi_3$, $TiCu_3$, $ErCd_3$, (oC16), $HoAl_3$ (hR60), $TiNi_3$, (hP16), $BaPb_3$, (hR36) et $PuGa_3$, (hR48) sont tous basés sur des empilements différents de couches serrées. Les domaines de stabilité des différents types structuraux peuvent être reconnus même pour les composés RX_2 : par exemple, les phases de Laves (types de structures : $MgCu_2$ (cF24) et $MgZn_2$ (hP12)) se forment principalement des éléments de transition, puis le $MoSi_2$ tétragonal (tI6) est aussi une phase existente, suivi par les types AlB_2 (hP3), $CeCu_2$ (o112) et $CeCd_2$ (hP3), tous trois étroitement corrélés et basés sur la coordination prismatique trigonale de l'atome X.

Les types CaC2 (tI6) alpha-ThSi2 (t112), ZrSi2 (oC12), TbGe2 (oC24), LaP2 (mC48), NdAs2 (mP12) et $SmSb_2$ (oC24) se produisent seulement avec les éléments des groupes 4B et 5B, et sont principalement régies par la géométrie de liaison du sous-réseau X.

Une situation plutôt complexe peut être observée dans le tableau RX de la figure 2.4, où les trois types les plus fréquents (CsCl (cP2), CrB (oC8), FeB (oP8)) apparaissent dans des domaines se chevauchant partiellement. Comme déjà souligné (Schob et Parthk, 1965, Hohnke et Parthk, 1966)[33][18], les composés de type CrB et FeB, dominés par la coordination prismatique trigonale des atomes X, sont séparés en deux classes, et les prismes allongés ou comprimés sont trouvé lorsque X est un élément p ou un métal de transition, respectivement. Les phases cristallisant dans le type NaCl (cF8) sont restreintes aux éléments du groupe 5B, et peuvent être classées comme des composés de valence normale.

Le type hexagonal Mn_5Si_3 (hP16) apparaît fréquemment parmi les phases R_5X_3. On sait depuis de nombreuses années qu'en remplissant les interstices octaédriques de cette structure, un type ternaire ordonné Hf_5Sn_3Cu (ou Mo_5Si_3C, hP18) est formé, et plusieurs stannides [25], plumbides [30] et bismuthides de terres rares ont été signalé [51]. Dans les années plus récentes, cette structure remplie a été trouvée pour des composés tels que La_5Ge_3Z et La_5Pb_3Z, avec un large éventail des éléments Z allant des métaux de transition aux halogènes (Kwon et al., 1990, Guloy et Corbett, 1992, 1993, 1994)[14, 15, 21, 33]. Les composés binaires correspondants existent avec la même structure Mn5Si3 non remplie, mais dans La_5Sn_3Z avec Z = Cx , Ox ce type de structure n'est stabilisé que par l'insertion du troisième élément, tandis que le composé parent La_5Sn_3 cristallise avec le W_5Si_3 tétragonal (tI32) type. De plus, le remplissage avec certains éléments particuliers peut provoquer une changement de structure, comme dans La_5Pb_3Z avec Z = N, O, où une déri-

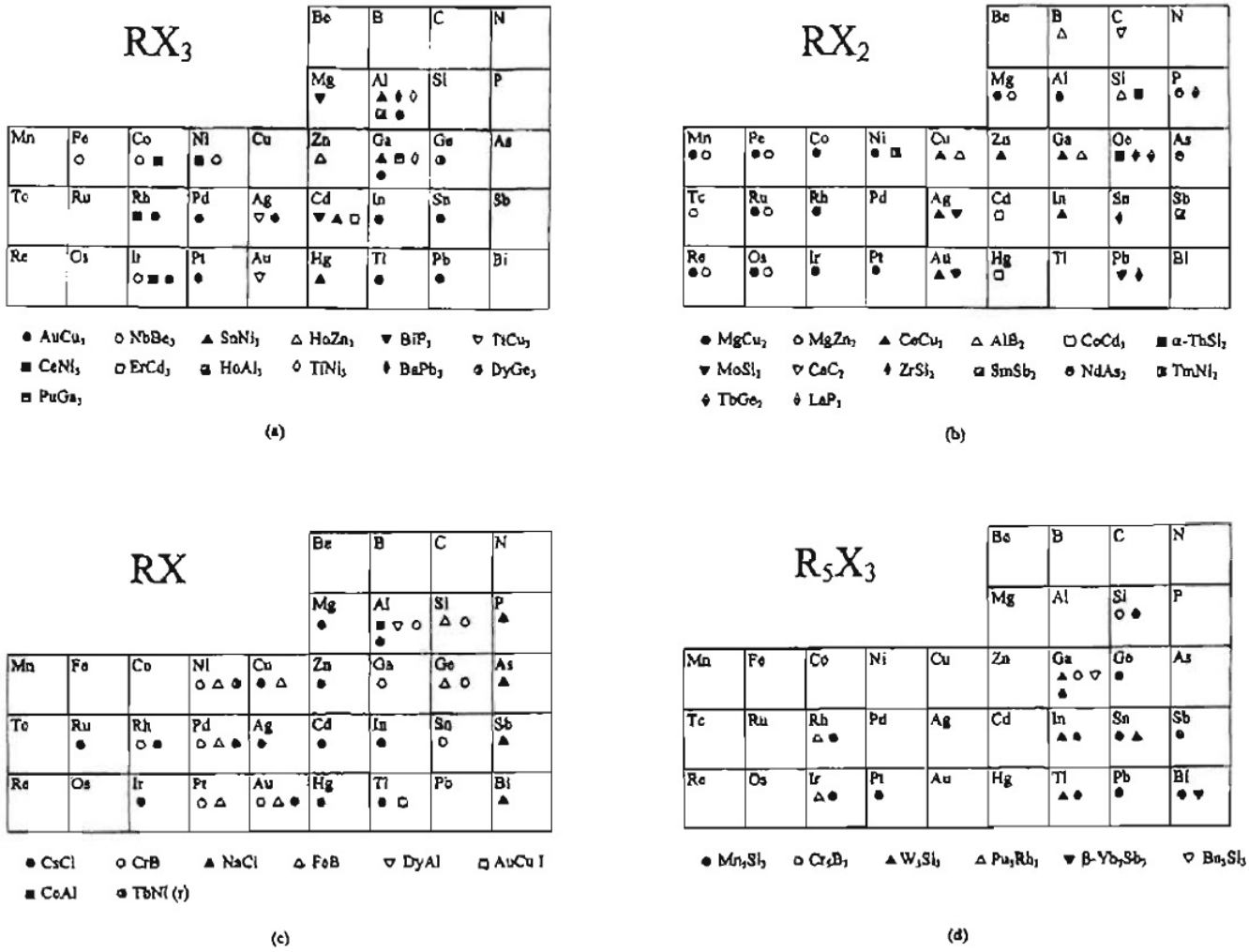


FIGURE 2.4 – Distribution des types structuraux se produisant pour les phases connues avec la composition RX_3 (a), RX_2 (b), RX (c) et R_5X_3 (d), où R est un tere rare trivalent et yttrium. Les symboles sont dessinés si au moins un composé de la série existe [50].

vée interstitielle de type tétragonal Cr_5B_3 (tI32) est formée. Des exemples de contamination par l'hydrogène, ont été trouvés dans les phases R_5X_3 avec R = Eu, Yb et X = Sb, Bi, précédemment rapporté dans la littérature pour avoir le type de structure orthorhombique Beta-Yb_5Sb_3 (oP32). Ce sont en réalité des composés R_5X_3Hx avec des atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels tétraédriques, mais après chauffage de ces produits sous vide poussé, des conditions à haute température, des phases hexagonales de type Mn_5Si_3 peuvent être obtenues (Leon-Escamilla et Corbett, 1998). Ainsi, la capacité d'insérer une variété d'éléments dans le réseau hôte d'une manière contrôlée peut être utile soit pour stabiliser les composés avec cette structure, ou pour obtenir des composés ayant des propriétés physiques et mécaniques intéressantes (Corbett et al., 1998).

2.7.2 Les composées RCo5 :

Les composés de terres rares-cobalt avec une structure de type $CaCu_5$ en particulier le composé $SmCo_5$ jouent un rôle important dans la fabrication d'aimants permanents à haute énergie. L'une des caractéristiques favorables est la force coercitive élevée que l'on peut atteindre en frittant des particules de poudre de ces composés. Récemment, il a été montré que $GdCo_5$ et $SmCo_5$ donnent lieu à une décomposition de l'eutectoïde à basse température et que son influence défavorable sur la force coercitive a été étudiée. Des valeurs adéquates pour la force coercitive ne peuvent être attendues que si le frittage est effectué dans la région limitée entre le point de fusion et la température de l'eutectoïde. En dehors de $SmCo_5$ d'autres composés de terres rares de ce type trouvent également leur voie de plus en plus dans les applications d'aimants permanents frittés. Nous avons donc étudié l'extension de la région de stabilité du $CaCu_5$ phase de la séquence des composés de terres rares-cobalt. Il a était montré que cette région est assez grande pour les éléments de terres rares plus légers mais diminue considérablement dans le cas des éléments de terres rares plus lourds et finit par disparaître.

2.8 Propriétés magnétiques

Les métaux RE sont des formateurs très prolifiques de composés intermitalliques, ces dernières années, un grand nombre de ces composés ont été préparés et étudiés de diverses manières.

Des études de leurs propriétés ont mis en lumière l'état électronique des composants. Les classes de composés qui ont été étudiées plus ou moins de cette manière sont les suivantes : Re_3Ni_7, ReM, ReM_2, ReM_3, Re_6M_{23}, ReM_5, ReM_7 et Re_2M_{17}, où Re représente une terre rare et M est un autre métal. Les composés ReM_2 (phases de lave) et ReM_5 (phases de Haucke) ont été particulièrement étudiés.

	structure	résultas μ_{sat} ($\mu_B/formule$)		Feromagnetique gJ (μ_B/atome tere rare)[a]		Paramagnetic $\mu_{satü}$ ($\mu_B/formule$)	résultas $g\sqrt{J(J+1)}(\mu_B$/atome tere rare)[a]	Ref
				Composés :	3-7			
Ce_7Ni_3	Th_7Ni_3					2.41	2.56	[19]
Pr_7Ni_3	Th_7Ni_3							
				Composés :	1-1			
CeAl	CeAl		AF[b]			2.44	2.56	[20] 32
PrAl	CeAl		AF			3.58	3.58	[20] 32
NdAl	CeAl		AF			3.52	3.62	[20] 32
CeNi	CrB	0		2.14		0.00	2.65	[46] 24
PrNi	CrB	2.26		3.20		3.9	3.58	[46] 24
NdNi	CrB	2.74		3.27		3.7	3.62	[46] 24
SmNi	CrB	0.23		0.71		-	-	[46] 24
GdNi	CrB	7.40		7.00		8.1	7.95	[46] 24
TbNi	CrB	7.74		9.00		9.7	9.72	[46] 24
DyNi	FeB	8.75		10.00		10.7	10.60	[46] 24
HoNi	FeB	8.65		10.00		10.7	10.60	[46] 24
ErNi	FeB	8.10		9.00		9.8	9.6	[46] 24
GdCu	CsCl		AF			8.46	7.94	[20, 47] 41-32
TbCu	CsC		AF			9.68	9.72	[47] 41
DyCu	CsC		AF			10.61	10.60	[47] 41
HoCu	CsC		AF			-	9.60	[47] 41
TmCu	CsC		AF			7.56	7.60	[47] 41
CeAg	CsC	0.95		2.14		-	-	[45]42
PrAg	CsC	1.55		3.20		3.44	3.58	[45]42
HoAg	CsC		AF			9.93	10.60	[45]42
PrSb	NaCl		VVP			3.63	3.58	[40] 43
NdSb	NaCl		AF			3.75	3.62	[3] 44
GdSb	NaCl		AF			8.1	7.94	[3] 44
HoSb	NaCl		AF			10.8	10.60	[3] 44

TABLEAU 2.2 – Moments de saturation et effectifs des composés intermétallique de type 1-1 et 3-7

à note que :

— a : dans tout les tableaux $g\sqrt{J(J+1)}$ et gJ sont calculés pour les ions tripositives.

— b : le symbole AF veut dire anti ferromagnétique, tandis que VVP est le paramagnétique de Van Vleck.

— c : Ce symbole dans tout les tableaux veut dire que les data concerne 1/6 de l'unité de formule.

— d : c'est une structure $ThZn_{17}$ modifié voir [31].

— e : le μ_{sat} dans ce cas est seullemnet 1/2 de l'unité de formule.

Le tableau 2.4 resument quelque composés ReM_3 et Re_6M_{23} de type 1-3 et 6-23, les composés ReM_5 sont montrés dans le tableau 2.5.

	structure	résultas μ_{sat} ($\mu_B/formule$)	Feromagnetique gJ (μ_B/atome tere rare)[a]	Paramagnetic $\mu_{satü}$ ($\mu_B/formule$)	résultas $g\sqrt{J(J+1)}$(μ_B/atome tere rare)[a]	Ref
			Composés : 1-2			
$CeAl_2$	$MgCu_2$		AF			33
$PrAl_2$	$MgCu_2$	2.62	3.20	3.48	3.58	[23]34
$NdAl_2$	$MgCu_2$	2.07	3.27	3.59	3.62	[23, 39]34-33
$GdAl_2$	$MgCu_2$	6.90	7.00	7.96	7.94	[23, 39]34-33
$TbAl_2$	$MgCu_2$	7.65	9.00			[23]34
$DyAl_2$	$MgCu_2$	8.75	10.00	10.58	10.60	[23]34
$HoAl_2$	$MgCu_2$	7.94	10.00	10.6	10.6	[23]34
$ErAl_2$	$MgCu_2$	7.04	9.00			[23]34
$TmAl_2$	$MgCu_2$	4.69	7.00			[23]34
$GdSi_2$	$\alpha ThSi_2$		AF	7.80	7.94	[34]35
$TbSi_2$	$\alpha ThSi_2$		AF	9.8	9.7	[34]35
$DySi_2$	$\alpha ThSi_2$		AF	10.4	10.6	[34]35
$HoSi_2$	$\alpha ThSi_2$		AF	10.4	10.6	[34]35
$ErSi_2$	AlB_2		AF	9.3	9.6	[34]35
$ErMn_2$	$MgZn_2$	7.86	9.00			[11]30
$TmMn_2$	$MgZn_2$	5.44	7.00			[11]30
$CeFe_2$	$MgCu_2$	2.38	2.14			[9]36
YFe_2	$MgCu_2$	2.91	0.00			[44]37
$SmFe_2$	$MgCu_2$	2.50	0.71			[44]37
$GdFe_2$	$MgCu_2$	3.35	7.00			[24]38
$TbFe_2$	$MgCu_2$	3.68	9.00			[44]37
$DyFe_2$	$MgCu_2$	4.91	10.00			[24]38
$HoFe_2$	$MgCu_2$	5.11	10.00			[44]37
$ErFe_2$	$MgCu_2$	4.75	9.00			[44]37
$TmFe_2$	$MgCu_2$	2.52	7.00			[44]37
$LuFe_2$	$MgCu_2$	2.97	0.00			[44]37
YCo_2	$MgCu_2$	0.10	0.00			[10]25
$ErIr_2$	$MgCu_2$	6.10	9.00			[2]39
$TmIr_2$	$MgCu_2$	2.92	7.00			[2]39
$YbIr_2$	$MgCu_2$	1.70	4.5			[2]39
$PrPt_2$	$MgCu_2$	1.67	3.20			[6]40
$NdPt_2$	$MgCu_2$	1.60	3.27			[6]40
$GdPt_2$	$MgCu_2$	6.77	7.00			[6]40
$TbPt_2$	$MgCu_2$	6.67	9.00			[6]40
$DyPt_2$	$MgCu_2$	7.34	10.00			[6]40
$HoPt_2$	$MgCu_2$	7.65	10.00			[6]40
$ErPt_2$	$MgCu_2$	7.26	9.00			[6]40

TABLEAU 2.3 – Moments de saturation est effectifs des composés intermétallique de type 1-2

	structure	résultas μ_{sat} ($\mu_B/formule$)	Feromagnetique gJ (μ_B/atome tere rare)[a]		Paramagnetic $\mu_{satü}$ ($\mu_B/formule$)	résultas $g\sqrt{J(J+1)}$(μ_B/atome tere rare)[a]	Ref
			Composés	1-3			
$CeIn_3$	$AuCu_3$				2.70	2.56	[42]29
$CeSn_3$	$AuCu_3$				2.8	2.56	[42]29
$PrSn_3$	$AuCu_3$				3.42	3.58	[42]29
$NdSn_3$	$AuCu_3$				3.6	3.62	[42]29
$GdSn_3$	$AuCu_3$				8.0	7.94	[42]29
$CePb_3$	$AuCu_3$				2.74	2.56	[42]29
			Composés	6-23			
Sm_6Mn_{23}	Th_6Mn_{23}	0.5^c	0.71				[8]45
Nd_6Mn_{23}	Th_6Mn_{23}	1.6^c	3.27				[8]45
Gd_6Mn_{23}	Th_6Mn_{23}	8.3^c	7.00				[8]45
Tb_6Mn_{23}	Th_6Mn_{23}	7.5^c	9.00				[8]45
Dy_6Mn_{23}	Th_6Mn_{23}	8.6^c	10.00				[8]45
Ho_6Mn_{23}	Th_6Mn_{23}	8.3^c	10.00				[8]45
Er_6Mn_{23}	Th_6Mn_{23}	7.7^c	9.00				[8]45
Tm_6Mn_{23}	Th_6Mn_{23}	5.3^c	7.00				[8]45
Lu_6Mn_{23}	Th_6Mn_{23}	1.6^c	0.00				[8]45

TABLEAU 2.4 – Moments de saturation est effectifs des composés intermétallique de type 1-3 et 6-23.

	structure	résultas μ_{sat} ($\mu_B/formule$)	Feromagnetique gJ (μ_B/atome tere rare)[a]	Paramagnetic $\mu_{satü}$ ($\mu_B/formule$)	résultas $g\sqrt{J(J+1)}$(μ_B/atome tere rare)[a]	Ref
YCo_5	$CaCu_5$	8.1	0.00			[26]46
$CeCo_5$	$CaCu_5$	7.4	2.14			[26]46
$PrCo_5$	$CaCu_5$	9.9	3.20			[5]47
$NdCo_5$	$CaCu_5$	10.5	3.27			[26]46
$SmCo_5$	$CaCu_5$	7.8	7.71			[26]46
$GdCo_5$	$CaCu_5$	1.3	7.00			[26]46
$TbCo_5$	$CaCu_5$	0.7	9.00			[26]46
$DyCo_5$	$CaCu_5$	1.6	10.00			[26]46
$HoCo_5$	$CaCu_5$	1.9	10.00			[26]46
$ErCo_5$	$CaCu_5$	1.4	9.00			[26]46
$TmCo_5$	$CaCu_5$	1.6	7.00			[26]46
$LaNi_5$	$CaCu_5$	0.0	0.00			[27]48
YNi_5	$CaCu_5$	0.0	0.00			[27]48
$CeNi_5$	$CaCu_5$	0.2	2.14			[27]48
$PrNi_5$	$CaCu_5$	AF	3.20			[36]49
$NdNi_5$	$CaCu_5$	2.25	3.27			[36]49
$SmNi_5$	$CaCu_5$	0.7	0.71			[27]48
$GdNi_5$	$CaCu_5$	6.8	7.00			[36]49
$TbNi_5$	$CaCu_5$	7.0	9.00			[36]49
$DyNi_5$	$CaCu_5$	9.05	10.00			[36]49
$HoNi_5$	$CaCu_5$	8.1	10.00			[27]48
$TmNi_5$	$CaCu_5$	6.7	7.00			[36]49

TABLEAU 2.5 – Moments de saturation est effectifs des composés intermétallique de type 1-5.

les autre composés sont les ReM_7 et Re_2M_17 :

	structure	résultas μ_{sat} ($\mu_B/formule$)	Feromagnetique gJ (μ_B/atome tere rare)[a]	Paramagnetic $\mu_{satü}$ ($\mu_B/formule$)	résultas g$\sqrt{J(J+1)}$(μ_B/atome tere rare)[a]	Ref
$CeFe_7$	$Th_2Zn_{17}^d$	14.4	2.14			[38]50
$PrFe_7$	Th_2Zn_{17}	15.4	3.20			[38]50
$NdFe_7$	Th_2Zn_{17}	14.9	3.87			[38]50
			Composants 2-17			
Y_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	17.1[e]	0.00			[38]50
Gd_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	10.6[e]	7.0			[38]50
Tb_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	8.4[e]	9.0			[38]50
Dy_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	7.8[e]	10.0			[38]50
Ho_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	7.5[e]	10.0			[38]50
Er_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	9.0[e]	9.0			[38]50
Lu_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17}	16.9[e]	0.0			[38]50
Pr_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	16.4[e]	3.20			[37]51
Nd_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	15.5[e]	3.27			[37]51
Sm_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	11.8[c]	0.71			[37]51
Gd_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	6.9(7.2[e])	7.00			[22, 37]51,52
Tb_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	4.2(5.4[e])	9.00			[22, 37]51,52
Ho_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	2.8(3.9[e])	10.00			[22, 37]51,52
Er_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	4.7(5.1[e])	9.00			[22, 37]51,52
Tm_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	6.8[e]	7.00			[37]51
Lu_2Co_{17}	Th_2Ni_{17}	13.7[e]	0.00			[37]51

TABLEAU 2.6 – Moments de saturation est effectifs des composés intermétallique de type 1-7 et 2-17.

les études magnétiques permettent dans un certain nombre de cas une évaluation du moment magnétique de l'ion des terres rares. Ceci fournit à son tour des informations sur l'état de valence de la terre rare dans l'intermétallique.

Les résultats magnétiques qui ont été obtenus pour les huit types de composés cités ci-dessus sont sont résumés dans les tableaux 2.2 à 2.6. Il est à souligner que ce tableau ne s'applique qu'aux matériaux connus pour être monophasés et dont l'existence a été confirmée par le travail de structure cristalline. Des travaux magnétiques ont été effectués sur de nombreux alliages qui, à l'époque, étaient connus pour être des mélanges de phases intermétalliques ou qui se sont avérés plus tard être des mélanges. Il faut noter que tous ces systèmes ont été exclus de ces tableaux. Les systèmes ont également été omis dans lequel le second composant est un métalloïde, P ou As par exemple, les moments de saturation énumérés dans la colonne 3 ont souvent été établies dans le remorquage ou plusieurs enquêtes independennt. Habituellement, la valeur rapportée est la plus élevée obtenue, celle-ci étant considérée comme la valeur la plus proche de la valeur de saturation réelle. Dans certains cas, plus d'une valeur est signalée.

les composés dans le tableau peut être regroupé en trois catégories principales :

ceux dans lesquels les Re sont combinés avec (1) les métaux non-transition, (2) les métaux de transition 3d (Mn, Fe, Co et Ni) et (3) 4d (Ru, Rh) et les métaux de transition 5d (Os, Ir, Pt)) . On croit généralement que le parter des terres rares est non magnétique dans tous les composés des classes (1) et (3), de sorte que le moment mesuré donne directement le moment du substrat des terres rares. Cela a également été trouvé pour être vrai dans les nombreuses études des composés de nickel [10, 19, 28, 46]. Le transfert d'électrons du Re au Ni se produit évidemment pour remplir la bande de Ni 3d. Dans les composés contenant Mn, Fe et Co, l'élément de transition porte un moment et, en l'absence d'informations structurelles magnétiques, on ne peut pas établir le moment des terres rares à partir de l'aimantation à saturation mesurée du composé. Néanmoins,

les données pour ces composés peuvent être utilisées (voir ci-dessous). Ils sont inclus non seulement à cette fin, mais aussi pour les informations qu'ils fournissent en ce qui concerne le statut électronique du métal de transition 3d.

Dans la grande majorité des cas, les données du tableau montrent qu'il y a un bon accord entre le moment observé dans la région paramagnétique et à $g\sqrt{J(J+1)}$ calculé pour l'ion tripositif, ce qui indique clairement que la terre rare est à l'état +3 dans le composé.

le moment observé est sensiblement faible (comparé à $g\sqrt{J(J+1)}$) dans le cas de $CeNi_2$, CeNi, CeCu et (éventuellement) CeBi. $CeNi_2$ et CeNi ne présentent que le paramagnétisme de Pauli (susceptibilité indépendante de la température), indiquant que sa susceptibilité provient des électrons de conduction et que le noyau est non magnétique. ceci implique à son tour que Ce dans $CeNi_2$ et CeNi est largement dans l'état +4. La valeur réduite du moment Ce dans CeCu et CeBi peut être interprétée en termes de conversion partielle de Ce en l'état trivalent dans ces substances.

Bien que le comportement paramagnétique indique la trivalence pour le Re dans la plupart des cas, comme décrit dans le paragraphe précédent, une qualification est nécessaire. Les observations précédentes s'appliquent uniquement au voisinage de la température ambiante. Dans certains cas, la conversion partielle à l'état +4 peut se produire à des températures réduites. Le moment effectif est déduit de la pente de la courbe pour la région de température dans laquelle la susceptibilité inverse est linéaire avec la température, la région de Curie-Weiss. Souvent, à basse température, cette lilarité ne tient plus. La courbure peut être introduite par un changement de valence ou par (a) un ordre magnétique naissant ou réel, ou (b) l'effet de trempe du champ cristallin (*cristal field quenching effects*) sur la contribution orbitale au moment [32, 41]. Fréquemment il devlop que ces effets peuvent être démêlés seulement avec beaucoup de difficulté. Cependant, il existe des composés dans lesquels il semble pratiquement certain que la déviation du comportement de Curie-Weiss est due principalement à une charge de valence. $CeSn_3$, étudié par Tsuchida et Wallace,[42] en est un exemple, Ce étant tripositif au-dessus de 250°K mais partiellement quadri-positif en dessous de cette tempirature.

La tendance de Ce à devenir quadri-positif est liée à la stabilité de la polation f-shell. Cette couche préfère être vide, à moitié remplie ou complètement remplie. Il y a donc une tendance naturelle pour les ions ayant 1 ou 2 électrons f (par exemple Ce^{+3} ou Pr^{+3}) à les perdre dans la bande de conduction. La diminution de taille lorsque l'ion quadrivalent est formé implique, selon le principe de Le Chatelier, une tendance anormale à perdre la population de 1 ou 2 électrons f à basse température ou à haute pression, où le réseau est contracté.

La charge de valence dans $CeSn_3$ peut être dupliquée par d'autres composés intermétalliques de Ce et par des composés de Pr dans une moindre mesure.

Les données du tableau montrent que les moments ferromagnétiques des composés de classes

1 et 3 sont souvent sensiblement inférieurs à ceux attendus sur la base du composé de Re, c'est-à-dire si le composé est effectivement ferromagnétique avec chaque ion R portant le tripositif libre ion. Les composés ReNi, ReAg et $ReAl_2$ sont des exemples de composés "à faible moment" mais dans lesquels le comportement paramagnétique est "normal", c'est-à-dire que le moment effectif est en accord avec celui attendu pour un assemblage d'ions tripositifs libres. Le comportement paramagnétique normal exclut la possibilité que le moment faible provienne de l'autre composante portant un moment antiferromagnétiquement coulé au moment Re.

Il existe plusieurs autres séries pour lesquelles il n'existe pas de données paramagnétiques mais pour lesquelles le moment ferromagnétique est faible par rapport à gJ pour la composante Re ; les séries $ReNi_2$, $ReRh_2$, $ReIr_2$, $RePt_2$, $ReNi_5$, etc.

Le moment bas peut avoir plusieurs origines : (1) de l'existence d'un moment dans l'autre composant couplé antiparallèle au moment des terres rares ; (2) à partir d'un certain type de ferrimagnétisme, structure en spirale ou similaire, impliquant le moment Re ; (3) à partir d'un état de valence différent de +3 ; (4) à partir des effets de trempe du champ de cristal.

La première possibilité est rendue peu probable par le comportement paramagnétique normal évoqué ci-dessus et par les résultats des études de diffraction des neutrons [11, 12]. Ce dernier exclut également la seconde possibilité pour les cas étudiés par des techniques de diffraction neutronique. Cependant, seule une petite proportion des composés a été étudiée de cette manière et la seconde possibilité est une réelle considération pour les systèmes qui n'ont pas encore reçu ce type d'attention. Selon toute probabilité, certains des composés à faible moment ne sont pas de simples ferromagnétiques. Cependant, il apparaît que la majeure partie de la réduction est due à l'extinction du champ cristallin du moment Re (voir ci-dessous). Un changement de valence est probablement le facteur principal dans quelques cas, par ex. $CeNi_2$, $CeNi_5$, $CeIr_2$, etc. Les cas dans lesquels les changements de valence sont le facteur prédominant sont confinés aux composés de Ce. La situation de Ce et de ses composés est résumée dans le tableau suivant. Les valeurs indiquées ici s'appliquent à la plage de température allant du point Curie ou Néel à la température ambiante, sauf indication contraire.

2.9 Références

[1] B. Barbara, D. Gignoux, and C. Vettier. *Lectures on modern magnetism.* Science Press, 1988. 8

[2] R. Bozorth, B. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, and D. Davis. Magnetization of compounds of rare earths with platinum metals. *Physical Review*, 115(6) :1595, 1959. 24

[3] G. Busch, O. Marincek, A. Menth, and O. Vogt. Magnetic properties of ordering rare-earth antimonides. *Physics Letters*, 14 :262–264, 1965. 22

[4] K. H. J. Buschow, F. R. Boer, et al. *Physics of magnetism and magnetic materials*, volume 92. Springer, 2003. 10, 11, 14, 15

[5] L. Cherry and W. Wallace. Magnetic studies of some intermetallic compounds between cobalt and the lanthanide elements. *Journal of Applied Physics*, 33(4) :1515–1517, 1962. 26

[6] J. Crangle and J. Ross. The magnetization of ferromagnetic cubic laves phase compounds of rare earths with transition elements. In *Proceedings of the International Conference on Magnetism, London (The Institute of Physics and Physical Society, London, 1965) p*, volume 240, 1964. 24

[7] J. Daams and P. Villars. Atomic-environment classification of the hexagonal "intermetallic" structure types. *Journal of alloys and compounds*, 215(1-2) :1–34, 1994. 18

[8] B. DeSavage, R. Bozorth, F. Wang, and E. Callen. Magnetization of the rare-earth manganese compounds r6mn23. *Journal of Applied Physics*, 36(3) :992–993, 1965. 25

[9] J. Farrell and W. Wallace. Magnetic characteristics of cefe2. *The Journal of Chemical Physics*, 41(5) :1524–1525, 1964. 24

[10] J. Farrell and W. Wallace. Magnetic properties of intermetallic compounds between the lanthanides and nickel or cobalt. *Inorganic Chemistry*, 5(1) :105–109, 1966. 24, 27

[11] G. Felcher, L. Corliss, and J. Hastings. Investigation of the magnetic structure of ermn2, tmmn2, tbni2 by neutron diffraction. *Journal of Applied Physics*, 36(3) :1001–1002, 1965. 24, 29

[12] G. P. Felcher and W. Koehler. Magnetic structure of rare-earth iridium compounds r ir 2. *Physical Review*, 131(4) :1518, 1963. 29

[13] K. Gallagher, M. Willard, V. Zabenkin, D. Laughlin, and M. McHenry. Distributed exchange interactions and temperature dependent magnetization in amorphous fe 88- x co x zr 7 b 4 cu 1 alloys. *Journal of applied physics*, 85(8) :5130–5132, 1999. 13

[14] A. M. Guloy and J. D. Corbett. The synthesis and structure of la5pb3z, z n, o. interstitial derivatives of a cr5b3-type structure. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 616(10) :61–66, 1992. 19

[15] A. M. Guloy and J. D. Corbett. The lanthanum-germanium system. nineteen isostructural interstitial compounds of the la5ge3 host. *Inorganic Chemistry*, 32(16) :3532–3540, 1993. 19

[16] W. Heisenberg. W. heisenberg, z. phys. 49, 619 (1928). *Z. Phys.*, 49 :619, 1928. 13

[17] W. E. Henry. Spin paramagnetism of cr+++, fe+++, and gd+++ at liquid helium temperatures and in strong magnetic fields. *Physical Review*, 88(3) :559, 1952. iii, 12

[18] D. t. Hohnke and E. Parthé. Ab compounds with scy and rare earth metals. ii. feb and crb structures of monosilicides and germanides. *Acta Crystallographica*, 20(4) :572–582, 1966. 19

[19] F. Kissell, T. Tsuchida, and W. Wallace. Magnetic characteristics of zrni5 and hfni5 and some lanthanide—nickel compounds having the th7ni3 structure. *The Journal of Chemical Physics*, 44(12) :4651–4652, 1966. 22, 27

[20] F. Kissell and W. Wallace. Magnetic characteristics of some 1 : 1 compounds of the lanthanides with gold and aluminum. *Journal of the Less Common Metals*, 11(6) :417–422, 1966. 22

[21] Y. U. Kwon, M. A. Rzeznik, A. Guloy, and J. D. Corbett. Impurity stabilization of phases with the manganese silicide (mn5si3)-type structure : questions regarding lanthanum-tin (la5sn3) and zirconium silicide (zr5si3). *Chemistry of Materials*, 2(5) :546–550, 1990. 19

[22] J. Laforest, R. Lemaire, R. Pauthenet, and J. Schweizer. Proprietes magnetostatiques des alliages t2co17 dans lesquels t est un metal des terres rares ou lyttrium. *COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L ACADEMIE DES SCIENCES SERIE B*, 262(19) :1260–+, 1966. 27

[23] K. H. Mader, E. Segal, and W. Wallace. Magnetic and crystallographic characteristics of (pr, la) al3,(pr, y) al3,(pr, la) al2 and (pr, y) al2. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(1) :1–12, 1969. 24

[24] M. Mansmann and W. Wallace. Magnetic properties of gdfe2 and dyfe2. *The Journal of Chemical Physics*, 40(4) :1167–1168, 1964. 24

[25] S. Meschel and O. Kleppa. Standard enthalpies of formation of some rare earth stannides by high temperature direct synthesis calorimetry. *Journal of alloys and compounds*, 238(1-2) :180–186, 1996. 19

[26] E. Nesbitt, H. Williams, J. Wernick, and R. Sherwood. Magnetic moments of compounds of cobalt with rare-earth elements having a cu 5 ca structure. *Journal of Applied Physics*, 32(3) :S342–S343, 1961. 26

[27] E. Nesbitt, H. Williams, J. Wernick, and R. Sherwood. Magnetic moments of intermetallic compounds of transition and rare-earth elements. *Journal of Applied Physics*, 33(5) :1674–1678, 1962. 26

[28] E. Nesbitt, H. Williams, J. Wernick, and R. Sherwood. Magnetic moments of intermetallic compounds of transition and rare-earth elements. *Journal of Applied Physics*, 33(5) :1674–1678, 1962. 27

[29] W. B. Pearson. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys–2*. Pergamon, 1967. 19

[30] R. Pöttgen and U. C. Rodewald. Rare earth-transition metal-plumbides. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 38 :55, 2008. 19

[31] A. E. Ray. The crystal structure of cefe7, prfe7, ndfe7 and smfe7. *Acta Crystallographica*, 21(3) :426–430. 23

[32] R. Schlapp and W. G. Penney. Influence of crystalline fields on the susceptibilities of salts of paramagnetic ions. ii. the iron group, especially ni, cr and co. *Physical Review*, 42(5) :666, 1932. 28

[33] O. t. Schob and E. Parthé. Ab compounds with sc, y and rare earth metals. i. scandium and yttrium compounds with crb and cscl structure. *Acta Crystallographica*, 19(2) :214–224, 1965. 19

[34] K. Sekizawa and K. Yasukōchi. Antiferromagnetism of disilicides of heavy rare earth metals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(2) :274–278, 1966. 24

[35] A. Sommerfeld and H. Bethe. Elektronentheorie der metalle. In *Aufbau der zusammenhängenden Materie*, pages 333–622. Springer, 1933. 13

[36] K. Stevens. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(3) :209, 1952. 26

[37] K. Strnat, G. Hoffer, W. Ostertag, and J. Olson. Ferrimagnetism of the rare-earth-cobalt intermetallic compounds r2co17. *Journal of Applied Physics*, 37(3) :1252–1253, 1966. 27

[38] K. Strnat, G. Hoffer, and A. Ray. Magnetic properties of rare–earth–iron intermetallic compounds. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2(3) :489–493, 1966. 27

[39] W. Swift and W. Wallace. Magnetic characteristics of laves phase compounds containing two lanthanides with aluminum. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(11) :2053–2061, 1968. 24

[40] T. Tsuchida and W. Wallace. Magnetic characteristics of compounds of cerium and praseodymium with va elements. *The Journal of Chemical Physics*, 43(8) :2885–2889, 1965. 22

[41] T. Tsuchida and W. Wallace. Magnetic characteristics of lanthanide—bismuth compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 43(6) :2087–2092, 1965. 28

[42] T. Tsuchida and W. E. Wallace. Magnetic characteristics of lanthanide elements combined with tin, lead, and indium. *The Journal of Chemical Physics*, 43(11) :3811–3814, 1965. 25, 28

[43] P. VILLARS, K. MATHIS, and F. HULLIGER. Environment classification and structural stability maps. In *Cohesion and Structure*, volume 2, pages 1–103. Elsevier, 1989. 18

[44] K. Vorres. *Rare earth research*, volume 1. Gorden-Breach New York, 1964. 24

[45] W. Wallace. Electronic structure of alloys and inter metal lic compound st. 1968. 22

[46] R. Walline and W. Wallace. Magnetic and structural characteristics of lanthanide—nickel compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 41(6) :1587–1591, 1964. 22, 27

[47] R. Walline and W. Wallace. Magnetic and structural characteristics of lanthanide—copper compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 42(2) :604–607, 1965. 22

[48] A. Warshawsky. Extraction of platinum group metal ions by ion exchange resins. *John Wiley and Sons, Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy,*, pages 127–165, 1987. 17

[49] M. P. Weiss. Sur la nature du champ moléculaire. In *Annales de physique*, volume 9, pages 134–162, 1914. 14

[50] J. H. Westbrook and R. L. Fleischer. *Intermetallic Compounds. Crystal Structures of Intermetallic Compounds*, volume Volume 1. Wiley, 2nd edition, 2000. 16, 20

[51] K. Yoshihara, J. Taylor, L. Calvert, and J. Despault. Rare-earth bismuthides. *Journal of the Less Common Metals*, 41(2) :329–337, 1975. 19

Chapitre 3

DFT et Codes WIEN2k

Sommaire

3.1 Introduction . . . 35

3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Kohn et Sham . . . 35

3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation . . . 38

3.3.1 Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) : . . . 38

3.4 La base LAPW implimentée dans le Wien2k . . . 39

3.4.1 La base LAPW . . . 40

3.5 Organisation du Wien2k . . . 42

3.5.1 L' initialisation . . . 42

3.5.2 Calcul SCF . . . 43

3.5.3 Utilisation des tâches pour le calcule des propriétés . . . 43

3.6 Améliorations sur l' approximation locale . . . 46

3.6.1 L' introduction du gradient : approximation généralisée de gradient . . . 46

3.6.2 Échange Exact et les fonctionnels hybrides pour les électrons corrélés . . . 46

3.6.3 Couplage spin orbite : . . . 47

3.7 L'approche LDA + U et la correction de Hubbard . . . 48

3.7.1 Formulation générale . . . 51

3.7.2 Formulation invariante par rotation . . . 52

3.7.3 Simplification . . . 54

3.8 Références . . . 55

3.1 Introduction

Un solide est une collection de particules lourd, chargés positivement (noyaux) et plus léger chargés, négativement (électrons).

Si on a N noyaux nous traitons un problème de N+NZ particules en interaction éléctromagnétique.

$$\mathrm{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{\mathrm{R}}_i}}{\mathrm{M}_i} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2\mathrm{Z}_i}{\left|\vec{\mathrm{R}_i} - \vec{r_j}\right|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r_i} - \vec{r_j}\right|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2\mathrm{Z}_i\mathrm{Z}_j}{\left|\vec{\mathrm{R}_i} - \vec{\mathrm{R}_j}\right|}. \tag{3.1}$$

avec Mi la masse du noyau situé à la position Ri, me la masse d'un électron en ri. Les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement, tandis que les termes suivants décrivent les interactions coulombiennes entre électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau. Nous sommes ici face à un problème à N corps interagissant, impossible à résoudre sans un certain nombre d'approximations.

Une première approximation est celle de Born-Oppenheimer qui consiste à supposer les noyaux fixes par rapport aux électrons se déplaçant bien plus rapidement. Si cette approximation permet de simplifier le problème, le calcul de la structure électronique n'est pas encore possible.

D'autres approximations sont encore nécessaires et une étape cruciale consiste à reformuler le problème pour le décrire comme un système de particules sans interactions mutuelles, soumises à un potentiel fictif dans lequel ces interactions sont en fait cachées. La théorie de la fonctionnelle de la densité développée dans les années 60 par Hohenberg et Kohn est à la base de cette reformulation et repose sur deux théorèmes fondateurs[13].

3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn et de Kohn et Sham

Théorème 1 *Il existe une correspondance univoque entre le potentiel extérieur des seuls noyaux* $\mathrm{V}_{ext}(\vec{r})$ *et la densité électronique* $\rho(\vec{r})$ *de l'état fondamental du gaz d'électrons soumis à* $\mathrm{V}_{ext}(\vec{r})$.

Théorème 2 *Il existe une fonctionnelle unique* $\mathrm{F}[n(\vec{r})]$, *telle que pour un potentiel externe* $\mathrm{V}_{ext}(\vec{r})$, *la valeur minimale de la fonctionnelle*

$$\mathrm{E}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = \mathrm{F}_{\mathrm{HK}}\left[\rho\right] + \int \rho(\vec{r})\mathrm{V}_{ext}(\vec{r})\,d\vec{r}\,. \tag{3.2}$$

a lieu quand n(r) est égale à la densité électronique $\rho(\vec{r})$ *de l'état fondamental du système d'élec-*

trons en interaction et cette valeur minimale est l'énergie E_0 *de l'état fondamental du gaz d'électrons.*

Le premier théorème implique que le calcul de la fonction d'onde à N particules qui décrit le gaz d'électrons dans le potentiel des noyaux peut être remplacé par celui de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, sans perte d'information. Le second théorème permet l'utilisation du principe variationnel pour déterminer la densité électronique de l'état fondamental.

Pour pouvoir explicitement calculer la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ et appliquer le principe variationnel, Kohn et Sham ont écrit la fonctionnelle F sous la forme :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \tag{3.3}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique qu'aurait un gaz d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$ sans interaction, le second terme correspond à l'énergie de Hartree traduisant l'interaction électrostatique classique entre électrons et enfin le dernier terme correspond à l'énergie d'échange et de corrélation qui tient compte de tous les effets d'interaction qui ne sont pas déjà pris en compte dans E_H. C'est ce dernier terme qu'il est impossible de déterminer de façon exacte. Kohn et Sham ont proposé d'écrire la densité électronique sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \left|\psi_i(\vec{r})\right|^2 \tag{3.4}$$

où les fonctions d'onde $\psi(\vec{r})$ sont des intermédiaires de calcul qui n'ont pas une signification physique forte et ne servent en principe qu'à calculer $\rho(\vec{r})$. L'application du principe variationnel permet alors d'obtenir l'équation de Kohn et Sham [19]

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})\right\}\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \tag{3.5}$$

où V_{KS} est appelé potentiel de Kohn et Sham,

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \tag{3.6}$$

avec $V_{ext}(\vec{r})$ le potentiel extérieur créé par les noyaux, $V_H(\vec{r})$ le potentiel de Hartree (potentiel de répulsion électrostatique classique) et $V_{xc}(\vec{r})$ le potentiel d'échange et de corrélation.

Suite à cette reformulation du problème, nous devons maintenant résoudre l'équation de Kohn et Sham pour obtenir les fonctions d'onde $\psi_i(\vec{r})$ à partir desquelles sera calculée $\rho(\vec{r})$. Nous sommes donc passés du calcul d'une fonction d'onde à N particules au calcul de fonctions d'onde de Kohn et Sham à une particule $\psi_i(\vec{r})$. La difficulté du problème n'a cependant pas disparu car le potentiel $V_{xc}(\vec{r})$ qui permet de tenir correctement compte des interactions entre élec-

trons n'est pas connu. Cette reformulation du problème est cependant très utile : comme nous allons le voir, il existe des approximations qui permettent d'évaluer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}\left(\vec{r}\right)$ en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Le calcul de $\rho(\vec{r})$ doit être auto-cohérent puisque les potentiels $V_H\left(\vec{r}\right)$ et $V_{xc}\left(\vec{r}\right)$ dépendent eux-mêmes de la densité électronique. Une densité initiale $\rho(\vec{r})$ est utilisée pour estimer le potentiel $V_{KS}\left(\vec{r}\right)$. À partir de là, l'hamiltonien de Kohn et Sham est déterminé et le calcul des nouvelles fonctions d'onde $\psi_i\left(\vec{r}\right)$ et donc d'une nouvelle densité électronique est possible. Ce calcul auto-cohérent se termine lorsque la densité électronique ne change pas d'une itération à l'autre. La figure 2.1 montrent les principales étapes pour la nème itération du calcul auto-cohérent. Il faut également garder en mémoire que la densité et l'énergie de l'état fondamental sont les seules quantités qui ont un sens physique puisque les fonctions d'onde $\psi_i\left(\vec{r}\right)$ et les énergies E_i n'ont pas de signification physique particulière (ce ne sont en principe que des intermédiaires de calcul).

En pratique, cependant, les énergies E_i seront quand même utilisées pour décrire la structure de bandes (la comparaison avec des spectroscopies montre que ceci est raisonnable pour les métaux).

La densité d'états locale sera alors donnée par :

$$\rho(\vec{r}, E) = \sum_i \left|\psi_i\left(\vec{r}\right)\right|^2 \delta\left(E - E_i\right) \tag{3.7}$$

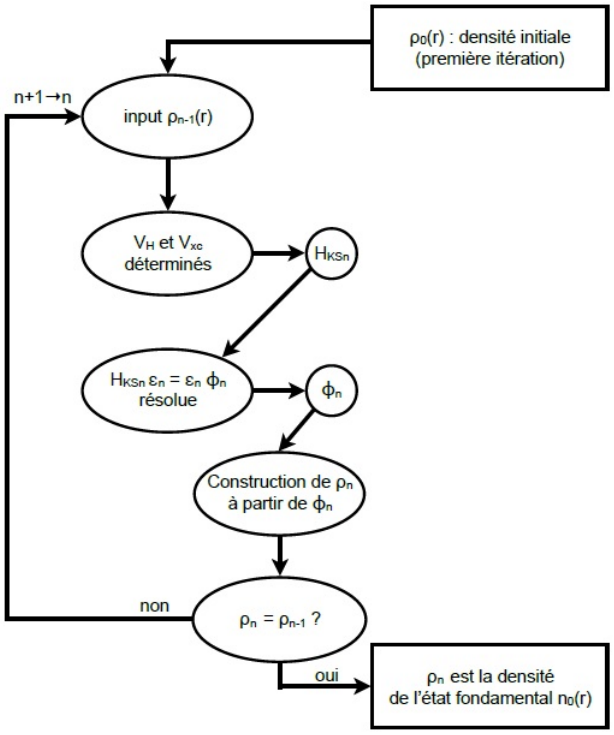


FIGURE 3.1 – Nème itération dans la procédure auto-cohérente pour résoudre les équations de Kohn et Sham.

3.3 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Dans l'équation de Kohn et Sham précédente, aucune approximation en dehors de l'approximation de Born-Oppenheimer n'a pour l'instant été faite. Les interactions entre électrons ont été incluses dans le potentiel d'échange et de corrélation qu'il nous faut désormais définir. Plusieurs approximations sont alors possibles et nous présentons ici la fonctionnelle utilisée principalement durant cette thèse : l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA). Les approximations plus élaborées comme l'approximation LSDA+U ne sont pas nécessaires pour étudier les métaux de transition tels que le Co et le Ni, mais s'avere tres nécessaire pour les terre rares et servent plutôt à décrire la structure électronique de leurs alliages.

3.3.1 Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA pour local density approximation) consiste à écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{xc}^{\mathrm{LDA}} = \int \rho\left(\vec{r}\right) \epsilon_{xc}\left(\rho\left(\vec{r}\right)\right) d\vec{r} \tag{3.8}$$

où $\epsilon_{xc}\left(\rho\left(\vec{r}\right)\right)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron calculée pour un gaz d'électrons uniforme de densité n. Cette première approximation permet de décrire les solides

non-magnétiques. Il est attendu que cette approximation fonctionne correctement avec les systèmes présentant de relativement faibles variations de densité électronique, mais il a également été constaté que la description des métaux de transition non-magnétiques est aussi pertinente avec l'approximation LDA.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à des métaux magnétiques et l'approximation de la densité locale ne convient donc pas. L'inclusion de la polarisation de spin dans les calculs est nécessaire et est réalisée grâce à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Les densités électroniques de spin majoritaire $\rho^{\uparrow}(\vec{r})$ et de spin minoritaire $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$ sont ainsi distinguées dans le potentiel d'échange et de corrélation. Les potentiels $V_{xc}^{\uparrow}(\vec{r})$ et $V_{xc}^{\downarrow}(\vec{r})$ sont alors donnés à partir des densités locales de spin $\rho^{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho^{\downarrow}(\vec{r})$:

$$V_{xc}^{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}\left[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})\right]}{\partial \rho^{\uparrow\downarrow}(\vec{r})} \tag{3.9}$$

où $E_{xc}\left[\rho^{\uparrow}(\vec{r}), \rho^{\downarrow}(\vec{r})\right]$ est l'énergie d'échange et de corrélation calculée pour un gaz d'électrons uniforme de densités $\rho^{\uparrow}$ et $\rho^{\downarrow}$. Plusieurs expressions analytiques ont été proposées dans la littérature pour exprimer Exc en fonction de la densité électronique ρ (gaz d'électrons uniforme non-polarisé en spin) ou en fonction de $\rho^{\uparrow}$ et $\rho^{\downarrow}$ (gaz d'électrons uniforme polarisé en spin). L'équation proposée par Perdew et Wang [24] est la plus performante de ces expressions analytiques. Elle consiste en une interpolation des résultats numériques très précis obtenus par des calculs Monte-Carlo [6].

3.4 La base LAPW implimentée dans le Wien2k

Comme décrit précédemment, le calcul auto-cohérent part d'une densité électronique initiale qui peut être la superposition de densités électroniques d'atomes isolés par exemple.

À chaque cycle, il nous faut alors résoudre l'équation de Kohn et Sham $H_{KS}\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r})$ avec les potentiels déterminés à partir de la densité électronique calculée à l'itération précédente. Pour cela, nous exprimons les fonctions d'onde $\psi_i(\vec{r})$ à calculer sur une base finie de fonctions $\varphi_p(\vec{r})$. Plus la taille de cette base est grande et bien sûr plus le calcul sera précis mais il nécessitera en contre partie un temps de calcul plus important et plus d'informations à stocker en mémoire. Le développement de la fonction de Kohn et Sham $\psi_i(\vec{r})$ dans la base des $\varphi_p(\vec{r})$ est donné par :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{p=1}^{P} C_p^i \varphi_p(\vec{r}) \tag{3.10}$$

En substituant cette équation dans l'équation de Kohn et Sham, nous obtenons ainsi un système d'équations permettant de déterminer les fonctions d'onde de Kohn et Sham $\psi_i(\vec{r})$ d'éner-

gie E_i. Il nous faut désormais choisir une base de fonctions d'onde pertinente pour le calcul. Nous présentons dans ce paragraphe la méthode LAPW sur laquelle est basé le code Wien2k [25].

Nous pouvons choisir de travailler avec des fonctions de base qui sont des ondes planes augmentées (APW pour Augmented plane Waves) permettant de décrire à la fois le caractère "quasi-libre" des électrons quand ils sont éloignés des noyaux, comme leur comportement "atomique" près des noyaux. Le système est décrit avec un potentiel Muffin Tin.

Deux types de régions sont considérées dans la cellule élémentaire du cristal : les sphères atomiques centrées sur les noyaux et l'espace interstitiel entre les sphères atomiques. Les fonctions de base, appelées APW, sont alors des fonctions d'onde de Bloch de vecteur d'onde de Bloch k (vecteur de la première zone de Brillouin) dont la forme est donnée par [28]

$$\varphi_{\mathrm{K}}^{k}\left(\vec{r},\mathrm{E}\right)=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{\mathrm{N}}}e^{i\left(\vec{k}+\vec{\mathrm{K}}\right)\vec{r}} \\ \sum\limits_{l,m}\mathrm{A}_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{\mathrm{K}}}u_{l}^{\alpha}\left(r',\mathrm{E}\right)\mathrm{Y}_{lm}\left(\vec{r'}\right)\end{cases} \tag{3.11}$$

avec V volume élémentaire du cristal, $\vec{\mathrm{K}}$ vecteur du réseau réciproque, $\vec{r}$ vecteur position de l'électron, $\vec{r\prime}$ vecteur position de l'électron par rapport au centre de la sphère atomique α et Y_{lm} les harmoniques sphériques. Les coefficients $\mathrm{A}_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{\mathrm{K}}}$ sont des paramètres à déterminer via la condition de continuité de $\varphi_{\mathrm{K}}^{k}\left(\vec{r},\mathrm{E}\right)$ à la surface de la sphère atomique α. Dans la pratique, le calcul est tronqué à une valeur lmax de l et nous limitons également le développement en ondes planes dans la zone interstitielle aux vecteurs du réseau réciproque tels que $\left\|\vec{\mathrm{K}}\right\|\leq\mathrm{K}_{\max}$. La fonction est solution de la partie radiale de l'équation de Kohn et Sham dans la sphère atomique α isolée et pour l'énergie E.

Il reste le problème du paramètre d'énergie E qui est à déterminer. Idéalement, il faudrait prendre $\mathrm{E}=\epsilon_{\vec{k}}$ ou $\epsilon_{\vec{k}}$ est l'énergie de l'état de Kohn et Sham $\psi_{\vec{k}}$. Or nous ne connaissons pas cette énergie et un procédé "par essai" doit alors être mis en oeuvre pour la déterminer. Une valeur initiale de E est utilisée pour faire le calcul. Une fois les équations de Kohn et Sham résolues, la valeur de l'énergie finale $\epsilon_{\vec{k}}$ est alors comparée à E et le calcul doit être recommencé avec une autre valeur de E si elles diffèrent. Ceci est bien sûr long et peu efficace et une autre méthode est préférée : celle qui utilise une base d'ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

3.4.1 La base LAPW

L'utilisation d'une base LAPW permet d'éviter la détermination du paramètre E par tâtonnements [3, 10]. Nous supposons que la fonction $u_{l}^{\alpha}\left(r',\mathrm{E}\right)$ a été calculée pour une énergie particulière E_0. Un développement de Taylor est alors effectué autour de E_0 en négligeant les termes

d'ordre supérieur au premier ordre :

$$u_l^{\alpha}\left(r',\epsilon_k\right) = u_l^{\alpha}\left(r',\mathrm{E}_0\right) + \left(\mathrm{E}_0 - \epsilon_k\right)\left[\frac{\partial u_l^{\alpha}\left(r',\mathrm{E}\right)}{\partial \mathrm{E}}\right]_{\mathrm{E}=\mathrm{E}_0} \tag{3.12}$$

et nous utiliserons la notation :

$$\left[\frac{\partial u_l^{\alpha}\left(r',\mathrm{E}\right)}{\partial \mathrm{E}}\right]_{\mathrm{E}=\mathrm{E}_0} = \dot{u}_l^{\alpha}\left(r',\mathrm{E}_0\right) \tag{3.13}$$

En incluant ce développement dans l'équation des ondes planes augmentées (équation 3.11), nous obtenons l'expression des LAPW :

$$\varphi_{\mathrm{K}}^{k}\left(\vec{r},\mathrm{E}\right) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\mathrm{N}}} e^{i\left(\vec{k}+\vec{\mathrm{K}}\right)\vec{r}} & espace\ interstitiel \\ \sum\limits_{l,m}\left[\mathrm{A}_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{\mathrm{K}}}\, u_l^{\alpha}\left(r',\mathrm{E}_0\right) + \mathrm{B}_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{\mathrm{K}}}\, \dot{u}_l^{\alpha}\left(r',\mathrm{E}_0\right)\right]\mathrm{Y}_{lm}\left(\vec{r'}\right) & sphère\ atomique \end{cases} \tag{3.14}$$

Les coefficients $\mathrm{A}_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{\mathrm{K}}}$ et $\mathrm{B}_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{\mathrm{K}}}$ sont déterminés à partir des conditions de continuité en valeur et en dérivée spatiale des fonctions $\varphi_{\mathrm{K}}^{k}\left(\vec{r},\mathrm{E}\right)$ à la surface de la sphère atomique α. L'énergie E_0, appelée énergie pivot, est généralement choisie près du centre de la bande d'énergie à laquelle nous nous intéressons. Dans la pratique, une énergie pivot différente est choisie pour les bandes ayant un fort caractère s (E_{0s}), un fort caractère p (E_{0p}), un fort caractère d (E_{0d}). Ce choix permet ainsi de limiter les erreurs effectuées en négligeant les termes d'ordre 2 dans le développement de Taylor de la fonction $u_l^{\alpha}\left(r',\mathrm{E}\right)$.

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait avec une base finie dont il est possible de faire varier la taille via le paramètre $\mathrm{R}_{min}\mathrm{K}_{max}$. R_{min} correspond au plus petit rayon des sphères atomiques et Kmax à la valeur maximale prise par $\left\|\vec{\mathrm{K}}\right\|$. Ce paramètre $\mathrm{R}_{min}\mathrm{K}_{max}$ est généralement choisi entre 7 et 9, mais des tests de convergence de l'énergie de l'état fondamental sont nécessaires pour vérifier que la valeur de $\mathrm{R}_{min}\mathrm{K}_{max}$ choisie est assez grande. Une fois la résolution des équations de Kohn et Sham effectuée de façon auto- cohérente et les fonctions d'onde de Bloch $\psi_{\vec{k}}^{\uparrow\downarrow}\left(\vec{r}\right)$ calculées, la densité électronique pour les deux spins peut être calculée en intégrant le carré du module des fonctions d'onde sur la première zone de Brillouin (cette intégrale numérique est en fait une somme discrète et la première zone de Brillouin doit être échantillonnée). En tenant compte des symétries du système, nous pouvons nous limiter à l'échantillonnage de la partie irréductible de la première zone de Brillouin et réduire ainsi le temps de calcul. Nous verrons dans la section suivante que l'inclusion du couplage spin-orbite brise certaines symétries selon l'orientation de l'aimantation et augmente ainsi significativement le nombre de vecteurs $\vec{k}$ qui doivent être pris en compte dans la première zone de Brillouin pour que le calcul soit assez précis. Le temps nécessaire pour le calcul de la densité électronique augmentera lui aussi.

3.5 Organisation du Wien2k

L'organigramme du logiciel Wien2k [2] avec la prise en compte du couplage spin- orbite et de la polarisation orbitale est donné dans la figure 3.2. La première étape consiste à construire le fichier de structure du système, en déterminant ses symétries (module symmetry). L'ajout ou non de l'interaction spin-orbite modifiera le nombre de symétries et par conséquent le nombre de vecteurs k permettant d'échantilloner la première zone de Brillouin (module kgen). Pour démarrer la première itération, une densité initiale ρ est définie à partir de la somme de densités atomiques (module dstart) qui servira ensuite à créer le potentiel de Kohn et Sham du système (module lapw0). Si la polarisation orbitale est prise en compte, les potentiels orbitaux seront également générés. Un calcul des fonctions d'onde de Kohn et Sham dans la base des (L)APW est réalisé avec le module lapw1. Le couplage spin-orbite est inclus à ce niveau si nécessaire. Les densités électroniques des états de valence et l'énergie de Fermi sont alors calculées à partir des vecteurs propres (module lapw2). Les énergies et les fonctions d'onde des électrons de coeur sont déterminées de façon indépendante (module lcore). Enfin le module mixer combine les densités (de valence, coeur et semi-coeur) calculées durant une itération avec celles obtenues à l'itération précédente.

WIEN2k est écrit en Fortran 90 et exige le système d'exploitation UNIX; puisque les programmes sont lié ensemble par l'intermédiaire des scriptes de C-shell . Dans le codes WIEN2k le calcul se fait en trois étapes :

3.5.1 L' initialisation

Pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct ; ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin tin, les opérations de symétrie. . . .

Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF ; au coure de cette étape on éxecute une série des programmes :

1. **nn** (les distances voisines les plus proches) : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin.
2. **LSTART** (programme atomique LSDA) : le lstart est un code atomique relativiste de LSDA à l' origine écrit par Desclaux **[50, 51]** et modifié pour le but actuel.
   Intérieurement il emploie les unités atomiques de Hartree, mais tout le rendement a été converti en unités de Rydberg. le lstart produit des densités atomiques qui sont employées par le dstart pour produire une densité initiale pour un calcul de scf et de tous les fichier

d' entrée pour le scf : .in0, .in1, .in2, .inc, et .inm, (selon les valeurs propres atomiques). En outre il crée les potentiels atomiques (qui sont tronqués à leurs rayons atomiques correspondants et pourraient être employés pour executée lapw1).

3. **SYMMETRY** : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l' expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
4. **KGEN** : Ce programme produit de la k-maille dans la cale irréductible de la zone de Brillouin (**IBZ**) sur une grille de point spéciale , qui peut être employée dans un arrangement modifié d' intégration tétraèdral **[52]**.
5. **DSTART** : Ce programme produit d' une première densité de charge cristalline (case.clmsum) par une superposition des densités atomiques (case.rsp) produites avec le lstart.

3.5.2 Calcul SCF

1. **LAPW0** : lapw0 calcule le potentielVtot comme somme du potentiel coulombien Vc et le potentiel V_{xc} d' échanger-corrélation; en utilisant toute la densité électronique (de spin) comme entrée. Il produit de la partie sphérique ($l = 0$) comme case.vsp et de la partie non-spherique comme case.vns ; pour les systèmes spin-polarisés, les densities de spin case.clmup et case.clmdn mènent à deux paires de fichiers potentiels ; ces fichiers s' appellent : case.vspup , case.vnsup et case.vspdn , case.vnsdn.
2. **LAPW1** : produit des valeurs propres et des vecteurs propres , il installe la matrice hamiltonienne et la matrice de chevauchement **[54]** , et trouvailles par les valeurs propres et les vecteurs propres de diagonalization qui sont écrits au case.victor ,Sans compter que l' ensemble standard de base de LAPW, aussi la méthode d' APW+lo**[55, 56]** est soutenu et les ensembles de base peuvent être mélangés pour l' efficacité maximale.
3. **LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres , il utilise case.energy et case.vector et calcule EF.
4. **LCORE** : calcule les états de coeur et les densités.
5. **MIXER** : mélange les densités de valence et du coeur pour produire une nouvelle densité.

3.5.3 Utilisation des tâches pour le calcule des propriétés

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

— **TETRA** : calcule la densité d' état DOS et LDOS (densité d' états locale).

— **OPTIMISE** : détermine l' énergie totale en fonction du volume , utilisée dans le calculer des paramètres du réseau , en utilisant l' équation d' état.

— **OPTIC** : calcule les propriétés optiques.

— **XSPEC** : calcule et désine les spectres d' absorption et émission des rayons X

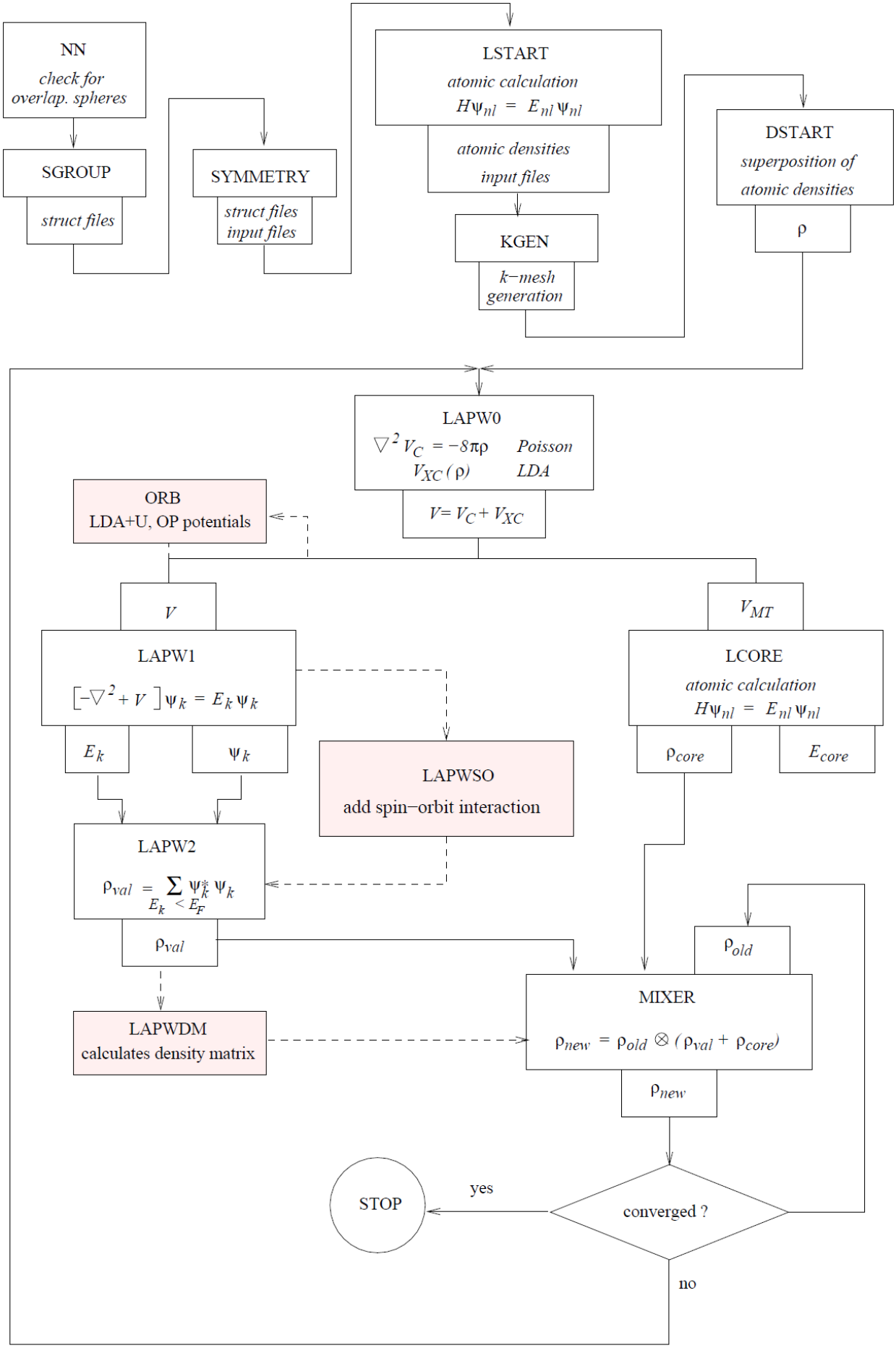


FIGURE 3.2 – Organisation des modules du logiciel Wien2k.

3.6 Améliorations sur l' approximation locale

3.6.1 L' introduction du gradient : approximation généralisée de gradient

Une façon d' améliorer la LSDA est d'introduire des termes en gradient dans l' expression de l'énergie d' échange-corrélation (Eexact = EHartree + Exc) ; ceci introduisant une correction non-locale. Ce type d'expansion donnant ce que l'on appelle la GEA (*gradient expansion approximation*) ne permet pas d'apporter d' amélioration, au contraire : les résultats sont encore moins bons.

Une des raisons évoquées est que le trou d' échange-corrélation associé à cette expansion ne correspond pas à une situation physique quelconque.

En revanche la GGA (generalized gradient approximation) **[33]** qui introduit une comb- inaison entre les termes locaux et en gradient dans l' équation suivante, donne de meilleurs résultats pour les gaps énergétiques et les éclatement de bande dans les oxydes ou les fl uorures des métaux de transition.

Par ailleurs la description correcte de l' état fondamental magnétique du fer, l'équation suivantes permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient

Dans cette approche, l' énergie d' échange et de corrélation est donnée par

$$V_{xc}^{GGA} = \int \rho\left(\vec{r}\right) \varepsilon_{xc}\left(\rho\left(\vec{r}\right), \left|\nabla\rho\left(\vec{r}\right)\right|\right) d\vec{r} \tag{3.15}$$

GGA s' exécute habituellement mieux que LDA, mais dans le cas de LDA un $\varepsilon_{xc}\left(\rho\left(\vec{r}\right)\right)$ unique est disponible. Pour GGA cependant, parce que le gradient de densité peut être mis en application dans diverses manières, plusieurs versions existent. D' ailleurs, beaucoup de versions de GGA contenir les paramètres libres qui doivent être adaptés aux données expérimentales. Ces versions de GGA ne sont plus ab initio.

3.6.2 Échange Exact et les fonctionnels hybrides pour les électrons corrélés

Il est également possible d' aller au delà de LDA standard (GGA) et inclure sur place l'échangent exact (Hartree-Fock), qui est très utile pour les systèmes fortement corrélés ; par les fonctions hybrides . L' échange exact dans les méthodes hybrides sont appliqués seulement à l' intérieur des sphères atomiques , donc on lui recommande de les employer seulement pour les électrons localisés (voir le Tran et al 2006 pour des détails [26]) ; ils n' amélioreront pas les gapes en semiconducteurs.

Des exemples pour des fonction (implimentées dans le code WIEN2k) :

— LDA-Hartree-Fock :

$$E_{xc}^{LDA-HF}[\rho] = E_X^{HF}[\Psi_{corr}] - E_{XC}^{LDA}[\rho_{corr}] \tag{3.16}$$

— LDA-Fock-α :

$$E_{xc}^{LDA-Fock-\alpha}[\rho] = E_{XC}^{LDA}[\rho_{corr}] + \alpha\left(E_X^{HF}[\Psi_{corr}] - E_{XC}^{LDA}[\rho_{corr}]\right) \tag{3.17}$$

— PBE-Fock-α :

$$E_{xc}^{PBE-Fock-\alpha}[\rho] = E_{XC}^{PBE}[\rho_{corr}] + \alpha\left(E_X^{HF}[\Psi_{corr}] - E_{XC}^{PBE}[\rho_{corr}]\right) \tag{3.18}$$

— PBEsol-Fock-α :

$$E_{xc}^{PBE-sol-Fock-\alpha}[\rho] = E_{XC}^{PBEsol}[\rho_{corr}] + \alpha\left(E_X^{HF}[\Psi_{corr}] - E_{XC}^{PBEsol}[\rho_{corr}]\right) \tag{3.19}$$

— WC-Fock-α :

$$E_{xc}^{WC-sol-Fock-\alpha}[\rho] = E_{XC}^{WC}[\rho_{corr}] + \alpha\left(E_X^{HF}[\Psi_{corr}] - E_{XC}^{WC}[\rho_{corr}]\right) \tag{3.20}$$

— TPSS-H-Fock-α :

$$E_{xc}^{TPSS-Fock-\alpha}[\rho] = E_{XC}^{TPSS}[\rho_{corr}] + \alpha\left(E_X^{HF}[\Psi_{corr}] - E_{XC}^{TPSS}[\rho_{corr}]\right) \tag{3.21}$$

— B3PW91 :($\alpha = 0.2$)

$$E_{xc}^{TPSS-H-Fock-\alpha}[\rho] = \begin{cases} E_{XC}^{TPSS}[\rho_{corr}] + 0.2\left(E_X^{HF}[\Psi_{corr}] - E_{XC}^{LDA}[\rho_{corr}]\right) \\ +0.72\left(E_X^{B88}[\Psi_{corr}] - E_{XC}^{LDA}[\rho_{corr}]\right) \\ +0.81\left(E_X^{PW91}[\Psi_{corr}] - E_{XC}^{LDA}[\rho_{corr}]\right) \end{cases} \tag{3.22}$$

A notés que le paramètre α est la fraction d' hybridation introduit dans le fichier case.ineece.

3.6.3 Couplage spin orbite :

Jusqu'ici une approche non relativiste a été employée. Quand la vitesse d' électron est du même ordre comme la vitesse de la lumière, cependant, des corrections relativistes sont nécessaire. Bien que les interactions dipolaires puissent contribuer, la contribution la plus importante vient de l' interaction entre le spin et les moments orbitaux $\vec{S}$ et $\vec{L}$.

La troisième règle de Hund donne une description de couplage entre les deux moments. La première et deuxième règle impliquent une maximisation des deux moments séparément. Tandis

que, selon les troisième règle $\vec{S}$ et $\vec{L}$ former un moment angulaire total $\vec{J}$ ou plus précisimment : pour moins qu'à moitié plein le $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$.

Dans une description non relativiste, using l' équation de Schrödinger, le couplage spin-

orbite n'est pas tenu compte. Mais les interactions apparaissent dans la description entièrement relativiste du système, donnée par l' équation de Dirac qui peut être trouvée en plusieurs manuels [33]. En général cette description exige une fonction d' onde relativistes a quatre composés, mais pour les atomes suffisamment légers (qui correspond à la limite à énergie réduite) la fonction d' onde peut presque totalement être décrite avec deux composants. Ceci tient compte d' une approximation de l'

équation de Dirac :

$$E\psi = H^{sr}\psi + \frac{1}{2}\xi(\sigma.l)\psi \tag{3.23}$$

H^{sr} est l' hamiltonien relativiste scalaire qui contient l' équation non relativiste de Schrödinger, la correction de la masse relativiste et le décalage de Darwin.

La dernière terme dans l' équation 2.5.20 décrit le couplage spin-orbite pour un potentiel sphériquement symétrique avec l le moment angulaire orbital et ξ le paramètre spin-orbite. Le couplage spin-orbite est particulièrement important pour des électrons de noyau des atomes lourds. Un calcul relativiste est nécessaire donc pour ces électrons de noyau. Pour des électrons de valence le couplage spin-orbite est moins crucial et il est souvent suffisant pour commencer par un calcul relativiste scalaire.

Le couplage spin-orbite est ajouté après dans une deuxième étape variationnelle [21, 27].

3.7 L'approche LDA + U et la correction de Hubbard

L'un des échecs les plus connus et les mieux documentés de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [14, 18] est certainement représenté par les isolateurs de Mott. Dans ces systèmes, le caractère isolant de l'état fondamental provient de la répulsion de Coulomb entre les électrons qui, dominante sur leur énergie cinétique (minimisée par délocalisation), les oblige à se localiser sur des orbitales atomiques (localisation de Mott)[1] . La description précise de ce comportement exige de tenir pleinement compte de la nature multi-déterminante de la fonction d'onde d'électrons N et des termes à plusieurs corps des interactions électroniques. Dans les processus de dissociation moléculaire, par exemple, la localisation des électrons sur les fragments résultants ne peut être correctement décrite que si les termes ioniques (décrivant des électrons de valence multiple sur le même site) de la fonction d'onde de l'état fondamental sont autorisés. diminuer leur poids (par exemple, dans un calcul variationnel) tandis que la distance entre les franges augmente. Ceci n'est possible que si la fonction d'onde de N électrons est construite comme une combinaison

linéaire de plusieurs déterminants de Slater. En d'autres termes, lorsque les électrons sont fortement localisés, leur mouvement devient "corrélé" et leur fonction d'onde acquiert un caractère marqué de plusieurs corps. Ainsi, la méthode de Hartree-Fock (HF), qui décrit l'état fondamental électronique avec un seul déterminant optimisé de manière variable, ne peut pas capturer la physique des isolants de Mott. Le caractère isolant de ces matériaux est également hors de portée pour la théorie des bandes. Pour ces raisons, ils sont généralement classés comme matériaux «fortement corrélés» (en fait, la définition formelle de l'énergie de corrélation est $\mathrm{E}_c = \mathrm{E}_{exacte} - \mathrm{E}_{\mathrm{HF}}$ où E_{HF} représente l'approximation HF par rapport à la valeur exacte). Décrire le comportement de ces systèmes à l'intérieur de la TFD (approximative) est une tâche formidable (bien que la fonction énergétique-corrélation exacte inconnue d'échange puisse prédire leurs propriétés d'état fondamental) en raison de l' interaction de l'électron n-électron comme fonctionnelle de la densité de charge électronique, et à l'utilisation d'une représentation effective d'une seule particule (Kohn-Sham) de cette quantité [14]. En fait, les approximations de corrélation d'échange les plus communément utilisées (xc), telles que l'approximation de densité locale (LDA) [23], ou l'approximation de gradient généralisée (GGA), échouent de manière très significative dans la prédiction du caractère isolant de ces matériaux et fournissent également une représentation médiocre des autres propriétés physiques, y compris leur structure cristalline d'équilibre, leurs moments magnétiques, leur spectre de vibration, etc. En général, ces problèmes peuvent être attribués à la tendance de la plupart des fonctions xc approximatives. sur-délocaliser les électrons de valence et sur-stabiliser les états fondamentaux métalliques. D'autres inexactitudes de fonctions xc approximatives telles que le compte rendu imprécis de l'interaction d'échange et l'annulation incomplète de l'auto-interaction électronique contenue dans les intégrales de Coulomb classiques (densité-densité) peuvent parfois concourir à la sur-délocalisation des états électroniques.

L'un des modèles les plus simples qui ont été formulés pour rationaliser (quoique de manière semi-quantitative) la physique des matériaux corrélés, est le modèle de Hubbard [15, 16] dont le formalisme de quantification de l'espace réel est idéal pour décrire des systèmes avec électrons localisés sur les orbitales atomiques. Dans sa plus simple incarnation à une bande, l'hamiltonien de Hubbard peut s'écrire comme suit :

$$\mathrm{H}_{hub} = t \sum_{(i,j)} \left(c^{+}_{i,\sigma} c_{j,\sigma} + h.c \right) + \mathrm{U} \sum_{i} n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \tag{3.24}$$

Avec (i, j) est les sites atomic les plus proches, $c^{+}_{i,\sigma} c_{j,\sigma}$ et $n_{i,\sigma}$ sont les operateur creation, annihilation, et operateur nombre pour l'électron de spin σ sur le site i.

leur mouvement est décrit par un processus de "saut" d'un site atomique à ses voisins,

(premier terme de l'équation (1)) dont l'amplitude t est proportionnelle à la dispersion (la

bande passante) des états électroniques de valence et représente le terme de particule unique de l'énergie totale. En vertu de la forte localisation, la répulsion de Coulomb n'est prise en compte qu'entre les électrons d'un même atome par un terme proportionnel au produit de l'occupation des nombres d'états atomiques sur le même site, dont la force est U (le «Hubbard U»). L'amplitude de saut et la répulsion de Coulomb sur site représentent l'ensemble minimal de paramètres nécessaires pour capturer la physique des isolants de Mott.

En fait, dans ces systèmes, le caractère isolant de l'état fondamental émerge lorsque des interactions de particules de Coulomb à courte distance permettent de surmonter les termes d'énergie à une seule particule (généralement minimisés par la localisation électronique sur des états plus étendus) **[3]**. coût d'occupation double du même site) : t << U. En d'autres termes, le système devient isolant (même dans des conditions de remplissage à moitié, lorsque la théorie de la bande prédirait un métal), lorsque les électrons ne peuvent pas sauter, car ils n'ont pas suffisamment d'énergie pour surmonter la répulsion des autres électrons sur les sites voisins.

Par conséquent, l'équilibre entre U et t contrôle le comportement de ces systèmes et le caractère de leur état fondamental électronique. Tandis que le régime dominé par les termes à une seule particule de l'énergie (t >> U) est généralement bien décrit par la DFT approximative, l'autre (T << U) est beaucoup plus problématique.

Le LDA + U (de ce nom, j'indique une correction «+ U» appliquée à une fonction DFT approximative générique, pas nécessairement LDA) est l'une des approches correctives les plus simples pour améliorer la précision des fonctions DFT dans la description de l'état fondamental des systèmes corrélés [14, 15]. L'idée sur laquelle il repose est assez simple et consiste à utiliser le hamiltonien de Hubbard pour décrire des états électroniques «fortement corrélés» (typiquement des orbitales localisées de d ou de f), tandis que le reste des électrons de valence sont traités au niveau «standard» de approximation.

Dans LDA + U, l'énergie totale d'un système peut être écrite comme suit :

$$\mathrm{E}_{\mathrm{LDA+U}}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = \mathrm{E}_{\mathrm{LDA}}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] + \mathrm{E}_{\mathrm{H}ub}\left[\left\{n^{l\sigma}_{mm'}\right\}\right] - \mathrm{E}_{dc}\left[\left\{n^{l\sigma}\right\}\right]. \tag{3.25}$$

Dans cette équation, $\mathrm{E}_{\mathrm{H}ub}$ est le terme qui contient les interactions électron-électron modélisées dans l'hamiltonien de Hubbard. En raison de la nature additive de cette correction, il est nécessaire d'éliminer de l'énergie fonctionnelle (environ) $\mathrm{E}_{\mathrm{LDA}}$ la partie de l'énergie d'interaction déjà contenue dans $\mathrm{E}_{\mathrm{H}ub}$ pour éviter les problèmes de double comptage. Cette tâche est accomplie par la soustraction du terme dit «double comptage» (dc) E_{dc} qui modélise la contribution à l'énergie DFT des électrons corrélés en tant qu'approche du champ moyen à $\mathrm{E}_{\mathrm{H}ub}$. En raison de l'absence d'une expansion schématique précise de l'énergie totale DFT, le terme dc n'est pas

défini de manière unique, et différentes formulations et implémentations possibles seront discutées dans la section 2.1. Il est important de souligner que la correction de Hubbard ne s'applique qu'aux les états localisés du système (typiquement ceux qui sont les plus affectés par les effets de corrélation). En fait, c'est un fonctionnel de numéros d'occupation souvent définis comme des projections d'orbitales Kohn-Sham occupées $\left(\psi^{\sigma}_{kv}\right)$ sur les états d'un ensemble de bases localisées $\left(\varphi^{l}_{m}\right)$:

$$n_{m,m'} = \sum_{k,v} f^{\sigma}_{kv} \left\langle \psi^{\sigma}_{kv} \middle| \varphi^{l}_{m'} \right\rangle \left\langle \varphi^{l}_{m'} \middle| \psi^{\sigma}_{kv} \right\rangle \tag{3.26}$$

f^{σ}_{kv} sont les occupations de Fermi-Dirac des états de Kohn-Sham (KS) (k et v étant respectivement les indices de k-points et de bandes). En utilisant les occupation définies dans l'équation. 3.26 dans la fonctionnelle de l'équation. 3.25 Corresp condes à substituer les opérateurs numériques apparaissant dans l' équation. 3.24 avec leur moyenne (moyenne de champ) sur le collecteur occupé du système. Bien que cette opération soit nécessaire pour utiliser le modèle Hubbard dans les implémentations actuelles de DFT, le choix de l'ensemble de base localisé n'est pas unique.

3.7.1 Formulation générale

En Eq. 3.25 la structure générale de la fonction énergétique LDA + U a été introduite. Je vais maintenant discuter des implémentations les plus courantes de cette approche corrective en commençant par la plus simple et la plus générale. L'approche LDA + U a été introduite pour la première fois dans Refs. [18, 23] et consistait en une fonction énergétique qui, lorsqu'elle est spécialisée dans les interactions sur site , peut s'écrire comme suit :

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}_{\mathrm{LDA}} + \sum_{\mathrm{I}} \left[\frac{\mathrm{U}^{\mathrm{I}}}{2} \sum_{m,\sigma \neq m',\sigma'} n^{\mathrm{I}\sigma}_{m} n^{\mathrm{I}\sigma'}_{m'} - \frac{\mathrm{U}^{\mathrm{I}}}{2} n' \left(n' - 1\right) \right] \tag{3.27}$$

En eq.3.27 $n^{\mathrm{I}\sigma}_{m} = n^{\mathrm{I}\sigma}_{mm}$ et $n' = \sum_{m,\sigma} n^{\mathrm{I}\sigma}_{m}$, et l'indice m marque les états localisés du même site atomique I. Les deuxième et troisième termes de la partie droite de cette équation représentent respectivement le Hubbard et les termes de double comptage de Eq.3.25 . Utilisant la définition des occupations orbitales atomiques donnée dans l'équation. 3.26, on peut facilement définir l'action du potentiel correctif de Hubbard sur les fonctions d'onde de Kohn-Sham nécessaires au processus de minimisation :

$$\mathrm{V} \left| \psi^{\sigma}_{kv} \right\rangle = \mathrm{V}_{\mathrm{LDA}} \left| \psi^{\sigma}_{kv} \right\rangle + \sum_{\mathrm{I},m} \mathrm{U}^{\mathrm{I}} \left(\frac{1}{2} - n^{\mathrm{I}\sigma}_{m} \right) \left| \varphi^{l}_{m} \right\rangle \left\langle \varphi^{l}_{m} \middle| \psi^{\sigma}_{kv} \right\rangle . \tag{3.28}$$

Il est important de remarquer que, à cause de la définition des occupations atomiques (Eq. 3.26), le potentiel de Hubbard est non local. Par conséquent, la fonction d'énergie LDA + U (Eq.

3.27) est hors du domaine de validité du théorème de Hohenberg-Kohn . Il respecte cependant les conditions du théorème de Gilbe [16] ; les équations de Kohn-Sham obtenues à partir de l'équation 3.27 va donc céder l'état fondamental de la matrice de densité d'un corps du système. Comme évident d'Eq. 3.28, le potentiel de Hubbard est répulsif pour les orbitales inférieures à la moitié ($n_m^{I\sigma} < 1/2$), attractif pour les autres. C'est le mécanisme par lequel la correction de Hubbard décourage les occupations fractionnaires des orbitales localisées (indiquant souvent une hybridation significative avec les atomes voisins) et favorise la localisation de Mott des électrons $\left(n_m^{I\sigma} \longrightarrow 1\right)$.

La différence entre le potentiel agissant sur les états occupés et inoccupés (dont la taille est de l'ordre de U) donne également une mesure de l'ouverture d'écart d'énergie entre leurs valeurs propres. Ainsi, conformément aux prédictions du modèle de Hubba rd, le compte explicite des interactions électrons-électrons sur site favorise la localisation électronique et peut conduire à une bande interdite dans le spectre KS du système, à condition que la répulsion Coulomb sur le site prévale le terme cinétique de l'énergie, minimise d par délocalisation. Bien que cela semble être une amélioration significative par rapport au résultat de la DFT approximative, il est important de remarquer qu'un écart n'apparaît que dans la structure de la bande si possible les dégénérescences entre les états (localisés) autour du niveau de Fe rmi sont levées. Pour atteindre ce résultat, il est parfois nécessaire d'imposer artificiellement la symétrie du système électronique pour qu'elle soit inférieure au groupe ponctuel du cristal, par exemple dans le cas de FeO [7] et de CuO [12]. Cette opération correspond à "préparer" le système dans l'un des états isolants éventuellement dégénérés (ayant des électrons localisés sur différents sous-ensembles d'orbitales), caractérisé par un gap fini dans la structure de bande du spectre KS correspondant. Ce résultat met en évidence que le LDA + U est hors du domaine de DFT, car le spectre de Kohn-Sham de la fonction exacte n'est pas contraint à refléter une propriété physique (alors que la densité de charge maintenir toute la symétrie du cristal).

3.7.2 Formulation invariante par rotation

Bien que capable de capturer l'essence principale de l'approche LDA + U, la formulation présentée dans Eq. 3.27 n'est pas invariant dans la rotation de l'ensemble de base orbital atomique utilisé pour définir l'occupation de d états $n_{m\sigma}^{I}$, ce qui produit une dépendance indésirable des résultats sur le choix spécifique de 'ensemble de la base localisée. Pour résoudre ces problèmes, A. Liechtenstein et ses collègues [20] ont introduit une formulation indépendante de LDA + U dans laquelle E_{Hub} et E_{dc} reçoivent une expression plus générale empruntée à la méthode HF :

$$E_{dc}\left[\{n_{mm'}^{I}\}\right] = \sum_{I}\left\{\frac{U^{I}}{2}n^{I}\left(n^{I}-1\right) - \frac{J^{I}}{2}\left[n^{I\uparrow}\left(n^{I\uparrow}-1\right) + n^{I\downarrow}\left(n^{I\downarrow}-1\right)\right]\right\} \tag{3.29}$$

$$\mathrm{E}_{\mathrm{H}ub}\left[\left\{n^{\mathrm{I}}_{mm'}\right\}\right]=\frac{1}{2}\sum_{\{m\},\sigma,\mathrm{I}}\left\{\begin{array}{c}\left\langle m,m''\right|\mathrm{V}_{ee}\left|m',m'''\right\rangle n^{\mathrm{I}}_{mm'}n^{\mathrm{I}}_{m''m'''}+\\ \left(\left\langle m,m''\right|\mathrm{V}_{ee}\left|m',m'''\right\rangle-\left\langle m,m''\right|\mathrm{V}_{ee}\left|m''',m'\right\rangle\right)n^{\mathrm{I}}_{mm'}n^{\mathrm{I}}_{m''m'''}\end{array}\right\} \tag{3.30}$$

L'invariance du terme «Hubbard» (Eq. 3.29) provient du fait que les paramètres d'interaction se transforment en quadruplets de fonctions d'ondes localisées, compensant ainsi la variation du (produit des) occupations qui leur est associé. En Eq. 3.30, au contraire, l'invariance provient de la dépendance du fonctionnel sur la trace des matrices d'occupation. En Eq. 3.29 les intégrales de V ee représentent les interactions électron-électron calculées sur les fonctions d'onde de l'ensemble de base localisé (par exemple, d états atomiques) qui sont étiquetés par l'indice m. En supposant que les états atomiques (par exemple, d ou f) sont choisis comme base localisée, ces quantités peuvent être calculées à partir de l'expansion du noyau de Coulomb $e^2/\left|r-r'\right|$ en termes d'harmoniques sphériques [20] :

$$\left\langle m,m''\right|\mathrm{V}_{ee}\left|m',m'''\right\rangle=a_k\left(m,m',m'',m'''\right)\mathrm{F}^k \tag{3.31}$$

avec

$$a_k\left(m,m',m'',m'''\right)=\frac{4\pi}{2k+1}\sum_{q=-k}^{k}\langle lm|\mathrm{Y}_{kq}\left|lm'\right\rangle\left\langle lm''\right|\mathrm{Y}^*_{kq}\left|lm'''\right\rangle \tag{3.32}$$

En Eq. 3.30 les coefficients F_k sont les intégrales radiales de Slater calculées sur le noyau de Coulomb [20].

Pour les électrons d, seuls F^0 , F^2 et F^4 sont nécessaires pour calculer les éléments de la matrice de V_{ee} (pour des valeurs de k plus élevées, le k correspondant s'annulerait) tandis que les électrons f exigent également F^6 . En cohérence avec la définition du terme dc (équation 3.29) comme approximation du champ moyen de la correction de Hubbard (équation 3.28), les interactions effectives de Coulomb et d'échange, U et J, peuvent être calculées comme des moyennes atomiques des intégrales de Coulomb correspondantes sur les états de la multiples localisée (dans cet exemple, les orbitales atomiques d'un l fixé) :

$$\mathrm{U}=\frac{1}{(2l+1)^2}\sum_{m,m'}\left\langle m,m'\right|\mathrm{V}_{ee}\left|m,m'\right\rangle=\mathrm{F}^0 \tag{3.33}$$

$$\mathrm{J}=\frac{1}{2l\,(2l+1)}\sum_{m,m'}\left\langle m,m'\right|\mathrm{V}_{ee}\left|m,m'\right\rangle=\frac{\mathrm{F}^2+\mathrm{F}^4}{14} \tag{3.34}$$

Ces équations ont souvent été utilisées (en supposant que $\mathrm{F}^2=\mathrm{F}^4$ a la même valeur que dans les atomes isolés) pour évaluer les intégrales de Slater filtrées Fk à partir des valeurs de U et J, calculées à partir de l'état fondamental du système d'intérêt (certaines les méthodes de calcul de

ces quantités seront illustrées à la section 3) . Les intégrales V ee tramées , à utiliser dans la fonction corrective de l'équation. 3.29, peut alors être facilement obtenu à partir du F k calculé en utilisant Eqs. 3.31et 3.32 . Bien que Eqs. 3.31 - 3.34 sont strictement valables pour les états atomiques et les noyaux coulombiens non criblés, cette procédure peut être supposée assez précise pour les solides si les orbitales localisées conservent leur caractère atomique.

3.7.3 Simplification

Celui présenté dans la section précédente est la formulation la plus complète du LDA + U, basée sur un modèle Hubbard multi-bandes. Cependant, dans de nombreuses occasions, une expression beaucoup plus simple de la correction de Hubbard (E Hub), introduite dans la réf.[11], est effectivement adopté et mis en œuvre. Cette fonctionnelle simplifiée peut être obtenue à partir de la formulation complète discutée dans la section 1.2 en ne retenant que les intégrales Slater d'ordre inférieur F 0 et en rejetant les autres : $F_2 = F_4 = J = 0$. Cette simplification correspond à négliger la non-sphéricité des interactions électroniques $\left(a_k\left(m,m',m'',m'''\right) = \delta_{m,m'}\delta_{m'',m'''}\right)$ et les différences entre les couplages entre électrons de spin parallèles et anti-parallèles (c'est-à-dire, l'interaction d'échange J). La fonction énergétique peut être recalculée à partir des équations. 3.29 et 3.30 et on obtient facilement :

$$E_{Hub}\left[\left\{n^{I\sigma}_{mm'}\right\}\right] = \left\{\begin{array}{c} E_{Hub}\left[\left\{n^{I}_{mm'}\right\}\right] - E_{dc}\left[\left\{n^{I}_{mm'}\right\}\right] \\ = \sum \frac{U^I}{2}\left[\left(n^I\right)^2 - \sum_\sigma Tr\left[\left(n^{I\sigma}\right)^2\right]\right] - \sum_I \frac{U^I}{2} n^I\left(n^I - 1\right) \\ = \sum_{\sigma,I} \frac{U^I}{2} Tr\left[n^{I\sigma}\left(1 - n^{I\sigma}\right)\right] \end{array}\right\} \tag{3.35}$$

Il est important de souligner que le fonctionnel simplifié en Eq. 3.35 préserve toujours l'invariance rotationnelle de celle dans Eqs. 3.29 et 3.30, ce qui est garanti par la dépendance de la fonction "+ U" sur la trace des matrices d'occupation et de leurs produits. D'autre part, la ressemblance formelle avec la fonction d'énergie HF est perdue et une seule interaction par ampère (U^I) est nécessaire pour spécifier le fonctionnel correctif. Cette version simplifiée de la correction de Hubbard a été utilisée avec succès dans plusieurs études et, pour la plupart des matériaux, elle montre des résultats similaires à ceux de l'invariant par rotation complète (équations 3.29 et 3.30) . Certaines études récentes ont montré, cependant, que l'accouplement de règle de Hund de J est crucial pour décrire l'état fondamental des systèmes caractérisés par le magnétisme non colinéaire [4, 17] , pour capturer des effets de corrélation dans les métaux multibandes [8, 9], ou à étudier les systèmes de fermions lourds, généralement caractérisés par les electrons de valence f et soumis à de fortes couplages spin-orbite ngs [4, 5, 17]. Une étude récente [22] a également montré que dans certains supraconducteurs à base de Fe, un important J (dépassant effectivement la

valeur de U et re-sultant en U_{eff} = U − J négatif) est nécessaire pour reproduire (avec LDA + U) le moment magnétique des atomes de Fer mesurés expérimentalement. Plusieurs variantes de fonctionnelles correctives avec des interactions d'échange ont également été discutées dans Réf. [29].

3.8 Références

[1] I. Austin and N. Mott. Metallic and nonmetallic behavior in transition metal oxides. *Science*, 168(3927) :71–77, 1970. 48

[2] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. Wien2k, an augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, techn. universitat wien, wien, austria, 2001. *Google Scholar*. 42

[3] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. Trickey. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, 59(2) :399–415, 1990. 40

[4] E. Bousquet and N. Spaldin. J dependence in the lsda+ u treatment of noncollinear magnets. *Physical Review B*, 82(22) :220402, 2010. 54

[5] F. Bultmark, F. Cricchio, O. Grånäs, and L. Nordström. Multipole decomposition of lda+ u energy and its application to actinide compounds. *Physical Review B*, 80(3) :035121, 2009. 54

[6] D. M. Ceperley and B. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7) :566, 1980. 39

[7] M. Cococcioni and S. De Gironcoli. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the lda+ u method. *Physical Review B*, 71(3) :035105, 2005. 52

[8] L. de'Medici. Hund's coupling and its key role in tuning multiorbital correlations. *Physical Review B*, 83(20) :205112, 2011. 54

[9] L. de'Medici, J. Mravlje, and A. Georges. Janus-faced influence of hund's rule coupling in strongly correlated materials. *Physical review letters*, 107(25) :256401, 2011. 54

[10] J. Desclaux. Hartree forck slater self consistent field calculations. *Computer Physics Communications*, 35, 1984. 40

[11] S. Dudarev, G. Botton, S. Savrasov, C. Humphreys, and A. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An lsda+ u study. *Physical Review B*, 57(3) :1505, 1998. 54

[12] B. Himmetoglu, R. M. Wentzcovitch, and M. Cococcioni. First-principles study of electronic and structural properties of cuo. *Physical Review B*, 84(11) :115108, 2011. 52

[13] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964. 35

[14] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964. 48, 49, 50

[15] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 276(1365) :238–257, 1963. 49, 50

[16] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands vi. the connexion with many-body perturbation theory. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 296(1444) :100–112, 1967. 49, 52

[17] T. Jeong and W. Pickett. First-principles study of the electronic structure of heavy fermion ybrh2si2. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(27) :6289, 2006. 54

[18] W. Kohn. W. kohn and lj sham, phys. rev. 140, a1133 (1965). *Phys. Rev.*, 140 :A1133, 1965. 48, 51

[19] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965. 36

[20] A. Liechtenstein, V. Anisimov, and J. Zaanen. Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Physical Review B*, 52(8) :R5467, 1995. 52, 53

[21] A. MacDonald, W. Picket, and D. Koelling. A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 13(14) :2675, 1980. 48

[22] H. Nakamura, N. Hayashi, N. Nakai, M. Okumura, and M. Machida. First-principle electronic structure calculations for magnetic moment in iron-based superconductors : An lsda+ negative u study. *Physica C : Superconductivity*, 469(15-20) :908–911, 2009. 54

[23] J. Perdew. Jp perdew and a. zunger, phys. rev. b 23, 5048 (1981). *Phys. Rev. B*, 23 :5048, 1981. 49, 51

[24] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23) :13244, 1992. 39

[25] D. Singh and L. Nordström. Planewaves pseudopotentials and the lapw method, pringer. *New York*, 2006. 40

[26] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons : Applications to transition-metal monoxides. *Physical Review B*, 74(15) :155108, 2006. 46

[27] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons : Applications to transition-metal monoxides. *Physical Review B*, 74(15) :155108, 2006. 48

[28] M. Weinert, E. Wimmer, and A. Freeman. Total-energy all-electron density functional method for bulk solids and surfaces. *Physical Review B*, 26(8) :4571, 1982. 40

[29] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett, and K. Koepernik. Anisotropy and magnetism in the lsda+ u method. *Physical Review B*, 79(3) :035103, 2009. 55

Chapitre 4

Résultats et discussions :

Sommaire

4.1 introduction 59

4.2 Méthodes de calcul 60

4.3 Résultats et discussion 62

4.3.1 Propriétés magnétiques 62

4.3.2 Propriétés magnéto-optiques 77

4.4 Les résultats sur l'éffet de Kerr magnéto optique : 84

4.5 Conclusion 88

4.6 Références 89

4.1 introduction

Les éléments de terres rares aussi nommés les lanthanides (R) sont des éléments chimiques dont le numéro atomique (Z) est compris entre 57 (lanthane) et 71 (lutétium). D'habitude ces éléments sont accompagnés dans la nature par l'yttrium, qui possède des propriétés chimiques similaires avec celles des lanthanides. La configuration électronique externe (couches $5d-6s$), qui détermine le nombre et la nature des électrons de valence, est approximativement la même pour les 15 éléments compris dans le groupe des lanthanides. De plus, leur rayon atomique (de l'ordre de $1,8$A°) varie peu, même s'il diminue avec l'augmentation de Z (phénomène connu comme «la contraction des lanthanides »)[5]. En conséquence, les propriétés chimiques des terres rares sont similaires. Par contre, leurs propriétés magnétiques peuvent être très différentes.

Comme la structure électronique de R ($[Xe]4f^n5d^16s^2$) est incomplète au niveau $4f$, il y a un remplissage progressif de cette couche interne avec des électrons, ce qui fait que les moments cinétiques de spin et orbital varient beaucoup le long de la série. Les métaux de transition 3d (TM) sont placés au milieu du tableau périodique des éléments, ayant un numéro atomique compris entre 22 (titane) et 30 (zinc). Leurs rayons atomiques sont nettement plus petits que ceux des éléments R ($r = 1,25$A° dans le cas de Co, par exemple), ce qui donne des volumes atomiques réduits et des plus grandes densités atomiques. Le magnétisme de TM est dû aux électrons itinérants 3d qui forment une bande d'énergie très étroite et incomplète.

La couche $4f$ des éléments RE est incomplète et interne (mais à l'extérieur se trouve les couches $5d$ et $6s$), donc les moments magnétiques 4f sont bien localisés et les interactions magnétiques sont faibles à ce niveau. Inversement, la couche électronique des éléments de transition $3d$ (TM) est externe, les électrons responsables des propriétés magnétiques présentent donc un fort caractère délocalisé.

Les propriétés magnétiques et électroniques des composés intermétalliques, qui contiennent des terres rares (RE) et des métaux de transition (TM), sont d'une importance significative, elles sont cruciales dans de nombreuses applications commerciales et industrielles, y compris les aimants permanents à haute température et à haute température, des dispositifs à micro-ondes avec une performance améliorée, des matériaux biomédicaux pour des capteurs médicaux, du carburant pour des catalyseurs hétérogènes et de nombreuses autres applications.

Les nouveaux matériaux magnétiques attirent l'attention des chercheurs en raison de leurs propriétés magnétiques intrinsèques inhabituelles, telles que le moment magnétique significatif, l'anisotropie magnétocristalline élevée et les hautes températures de Curie [5, 20]. Des études ont montré que les propriétés magnétiques des matériaux sont liées aux configurations électroniques de leurs atomes.

Il a été trouvé que les états 4f forment le sous-ensemble des moments magnétiques localisés,

tandis que les états 3D sont responsables de la liaison métallique et de l'ordre magnétique. Ces états sont considérés comme des états presque libres participant au collage en présence des états 4s TM et 5d RE [22, 30].

Depuis de nombreuses années, les chercheurs étudient les composés de terres rares et de métaux de transition (RE \ TM), y compris les propriétés électroniques de GdFe2, GdCo2, (Y, Gd) Co2, YCo2, La2Co7 [31, 32], et les propriétés magnéto-optiques. propriétés pour différents composés (RE \ TM) comme GdFe2, HoFe2, ErFe2, TbFe2, DyFe2 et YFe2 [1, 17]. L'effet magnétocalorique a été étudié dans des alliages GdCo5, qui présentent des transitions de phase magnétique proches de la température ambiante [25]. Une grande anisotropie magnétique et une orientation du moment magnétique perpendiculaire sont observées dans GdCo5 [10]. La dépendance en température de l'anisotropie magnétique est déterminée pour GdCo5 et YCo5 en introduisant une approche de premier principe pour calculer la magnétisation dépendant de la température en fonction du champ (FPMVB) [26], cette approche résout le problème de la grande valeur de l'anisotropie magnétocristalline de GdCo5 à 0K.

Ce travail met en évidence les propriétés de l'effet Kerr électronique, magnétique et magnéto-optique des composants $RECo_5$ $RECo_2$ basées sur les calculs des premiers principes, en utilisant les méthodes LSDA et LSDA + U.

4.2 Méthodes de calcul

Les premiers calculs de principe ont été effectués en utilisant la méthode relativiste à onde plane augmentée linéarisée à potentiel total d'électrons (FPLAPW) implémentés dans la version 14.1 du code WIEN2k [3].

L'approximation locale de densité de spin (LSDA) fonctionnelle [27] et LSDA + U appliquée aux électrons 4fs [2] étaient employées dans ce travail.

On sait que le LSDA peut conduire à une prédiction relativement incorrecte des propriétés magnétiques . Par conséquent, nous avons utilisé les calculs LSDA + U avec un couplage spin-orbite (SOC) pour distinguer les différentes propriétés du composé (par exemple, ferrimagnétique vs ferromagnétique) [2, 35] . Dans les calculs LSDA + U, nous avons utilisé un interaction Coulombien sur site avec U = 6.7 ev et un paramètre d'échange J=0,7eV [12] pour le niveau ($4f$), les autres valeurs sont résumées dans le tableau [19].

Les structures $RECo_2$ ont un type $CaCu_2$ (Fd-3 m, groupe d'espace N° 227), les atomes équivalents de RE sont situés à $(1/8,1/8,1/8)$, $(7/8,7/8,7/8)$ et les atomes Co sont à $(1/2,1/2,1/2)$, $(1/2,3/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/2)$ et $(3/4,1/2,3/4)$.

Les alliages $RECo_5$ ont un type de structure $CaCu_5$ (P6/mmm, groupe d'espace N° 191), où les

atomes RE se situent à la position $(0,0,0)$, les atomes Co ce souvent dans deux types de positions : $Co(2c)$ sur $(1/3,2/3,0)$ et les $Co(3g)$ sur $(1/2,0,1/2)$.

Les valeurs théoriques d'à et c/a utilisée ont été calculer apartire d'une optimisation structurel sur les différentes terres rares (RE=Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Er), pour la structure $GdCo_5$ les résultats expérimentaux suivants sont utilisés (a=4.963 A et c/a=0,801) [16], et pour le composant $GdCo_2$ la valeur expérimentale a=7.24 A [37].

Les positions des atomes RE et Co ainsi que les paramètres de mailles calculés sont résumées dans le tableau 1 et 2.

Un maillage de 793 k points dans la partie irréductible de la zone Brillouin a été utilisé pour $ReCo_5$, et un maillage plus dense de 2052 k points dans la partie irréductible de la zone de Brillouin a été choisi pour l'étude des propriétés magnéto-optiques (MO). Les rayons des sphères muffin-étain sont égaux à 2,3 et 2,5 pour Co et Re , respectivement. Les paramètres de coupure sont $R_{MT}K_{max} = 7$ pour l'onde plane et $R_{MT}G_{max} = 12$ pour la densité de charge, K_{max} représente le nombre d'ondes plane maximum dans la région interstitielle, et G_{max} est le vecteur de réseau réciproque maximum. Le critère de convergence énergétique est 0,0001 Ry et la valeur par défaut de la séparation d'énergie entre le noyau / valence est - 6,0 Ry .

TABLEAU 4.1 – Constantes de réseau et positions atomiques (x, y, z) de $RECo_5$ [16].

	Notre	calcule	autres	travaux	réfférences
Structures	a (A°)	c (A°)	a (A°)	c (A°)	
$NdCo_5$	5.1186	4.04217	5.031	3.973	[34]
$SmCo_5$	5.3134	3.7902	5.002	3.964	[34]
$GdCo_5$	-	-	4.963	3.973	[21]
$TbCo_5$	5.1066	4.1105	4.947	3.982	[34]
$HoCo_5$	5.3986	3.8822	4.881	4.006	[34]
$ErCo_5$	5.2375	3.7913	4.885	4.002	[34]

Les paramètres des mailles optimales calculer pour les composants $RECo_2$ sont présentés dans le tableau suivant :

TABLEAU 4.2 – Constantes de réseau et positions atomiques (x, y, z) de $RECo_2$.

	Notre calcule	autres travaux	réfférences
Structures	a (A°)	a (A°)	
$NdCo_2$	7.1642	7.2981	[13]
$SmCo_2$	7.2221	7.2622	[13]
$GdCo_2$	7.283	7.244	[37]
$TbCo_2$	7.0456	7.2097	[13]
$HoCo_2$	7.1250	7.173	[13]
$ErCo_2$	7.1192	7.1536	[13]

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Propriétés magnétiques

L'optimisation de la géométrie des alliages RECo_2 et RECo_5 est effectuée en utilisant une technique d'optimisation 2D, cette méthode est faite en deux étapes, dans la première étape on à obtenue les paramètres c/a de chaque structure, dans la deuxième étape le volume optimale est trouver (est donc le paramètre a est calculer), les résultats des ses calcules représentés dans les tableaux 4.1 et 4.2. Nos calcules précédents, faites par les méthodes LSDA et LSDA + U, prouvent que la configuration antiparallèle des moments magnétiques des RE et Co est énergiquement la plus stable, d'autres travaux ont prouvé notre conclusion [22, 23]. Les courbes d'optimisation pour les deux types de composants montrent clairement que la configuration antiferromagnétique est plus stable que la configuration ferromagnétique.

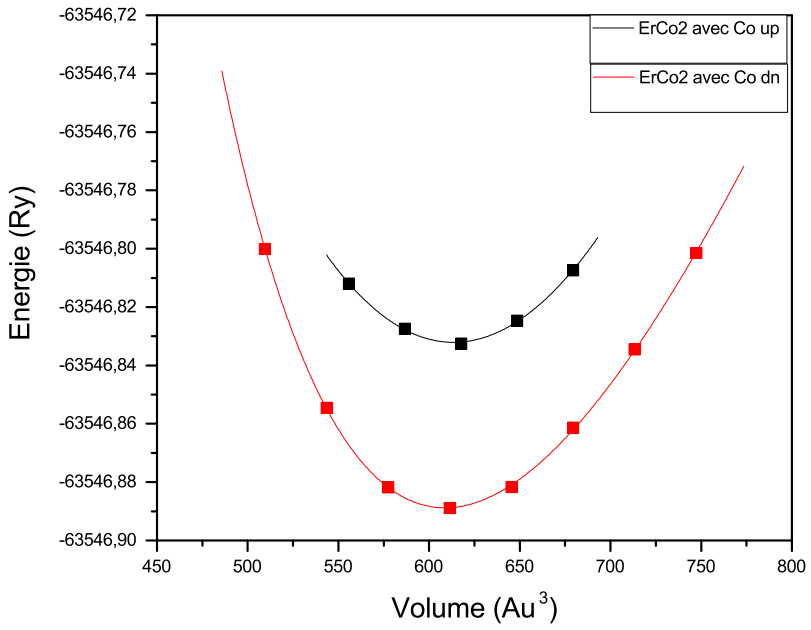


FIGURE 4.1 – La courbe de l'optimisation energie .vs. volume pour ErCo2, la courbe en bas représentent la configuration antiferromagnétique.

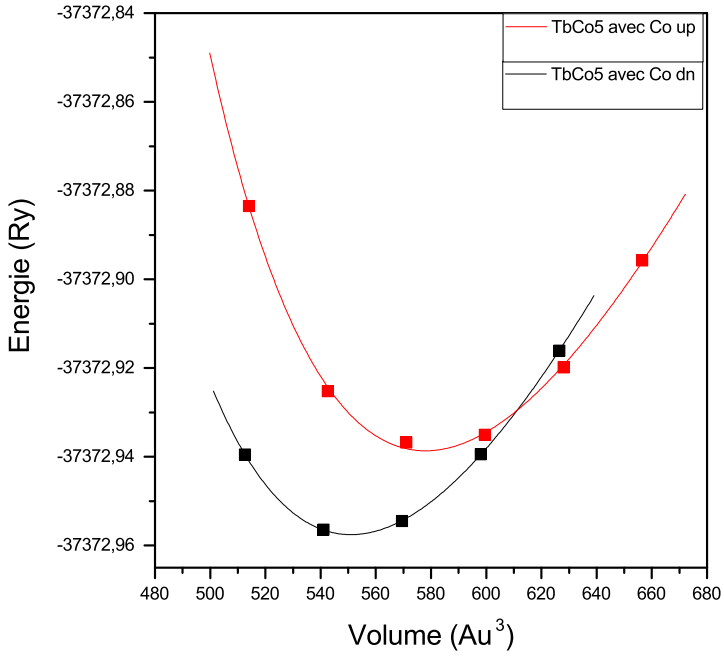


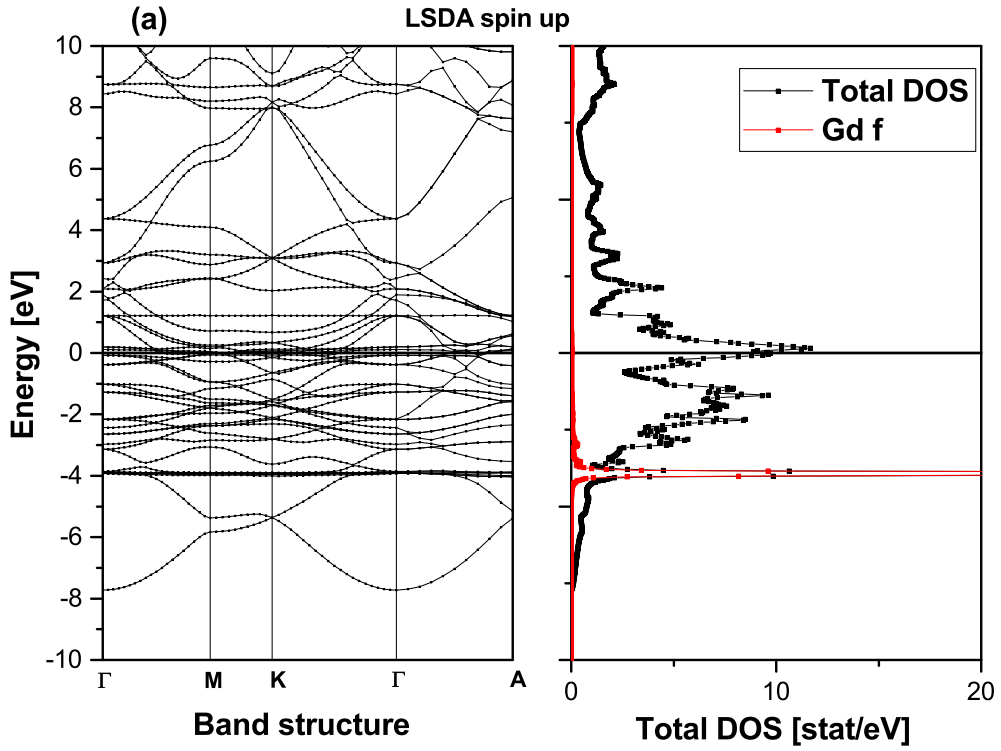
FIGURE 4.2 – La courbe de l'optimisation energie .vs. volume pour TbCo5, la courbe en bas représentent la configuration antiferromagnétique.

Les courbe 4.1 et 4.2 montre la variation E vs volumes pour deux structure : ErCo_2 et TbCo_5 ; ces courbe sont obtenues en utilisant les méthodes LSDA+U est pour le paramètre c/a optimal , les paramètres U et J utilisés pour ses structures sont montrer dans le tableau suivant [19] :

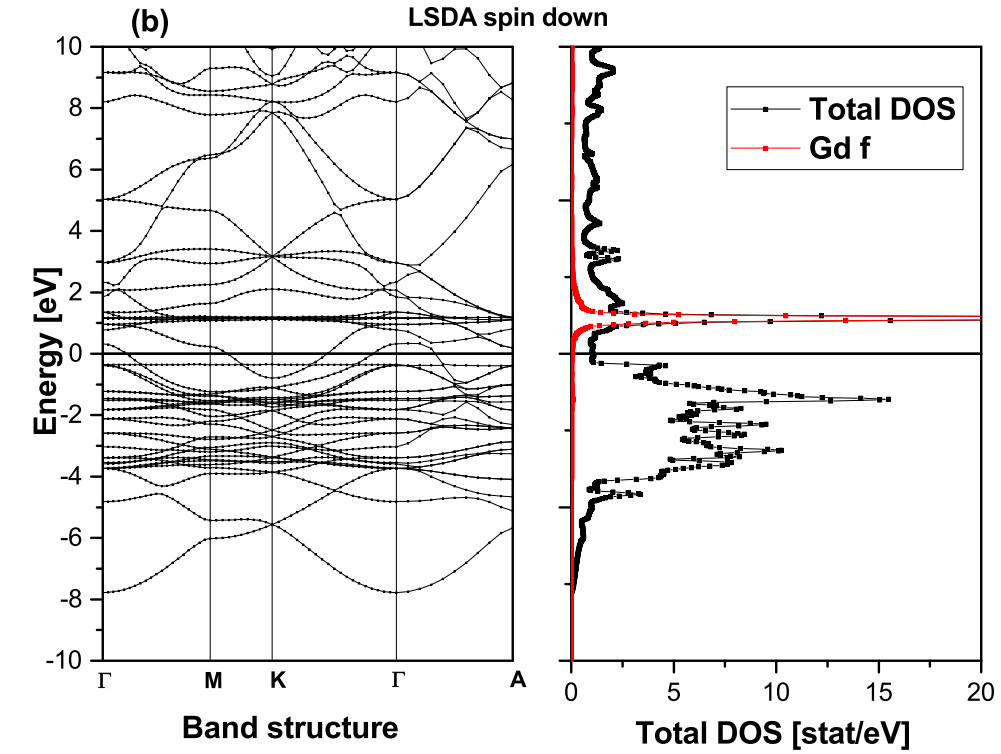
TABLEAU 4.3 – Les paramètres U et J utilisés pour les terres rares.

	U (eV)	J (eV)
Nd	7.609	0.987
Sm	8.22	1.07
Gd	9.2	1.2
Tb	9.46	1.256
Ho	9.578	1.251
Er	9.832	0.987

Ainsi, la structure de bande et la densité d'états (DOS) ont été calculées pour mieux comprendre les propriétés magnétiques des composants RE$Co5$ et RECo_2 (Figure 4.3).



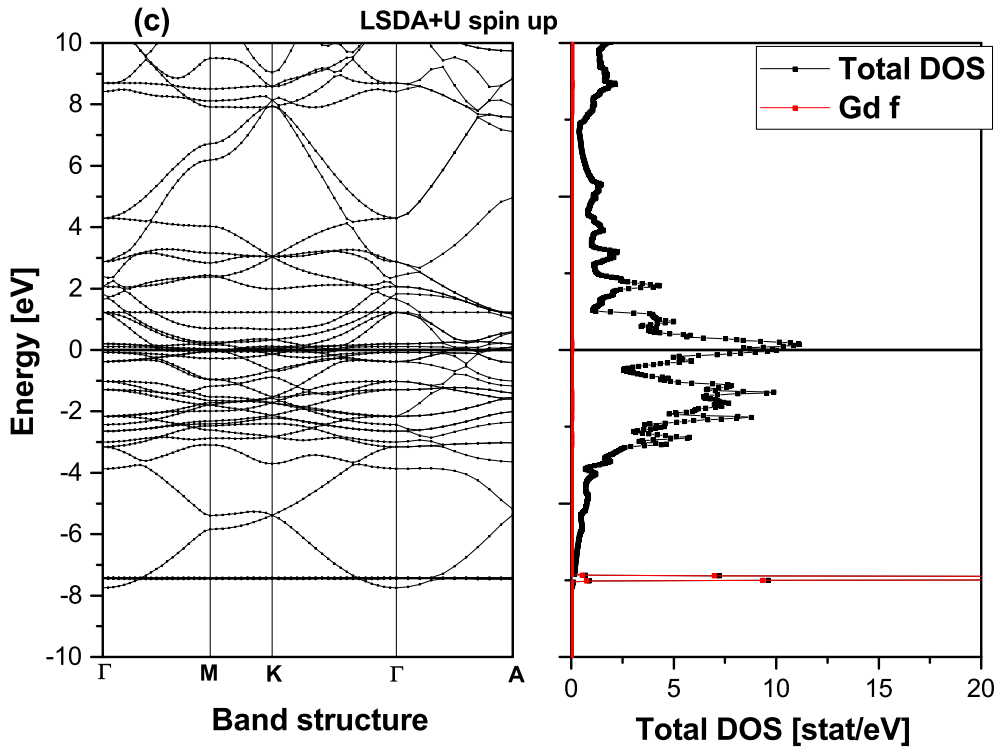
(a) Structure de bande et densité d'état totale du GdCo5 avec LSDA pour spin up.



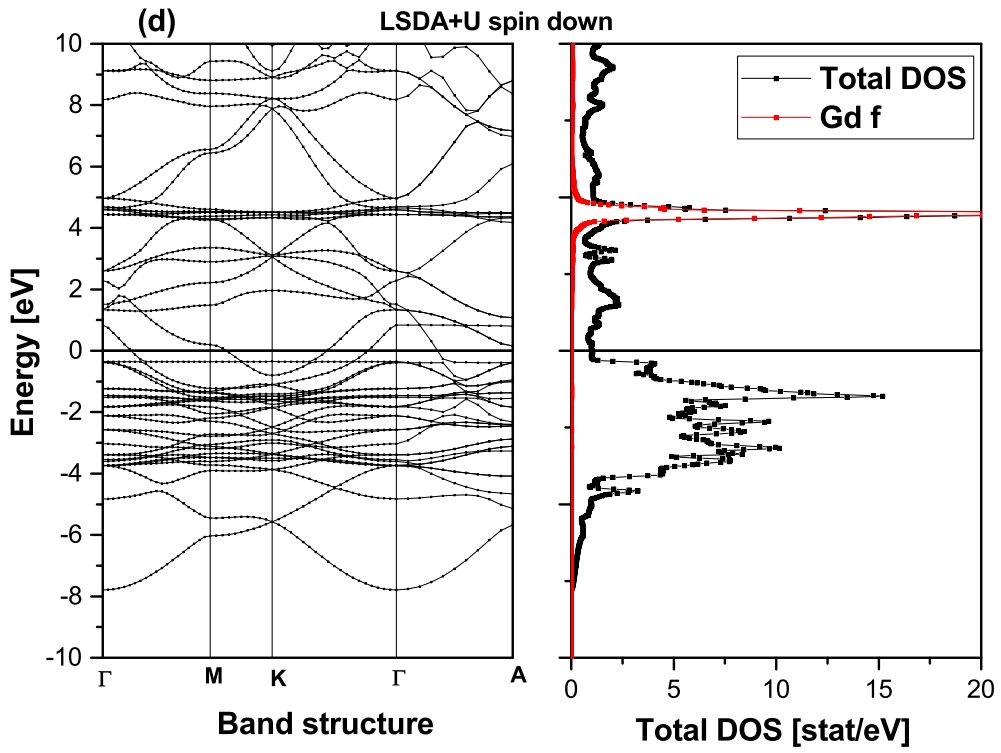
(b) Structure de bande et densité d'état totale du GdCo5 avec LSDA pour spin down

FIGURE 4.3 – les structres de bandes et les densité d'états totales pour le $GdCo_5$ pour les deux états de spin.

Dans l'approche LSDA + U , et pour le composant GdCo_5 il a été constaté que les pics DOS les plus forts pour les spins majoritaires sont situés à -7 eV en dessous du niveau de Fermi , tandis que pour les spins minoritaires, il est situé à 4 eV au-dessus du niveau de Fermi. Ces pics sont constitués des états $(4f)$ du Gd, cette conclusion est vraie pour tous les alliages RECo_2 et RECo_5. Pour les spins minoritaires, cet état est hybridé avec les bandes d et p du Co, alors qu'il est non hybridée dans le cas des spins majoritaire [31]. La bande (f) dans l'approximation LSDA était située à -4 eV pour le spin up et 1 eV pour spin down pour les composant GdCo5(figure 4.3). Donc , Cette états s'est déplacé vers des énergies de liaison plus élevées pour le spin up et vers les énergies positives pour le spin down (figure 4.4), la même tendance a été note pour les autre composant, mais l'état (f) se situe sur des niveaux d'énergies défirent (figure 4.5,4.6,4.8,4.7).



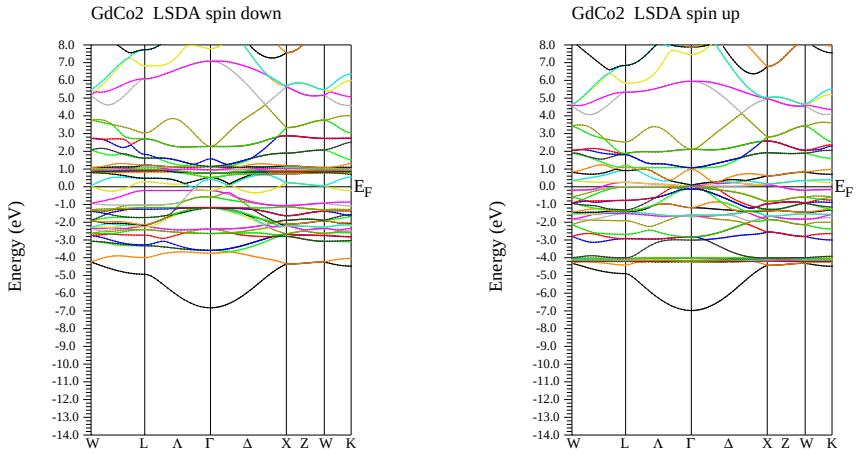
(a) Structure de bande et densité d'état totale du GdCo5 avec LSDA+U pour le spin up.



(b) Structure de bande et densité d'état totale pour LSDA+U pour spin down.

FIGURE 4.4 – Les structres de bandes et les densité d'états totales pour le $GdCo_5$ pour les deux états de spin.

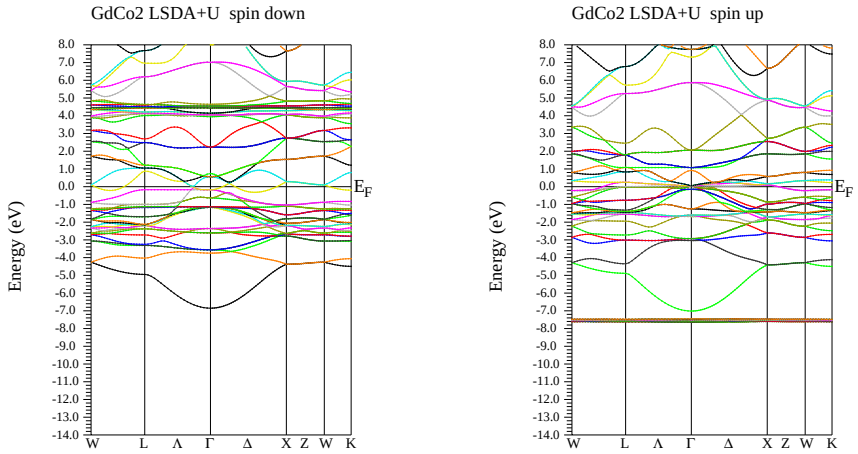
La largeur DOS de l'état Gd $(4f)$ dans le composé $GdCo_5$ calculé par la méthode LSDA + U est égale à 0,5 eV pour les spins majoritaires et minoritaires. Cette valeur est comparable à celle d'un atome de G*d* isolé. Le couplage d'échange a été significativement amélioré avec l'introduction du paramètre Hubbard U.



(a) Structure de bande du GdCo2 avec LSDA pour le spin down

(b) Structure de bande du GdCo2 avec LSDA pour le spin up.

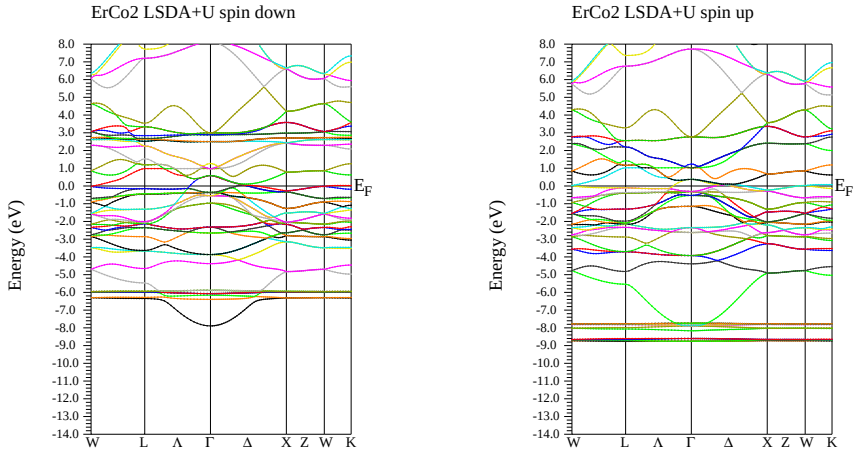
FIGURE 4.5 – Structure de bande du GdCo2 avec LSDA pour le spin up et down.



(a) Structure de bande du GdCo2 avec LSDA+U pour le spin down.

(b) Structure de bande du GdCo2 avec LSDA+U pour le spin up.

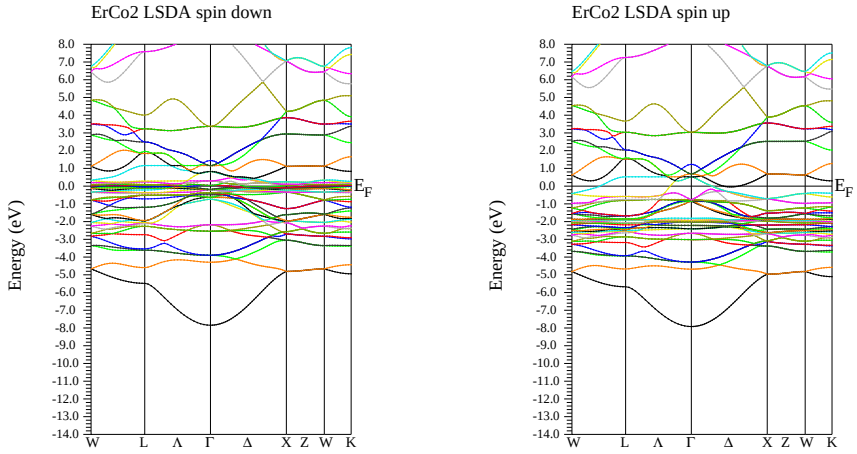
FIGURE 4.6 – Structure de bande du GdCo2 avec LSDA+U pour le spin up et down.



(a) Structure de bande du ErCo2 avec LSDA+U pour le spin down, l'état (f) C'est déplacée à -6 eV.

(b) Structure de bande du ErCo2 avec LSDA+U pour le spin up, , l'état (f) est à -8 et -9 eV.

FIGURE 4.7 – Structure de bande du ErCo2 avec LSDA+U pour le spin up et down.



(a) Structure de bande du ErCo2 avec LSDA pour le spin down, l'état (f) est au niveau de Fermi.

(b) Structure de bande du ErCo2 avec LSDA pour le spin up, , l'état (f) est à -7 eV.

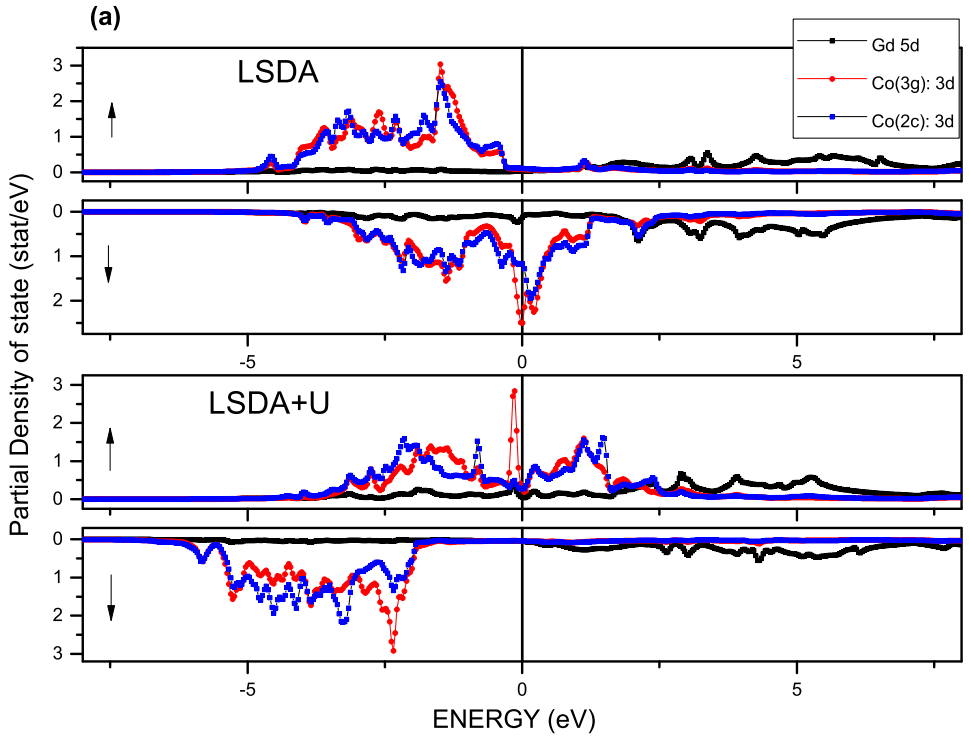
FIGURE 4.8 – Structure de bande du ErCo2 avec LSDA pour le spin up et down.

Les moments magnétiques de spin calculés pour le $GdCo_5$ et la densité d'état au niveau de Fermi EF sont présentés dans le tableau 4.4. Dans le tableaux (4.5, 4.6, 4.7) on à représenté les moments de spin calculer pour les composants RECo5 et RECo2, pour les méthodes LSDA et LSDA+U.

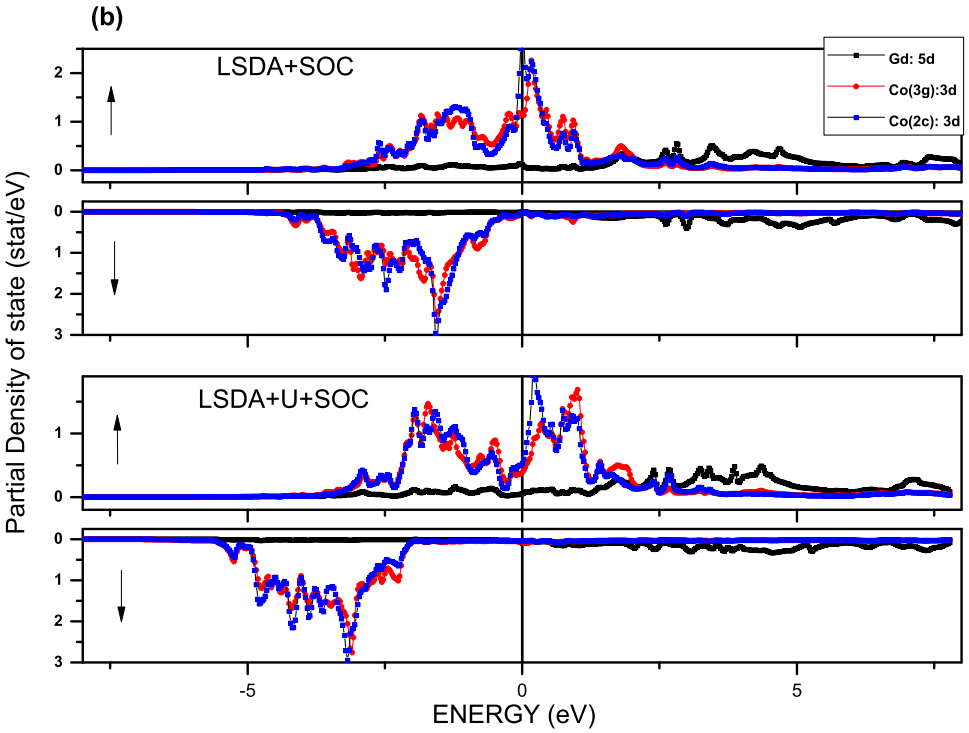
Les moments magnétiques de spin calculés et la densité d'état au niveau de Fermi EF sont présentés dans le tableau. 4.4. Les moments magnétiques de spin de GdCo5 sont égaux à 7,32 μ_B et 7,07 μ_B pour LSDA + U et LSDA, respectivement. Dans ce composé, nous avons observé une réduction du moment magnétique de spin de Co due au remplissage des états de spin minoritaires par hybridation, ce qui explique l'augmentation des moments magnétiques Co (3d) dans GdCo5 par rapport à la pure Co.

Les contributions des atomes Co (3g) et Co (2c) au moment magnétique de spin sont de 1,89 μ_B, 1,77 μ_B pour LSDA + U et 1,58 μ_B, 1,54 μ_B pour les calculs LSDA. Les règles de Hund suggèrent que Gd a un moment magnétique orbital nul pour que nous puissions le négliger.

Bien que, nous l'avons calculé et trouvé que le moment orbital de Gd reste très petit (0.03725 μ_B dans LSDA + U et 0.00419 μ_B dans LSDA + U + SOC). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans des études antérieures [15, 28]. Les moments magnétiques de spin du cobalt se sont révélés inférieurs à ses valeurs expérimentales, est ca pour tout les composants explorer dans ce travaille.



(a) Le DOS partiel calculé de GdCo5 sans le couplage spin-orbite (SOC). Les calculs ont été effectués au sein de LSDA et LSDA + U. Les flèches indiquent la majorité de spin (en haut) et la minorité de spin (en bas).



(b) Le DOS partiel calculé de GdCo5 avec le couplage spin-orbite (SOC). Les calculs ont été effectués au sein de LSDA et LSDA + U. .

FIGURE 4.9 – Le DOS partiel calculé de GdCo5 avec et sans le couplage spin-orbite (SOC). Les flèches indiquent le spin up (en haut) et le spin down (en bas).

Les figure 4.9 montre les contributions de Gd (5d) et de Co (3d) dans la densité partielle d'état PDOS du composant $GdCo_5$. Selon le modèle 4f-5d-3d [7], les électrons Gd (4f) polarisent leurs bandes 5d et il y a aussi des interactions d'échange à courte portée Gd (5d) - Co (3d). La figure 4.10 montre les contrebutions du Gd (4f) et du Co(3d) dans la densité partielle d'état PDOS du $GdCo_2$. Un autre exemple du PDOS est montré dans la figure 4.11 pour la structure $NdCo_5$. Ces graphes montres les mêmes tendances, est peuvent être expliquer par le model du Campbel[7] :

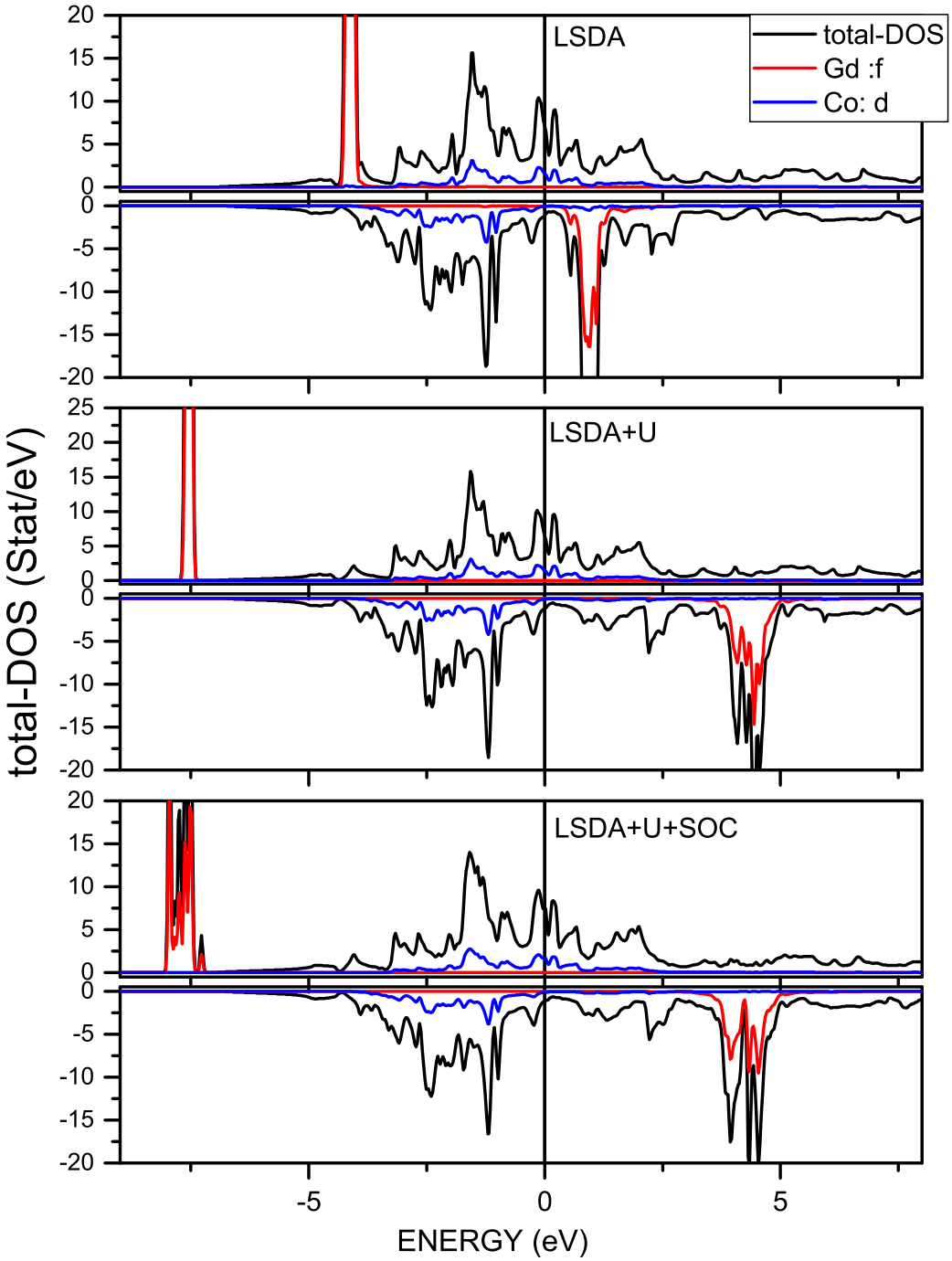


FIGURE 4.10 – Le DOS partiel calculé de GdCo2 avec le couplage spin-orbite (SOC). Les calculs ont été effectués au sein du potentiel LSDA et LSDA + U. Les flèches indiquent la majorité de spin (en haut) et la minorité de spin (en bas). Cette figure montre le deplacement des etats f, ainsi que sa division dans le cas du couplage spin-orbite

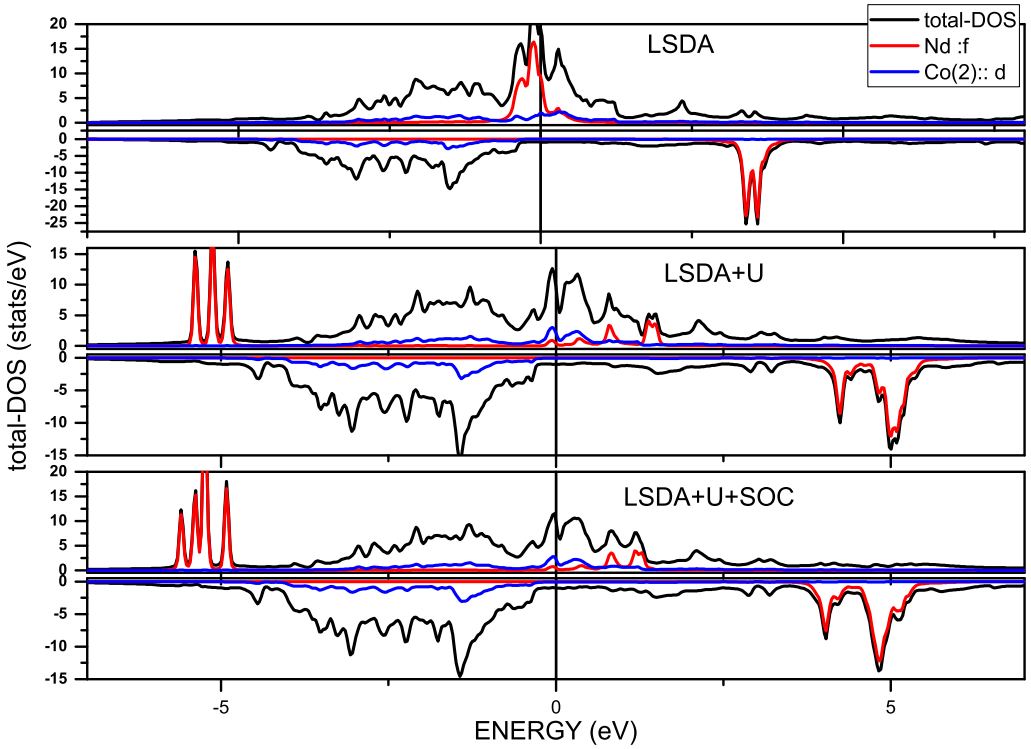


FIGURE 4.11 – Le DOS partiel calculé de NdCo5 avec le couplage spin-orbite (SOC). Les calculs ont été effectués au sein du potentiel LSDA et LSDA + U. Les flèches indiquent la majorité de spin (en haut) et la minorité de spin (en bas). Cette figure montre le deplacement des etats f, ainsi que son éclatement dans le cas du couplage spin-orbite.

Campbel à suggéré comme forme alternative d'échange indirect que le spin d'électrons f des terres rares crées un moment d local positif par l'échange f-d ordinaire et qu'il existe alors des interactions directes d-d avec tout autre moment (d) (y compris ceux sur d'autres sites de terres rares) comme dans les métaux de transition normaux. Les états Gd (5d) sont occupés principalement par l'hybridation 5d-3d [22], tandis que les états 4f localisés sont situés autour de 5 eV (pour GdCo_2 et GdCo_5) et 1 eV (pour NdCo_5) en dessous du niveau de Fermi, ces états sont en plus décalés vers 7.5 eV (pour GdCo_5 et GdCo_2) et 6 eV (pour NdCo_5) si l'interaction coulombienne (U) est ajouté. Lorsque l'aimantation est parallèle à l'axe c, l'interaction SO va légèrement élargir les états f (pour GdCo_5 et GdCo_2) ou l' éclater comme dans le cas des autres RECo_5 étudés dans ce travaille. Dans le calcul de l'orientation antiparallèle, la différence d'énergie avant l'hybridation des états 5d et 3d de minorité de spin sera plus petite que la différence d'énergie entre les états de spin 5d et 3d. De plus, l'interaction d'échange intra-atomique 4f-5d va toujours orienter les moments magnétiques de spin 5d parallèlement aux moments magnétiques de spin 4f [22]. Les tableaux (4.5, 4.6,4.7) résumes les valeurs des moments magnétiques de spin calculer avec LSDA et LSDA+U, pour les composant RECo5.

TABLEAU 4.4 – Les moment du spin du GdCo5 pour les potentiels LSDA, LSDA+U et LSDA+U+SOC.

System	$N_\uparrow$ (E_F)	$N_\downarrow$ (E_F)	P %	μ_{Gd}	μ_{Co}	μ_{Co}^{2c}	μ_{Co}^{3g}	μ_{tot}
LSDA+U								
Gd	0.98	2.97	50.37	7.04				7.04
Co	0.33	1.78	68.78		1.74			1.74
GdCo5	1.05	9.83	80.7	7.32		-1.77	-1.89	-0.97
LSDA								
Gd	1.01	1.24	10.2	6.93				6.93
Co	0.30	1.65	74.60		1.71			1.71
GdCo5	12.30	0.76	38.20	7.07		-1.54	-1.58	-0.20
LSDA+U+SOC								
Gd	1.76	9.27	67.97	6.72				6.72
Co	0.30	1.65	68.61		2.18			2.18
GdCo5	12.30	0.96	85.52	7.02		-1.48	-1.51	-0.40
LSDA+SOC								
Gd	1.38	3.29	40.74	7.06				7.06
Co	0.37	1.48	59.74		1.63			1.63
GdCo5	12.6	1.06	84.48	6.84		-1.46	-1.49	-0.47

TABLEAU 4.5 – Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA+U, pour les composants $RECo_5$.

	μ_{RE}	$\mu_{Co(2c)}$	$\mu_{Co(3g)}$	μ_{Tot}
$NdCo_5$	5.49672	-1.56842	-1.61767	-1.80002
$SmCo_5$	5.48351	-1.55789	-1.60229	-1.75908
$TbCo_5$	6.09278	-1.69489	-1.61311	-1.64104
$HoCo_5$	3.79803	-1.50758	-1.48071	-3.32165
$ErCo_5$	2.59730	-1.69928	-1.75445	-5.57930

TABLEAU 4.6 – Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA+U, pour les composants $RECo_5$.

	μ_{RE}	$\mu_{Co(2c)}$	$\mu_{Co(3g)}$	μ_{Tot}
$NdCo_5$	5.27523	-1.55113	-1.53270	-1.67038
$SmCo_5$	5.22209	-1.52242	-1.54574	-1.87484
$TbCo_5$	6.12853	-1.72167	-1.64861	-1.72468
$HoCo_5$	4.17876	-1.53173	-1.50464	-1.72468
$ErCo_5$	2.37349	-1.71603	-1.78965	-5.91069

TABLEAU 4.7 – Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA+U+SO, pour les composants RECo_5.

	μ_{RE}	$\mu_{Co(2c)}$	$\mu_{Co(3g)}$	μ_{Tot}
NdCo_5	5.50870	-1.57212	-1.58981	-1.5321
SmCo_5	5.39548	-1.54831	-1.54613	-1.77488
TbCo_5	6.16299	-1.71313	-1.63716	-1.62654
HoCo_5	4.16841	-1.53588	-1.49373	-2.99408
ErCo_5	3.16780	-1.66996	-1.70547	-4.74082

Les tableaux (4.8,4.9,4.10) résumés les valeurs des moments magnétiques de spin calculer avec les trois méthodes précédentes, pour les composants RECo_2.

TABLEAU 4.8 – Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA, pour les composants RECo_2.

	μ_{RE}	μ_{Co}	μ_{Tot}
NdCo2	3.40785	-1.45823	2.21622
SmCo2	5.55	-1.42	6.49
GdCo2	7.13	-1.21	10.15
TbCo2	6.4	-1.13	9.36
HoCo2	5.9	-1.1	3.88
ErCo2	2.65	-1.15	1.01

TABLEAU 4.9 – Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA+U, pour les composants RECo_2.

	μ_{RE}	μ_{Co}	μ_{Tot}
NdCo2	3.69	-1.51	2.44
SmCo2	5.59	-1.43	6.44
GdCo2	7.21	-1.19	10.41
TbCo2	6.60	-1.07	9.41
HoCo2	4.36	-1.12	4.16
ErCo2	3.89	-1.01	3.88

TABLEAU 4.10 – Les moments magnétiques de spin calculer avec le potentiel LSDA+U+SOC, pour les composants RECo2.

	μ_{RE}	μ_{Co}	μ_{Tot}
NdCo2	3.21	-1.33	2.11
SmCo2	5.25	-1.28	6.28
GdCo2	7.20	-1.19	10.40
TbCo2	6.20	-1.16	8.39
HoCo2	4.16	-1.12	4.36
ErCo2	3.19	-1.21	2.19

En résumé, nous avons effectué des calculs de la structure électronique, et des propriétés magnétiques des composés RECo5 et RECo2, en utilisant un nouveau schéma LSDA + U associant explicitement un Traitement similaire aux états localisés 4f avec le formalisme LSDA standard. Tous les résultats montrent un meilleur accord avec l'expérience que les résultats LSDA correspondants pour les propriétés de l'état fondamental. Nous concluons que l'approche LSDA + U semble prometteuse, donnant une description nettement améliorée du spectre électronique des systèmes 4f. Il devrait constituer un bon point de départ pour les théories de perturbation des systèmes de Kundo et de fermions lourds fortement corrélés[12].

On a aussi calculés les la polarisation de spin au niveau de Fermi (EF) pour le GdCo5 pour avoir une estimation qualitative de L'anisotropie magnétique, la polarisation de spin au niveau de Fermi (EF) est donnée par la relation suivante [14] :

$$P = \left| \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \right| \tag{4.1}$$

Où $N_{\uparrow}(E_F)$ et $N_{\downarrow}(E_F)$ sont les valeurs de densité pour les états de spin majoritaire et minoritaire, respectivement. Les valeurs de la polarisation de spin au niveau de Fermi sont de 84,48% pour LSDA + SOC et de 85,52% pour LSDA + U + SOC . ces grandes valeurs indiquer un fort couplage d'échange entre les électrons Gd (4f) et Co (3d) , ce qui conduit à une forte anisotropie magnétocristalline [30].

Pour les autre composants $REC o_5$ et $RECO_2$ on a résumés les résultats dans les tableau 4.11 et 4.12

TABLEAU 4.11 – Les valeurs de la polarisation de spin au niveau de Fermi dans les composant RECo5. les calcules sont faites avec les potentiel LSDA, LSDA+U et avec le couplage spin-orbite.

	P % (LSDA)	P % (LSDA+U)	P % (LSDA+U+SOC)
NdCo5	91	80	80.5
SmCo5	90	72	81.2
TbCo5	83.8	80.2	81.4
HoCo5	48.3	80.1	81.6
ErCo5	38.7	24.1	34.1

TABLEAU 4.12 – Les valeurs de la polarisation de spin au niveau de Fermi dans les composant RECo2, calcules pour les potentiel LSDA, LSDA+U et avec le couplage spin-orbite.

	P % (LSDA)	P % (LSDA+U)	P % (LSDA+U+SOC)
NdCo5	92	83	84
SmCo5	92.3	92	77
TbCo5	62.8	47	68.9
HoCo5	81	75.3	68.9
ErCo5	35	11	13

4.3.2 Propriétés magnéto-optiques

Nous avons calculé la dispersion du tenseur de conductivité optique $\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$, où ω est la fréquence du rayonnement électromagnétique entrant. Le calcul a été effectué à partir de la structure de bande d'énergie au moyen de la réponse linéaire du Kubo-Greenwood [8, 29, 38] :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{-ie^2}{m^2 \hbar V_{uc}} \sum_{k} \sum_{nn'} \frac{f(\varepsilon_{nk}) - f(\varepsilon_{n'k}) \prod_{nn'}^{\alpha}(k) \prod_{nn'}^{\beta}(k)}{\omega_{nn'(k)} \left(\omega - \omega_{nn'}(k) + i\gamma\right)} \tag{4.2}$$

Où V_{uc} est le volume de la cellule unitaire, $f(\varepsilon_{nk})$ est la fonction de Fermi , ε_{nk} et $\varepsilon_{n'k}$ sont les énergies Kohn-Sham au point k pour la bande n et n', respectivement. $\hbar\omega = \varepsilon_{nk} - \varepsilon_{n'k}$ est la différence d'énergies pour les bandes de remorquage n et n'. $\prod_{nn'}^{\alpha}(k)$ est l'élément de la matrice optique dipolaire , $\gamma = 1/\tau$ est le paramètre de durée de vie, et τ est le paramètre de temps de relaxation. La partie imaginaire des éléments non diagonaux du tenseur de conductivité décrit l'absorption magnéto-optique. Pour l' effet Polar Kerr, l'aimantation est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et parallèle à l' axe z. Le tenseur diélectrique est présenté comme :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \tag{4.3}$$

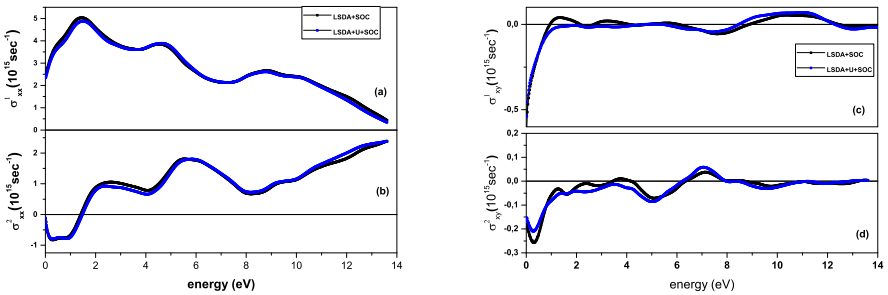
Où ε_{xx} et ε_{zz} sont les composants diagonaux et ε_{xy} les composantes non diagonales du tenseur diélectrique. Le tenseur de conductivité optique $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma^{(1)}_{\alpha\beta} + \sigma^{(2)}_{\alpha\beta}$ est lié au tenseur diélectrique par l'équation :

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi i}{\omega}\sigma_{\alpha\beta}(\omega) \tag{4.4}$$

Pour la polarisation linéaire, la solution de l'équation de Maxwell donne la relation entre l'angle complexe de Kerr et le tenseur diélectrique. En admettant que θ_k et ϵ_k sont de petits angles, ils sont donnés par les relations suivantes [4, 24] :

$$\theta_k + i\epsilon_k = \frac{-\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}\sqrt{1 + \left(\frac{4\pi i}{\omega}\right)\sigma_{xx}}} \tag{4.5}$$

Où θ_k est la rotation Kerr et ϵ_k l' ellipticité de Kerr. Afin d'étudier le comportement magnéto-optique du système, le calcul spectral de l'effet Kerr polaire a été effectué (P-MOKE). On sait que l'effet magnéto-optique provient des transitions interbandes et intrabandes. La transition intrabande des métaux de transition 3d ou des terres rares 5d et des interbandes d-f ou d-p contribuent aux spectres de rotation de Kerr [36]. Généralement, la polarisation du réseau de spin , le couplage spin-orbite et même la densité d'état près du niveau de Fermi sont des facteurs importants contribuant à l'amplitude de l'effet Kerr, qui est déterminé par les composantes non-diagonales du tenseur de conductivité



(a) : (a) représentent la partie d'absorption de la conductivité optique, et (b) la partie dispersive pour le GdCo_5.

(b) : (c) represente la partie real de la conductivité optique non diagonal, et (d) représente ca partie imaginaire, pour le GdCo_5.

FIGURE 4.12 – la partie real et imaginaire de la conductivité optique

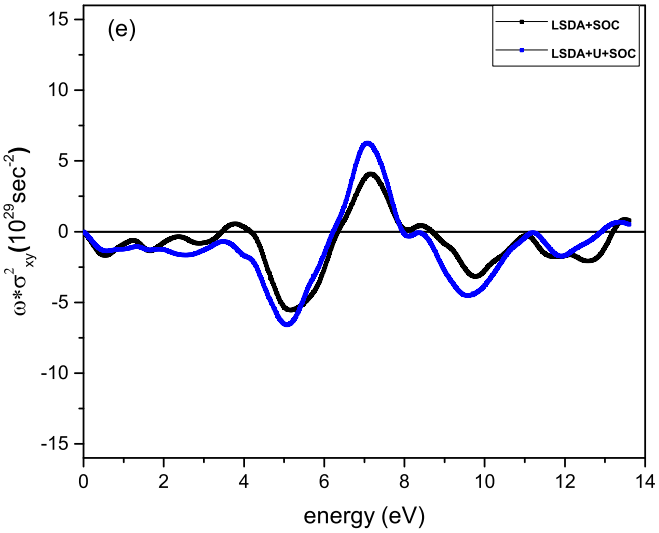


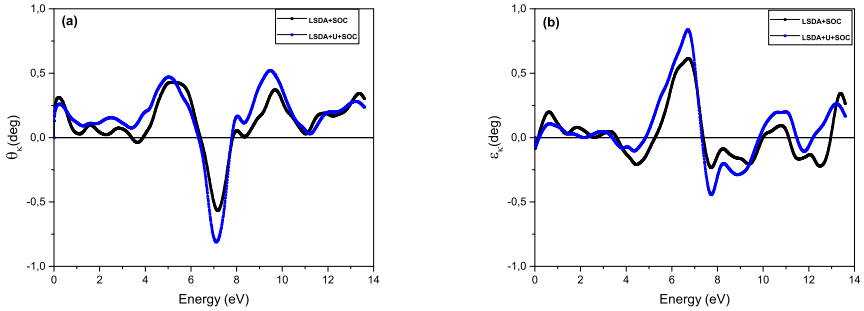
FIGURE 4.13 – (e) présentent la conductivité optique non diagonale du composé GdCo_5

Les figures (4.12, 4.13) montre la conductivité optique diagonale et non diagonale ($\sigma_{xx}(\omega)$ et $\sigma_{xy}(\omega)$) calculée pour le composé GdCo_5 , et en utilisant les deux méthodes LSDA + SOC et LSDA + U + SOC avec couplage spin - orbite et un élargissement (*broadening*) de 0,7 eV. Le paramètre d'élargissement le plus approprié peut être choisi en essayant différentes valeurs et en comparant leur netteté relative. La faible valeur de l'élargissement indique une diffusion moins forte. Figues. 4.12a montrent la courbe d'absorption σ^1_{xx} et de dispersion σ^2_{xx} de la conductivité optique avec une portée maximale de 14 eV. Les courbes obtenu avec Les deux méthodes sont très similaires. Dans la gamme d'énergie 1-6 eV, les pics correspondants sont pratiquement à la même position, mais l'amplitude de ce pic est plus élevée dans le cadre de LSDA + SOC. Ces deux pics sont les plus forts et proviennent de la transition interbandes p-d [18, 36] située autour de 2 eV et 5,5 eV. Le troisième pic se situe autour de 9 eV. Les courbes de conductivité non-diagonales (Fig 4.12b)

$\sigma_{xy}(\omega)$ and $\omega.\sigma_{xy}(\omega)$ (Fig 4.13) portent des informations sur la rotation et l'ellipticité de Kerr. Le résultat obtenu est également proportionnel à la différence de taux d'absorption de la lumière polarisée circulairement gauche et droite (LCP et RCP) [6, 11]. Son signe est directement lié à la polarisation de spin des états responsables des transitions interbandes produisant les structures dans le spectre.

Afin de connaître l'origine des spectres Kerr étudiés, il est utile de considérer la partie absorbante de la conductivité optique non diagonale $\sigma^2_{xy}(\omega)$, car elle joue un rôle important dans l'effet Kerr [éq. 4.5]. En comparant $\omega.\sigma^2_{xy}(\omega)$ avec la rotation de Kerr, on a trouvé que la signature de dépendance de σ^2_{xy} est plus forte que celle de σ^2_{xy} [36], ces conclusion doivent etre vrais pour tout les composés RECo_2 RECo_5.

Il est intéressant de noter que le spectre de $\omega.\sigma^2_{xy}(\omega)$ et la rotation de Kerr sur la Fig. 4.13 et Fig. **4.14a** ont une forme similaire. Les nombres de pics dominants et importants sont égaux dans les deux spectres.

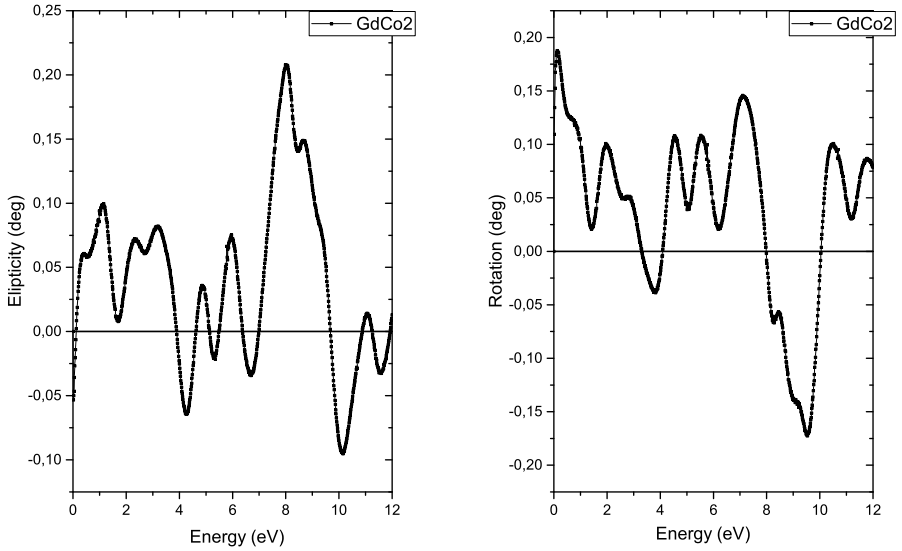


(a) La rotation de Kerr par rapport à l'energie du photon.

(b) les spectres de l'éllipticité de Kerr.

FIGURE 4.14 – La rotation et l'éllipticité de Kerr pour $GdCo_5$

La figure 4.14a, 4.14b montre la rotation et l'ellipticité de Kerr pour le $GdCo_5$. Les deux graphiques sont liés les uns aux autres . Une valeur nulle en ellipticité correspond à un pic dans la rotation de Kerr [6] . Une ellipticité disparaissante signifie que les ondes lumineuses restent linéairement polarisées à ces fréquences [33] . En LSDA + U + SOC nous avons observé un pic principal de 0,5 ° situé à 5 eV et avec une grande largeur de 1,5 eV, un deuxième pic (0,7 °) se situe à 7 eV et un autre pic de -0,5 ° à 9,5 eV. Pour LSDA + SOC, nous avons trouvé une structure similaire avec un angle plus petit. Les deux principaux pics sont situés à 5,5 eV, 7 eV, et une grande structure à une gamme d'énergie > 10 eV avec la même tendance pour les deux méthodes. Dans le graphe 4.15 on a montré La rotation et L'ellipticité de Kerr du $GdCo_2$ avec le potentiel LSDA.

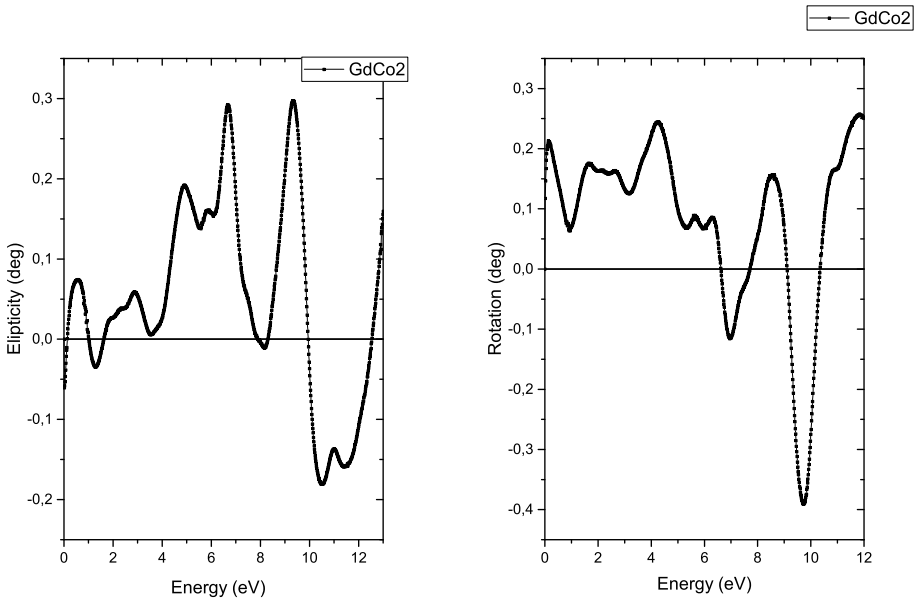


(a) L'ellipticité de Kerr pour le GdCo2 avec le potentiel LSDA.

(b) La rotation de Kerr pour le GdCo2 avec le potentiel LSDA.

FIGURE 4.15 – La rotation et L'ellipticité de Kerr du $GdCo_2$ avec le potentiel LSDA

Dans le Graphe 4.16 on a montré La rotation et L'ellipticité de Kerr du GdCo_2 avec le potentiel LSDA+U. Dans le Graphe (4.17) on a montré La rotation et L'ellipticité de Kerr du ErCo_2 avec le

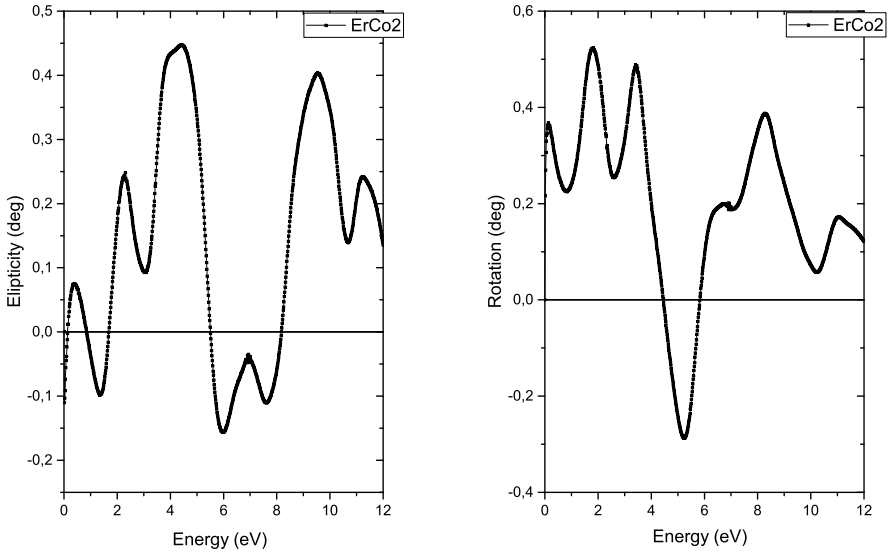


(a) L'ellipticité de Kerr pour le GdCo2 avec le potentiel LSDA+U.

(b) La rotation de Kerr pour GdCo2 et avec le poteniel LSDA+U.

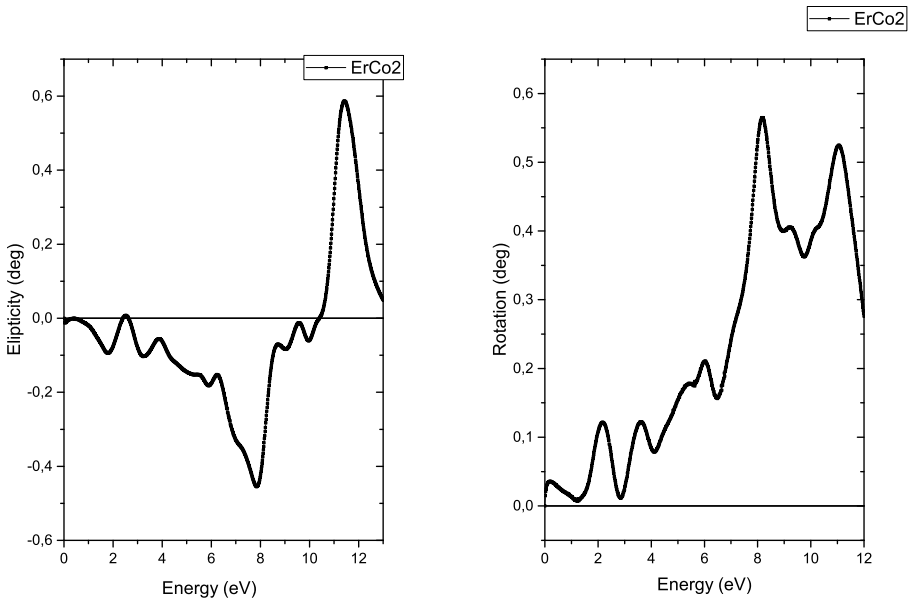
FIGURE 4.16 – La rotation et L'ellipticité de Kerr du GdCo_2 avec le potentiel LSDA+U

potentiel LSDA, et dans le Graphe (4.18) on a montré La rotation et L'ellipticité de Kerr du ErCo_2 avec le potentiel LSDA+U.



(a) L'éllipticité de Kerr pour ErCo2 avec LSDA. (b) La rotation de Kerr pour ErCo_2 avec LSDA.

FIGURE 4.17 – La rotation et L'ellipticité de Kerr du ErCo_2 avec le potentiel LSDA



(a) L'éllipticité de Kerr pour le $ErCo_2$ et avec LSDA+U.

(b) La rotation de Kerr pour $ErCo_2$ et avec le potentiel LSDA+U.

FIGURE 4.18 – La rotation et L'ellipticité de Kerr du $ErCo_2$ avec le potentiel LSDA+U

Dans les matériaux magnétiques, on peut divisé les électrons en deux espèces ; les électrons magnétique, qui sont les électrons de valence d pour les metaux de transitions et les électrons d et f pour les terres rare, et les électrons s et p de conduction. L'interaction spin orbite et la polarisation de spin pour les états s et p sont plus petit que celle des état d, par suite on peut négliger les transition électronique s-p dans l'effet magnéto-optique de Kerr Par contre la contribution des électrons d est essentiel comme les transition d-p, a cause de sont polarisation et sont interaction spin – orbite fort, par exemple il est estimé que l'interaction spin – orbite des électrons d est 50 fois plus large que celle des électrons p dans le Gd[9]. Par contre dans la conductivité optique diagonale, les transition s-p sont plus fort a cause des grands valeurs des éléments de matrice dipolaire.

4.4 Les résultats sur l'éffet de Kerr magnéto optique :

Les rotations et l'ellipticité de Kerr pour les $RECo_2$ et $RECo_5$ des autres terres rare on été calculés, dans les tableaux (4.13,4.14) on a résumé les résultats de nos calcules concernant l'ellipticité de l'éffet de Kerr magnéto optique des $RECo_5$, les énergies est l'amplitudes des pics en degré sont calculer en utilisant LSDA et LSDA+U.

TABLEAU 4.13 – L'ellipticitié pour les composés RECo_5 avec LSDA.

	Energie (eV)	ϵ_k(deg)
TbCo_5	5,5	-0,65
	6,49	0,65
	7,31	-0,69
NdCo_5	2,62	0,21
	4,75	0,19
	7,51	0,48
HoCo_5	1,32	-0,24
	5,30	-0,18
	8,90	0,24
SmCo_5	7,52	0.13
	8,24	-0.13
ErCo_2	6.80	0.50
	7.74	-0.36
	8.43	0.14

TABLEAU 4.14 – L'ellipticitié pour les composés RECo_5 avec LSDA+U

	Energie (eV)	ϵ_k(deg)
ErCo_5	6.37	0.64
c	7.31	-0.53
c	9.10	-0.43
HoCo_5	7.82	0.42
	9.1	-0.33
NdCo_5	1.0	-0.18
	5.33	-0.28
	7.98	0.60
	9.06	0.20
SmCo_5	5.24	-0.26
	7.90	0.54
	939	-0.30
TbCo_5	5.50	-0.64
	6.52	0.60
	730	-0.65

Dans les tableaux (4.15,4.16) on a résumé les résultats de la rotation de Kerr avec les deux méthodes : LSDA et LSDA+U.

TABLEAU 4.15 – La rotation pour les composés RECo_5 avec LSDA

	Energie (eV)	θ_k(deg)
SmCo_5	4.22	0.11
	7.78	-0.13
TbCo_5	4.00	-0.42
	5.93	0.63
	6.84	-0.82
	7.67	0.63
NdCo_5	7.9	-0.27
HoCo_5	0.84	-0.20
	2.10	0.16
	5.52	0.17
	6.60	0.23
	8.50	0.19
ErCo_5	7.20	-0.44
	8.10	0.56

TABLEAU 4.16 – La rotation pour les composés RECo_5 avec LSDA+U.

	Energie (eV)	θ_k(deg)
TbCo_5	4.95	-0.43
	5.96	0.62
	6.84	-0.84
	7.71	0.54
	8.61	0.43
SmCo_5	5.53	0.19
	8.86	-0.81
NdCo_5	5.60	0.26
	8.38	-0.70
	9.33	-0.80
HoCo_5	8.38	-0.21

les tableaux (4.17,4.18) résumes les résultats de nos calcules concernant la rotation de Kerr magnéto optique dans les RECo_2, les énergies est l'amplitudes des pics en degré sont calculer en utilisant LSDA et LSDA+U.

TABLEAU 4.17 – Tableux des valeurs de la rotation de Kerr pour LSDA.

	Energie (eV)	θ_k(deg)
ErCo2	1.81	0.52
	3.41	0.49
	5.21	-0.29
HoCo2	0.63	-0.33
	3.32	0.22
	5.10	-0.22
NdCo2	1.01	0.23
	5.50	0.28
GdCo2	453	0.11
	9.54	-0.17
SmCo2	2.34	-0.37
	5.99	-0.30
	8.83	-0.25
	10.45	0.25
TbCo2	0.73	-0.56
	2.53	-0.33
	8.77	-0.43
	9.53	-0.48

TABLEAU 4.18 – Tableux des valeurs de la rotation de Kerr pour LSDA.+U.

	energie (eV)	θ_k(deg)
ErCo_2	6.48	0.15
	8.14	0.56
NdCo_2	6.06	-0.45
	8.95	-0.15
GdCo_2	9.74	-0.39
SmCo_2	8.12	-0.71
	10.43	-0.14
	10.81	-0.14
TbCo_2	6.24	0.10
	6.32	0.11
	7.70	0.16

Dans les tableaux (4.19,4.20) on a résumé les résultats de nos calcules concernant l'ellipticité de Kerr dans les RECo_2, les énergies est l'amplitudes des pics en degré sont calculer en utilisant LSDA et LSDA+U.

TABLEAU 4.19 – Tableux des valeurs de l'elépticite de Kerr pour LSDA.

	Energie (eV)	ϵ_k(deg)
NdCo_2	0.65	0.33
	7.03	0.26
GdCo_2	8.06	0.2
	8.72	0.14
ErCo_2	4.47	0.44
	9.02	9.02
HoCo_2	1.18	-0.31
	.40	0.22
TbCo_2	1.08	-0.20
	2.23	-0.19
SmCo_2	0.36	-0.21

TABLEAU 4.20 – Tableux des valeurs de l'elépticite de Kerr pour LSDA+U.

	Energie (eV)	ϵ_k(deg)
ErCo_2	7.87	-0.45
	11.38	0.58
GdCo_2	4.88	0.19
	6.72	0.29
	9.36	0.29
NdCo_2	4.66	0.32
	11.34	-0.33
SmCo_2	0.48	0.23
	9.42	-0.22
	11.48	0.20

4.5 Conclusion

L'étude de composés intermétalliques à base des métaux de transition 3d (Transition Metal TM), et d'éléments de terres rares (4f), RE. Depuis quelques dizaines d'années ces éléments présentent un vif intérêt du point de vue fondamental que dans domaines des applications technologique. Les propriétés remarquables de ces matériaux magnétiques proviennent de la présence simultanée, dans le même composé, de métaux de transition 3d, caractérisés par un magnétisme itinérant donné par les électrons de la bande externe 3d, et des métaux de terres-rares 4f qui, eux, présentent un magnétisme localisé dû aux électrons de la couche interne 4f. Il faut souligner l'intensité des recherches à caractère fondamental pour les systèmes R-T. Ces travaux ont pour objectif une meilleure compréhension du magnétisme des éléments 3d et 4f. Les applications des intermétalliques RE-TM sont multiples dans le monde moderne et vont de la mise en œuvre de la

magnétostriction pour les actionneurs et détecteurs à l'utilisation de la coercitivité pour les matériaux magnétiques durs, mais des nouvelles applications sont aussi envisagées, par exemple dans l'électronique de spin.

La méthode des ondes planes augmentées linéaires à potentiel complet incluant le couplage spin-orbite a été réalisée pour étudier les propriétés structurelles, électroniques et magnétiques du composés RECox (x=2, 5).

Les calculs ont été effectués à l'intérieur de l'approximation de densité de spin locale LSDA et de l'approximation de densité de spin locale corrigée par Coulomb LSDA + U.

Il a été trouvé que la valeur du moment magnétique est en accord avec les résultats expérimentaux dans l'approximation LSDA + U.

L'hybridation des états de spin minoritaires de Co dans RECox conduit à une diminution du moment magnétique Co.

Les contributions des atomes Co (3g) et Co (2c) au moment magnétique de spin (pour les composées RECo5), sont (1.89μ_B, 1.77 μ_B) et (1.58 μ_B, 1.54 μ_B pour les calculs LSDA + U et LSDA respectivement.

On a également observé que les valeurs de $\sigma^1_{xx}(\omega)$ obtenues par les méthodes LSDA + SOC et LSDA + U + SOC sont très similaires et les pics correspondants sont pratiquement au même endroit mais l'amplitude de ce pic est plus élevée dans le cadre de la LSDA + méthode SOC.

4.6 Références

[1] A. ANDREYEV and N. KUDREVATYKH. Optical and magnetooptical properties of intermetallic compounds of rare-earth metals and yttrium with iron. *The Physics of Metals and Metallography*, 69(1-3) :550, 1990. 60

[2] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the lda+ u method. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9(4) :767, 1997. 60

[3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001. 60

[4] F. Bultmark, F. Cricchio, O. Grånäs, and L. Nordström. Multipole decomposition of lda+ u energy and its application to actinide compounds. *Physical Review B*, 80(3) :035121, 2009. 78

[5] K. Buschow. Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. *Reports on Progress in Physics*, 40(10) :1179, 1977. 59

[6] J. Cai, X. Tao, W. Chen, X. Zhao, and M. Tan. Density-functional theory calculations on the magneto-optical kerr effects in co2tisn and co2zrsn. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 292 :476–482, 2005. 80, 81

[7] I. Campbell. Indirect exchange for rare earths in metals. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 2(3) :L47, 1972. 71

[8] L. de'Medici, J. Mravlje, and A. Georges. Janus-faced influence of hund's rule coupling in strongly correlated materials. *Physical review letters*, 107(25) :256401, 2011. 77

[9] J. Erskine and E. Stern. Calculation of the m 23 magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Physical Review B*, 12(11) :5016, 1975. 84

[10] M. Futamoto and M. Ohtake. Development of media nanostructure for perpendicular magnetic recording. *Journal of the Magnetics Society of Japan*, 41(6) :108–126, 2017. 60

[11] P. Hansen, C. Clausen, G. Much, M. Rosenkranz, and K. Witter. Magnetic and magneto-optical properties of rare-earth transition-metal alloys containing gd, tb, fe, co. *Journal of applied physics*, 66(2) :756–767, 1989. 80

[12] B. Harmon, V. Antropov, A. Liechtenstein, I. Solovyev, and V. Anisimov. Calculation of magneto-optical properties for 4f systems : Lsda+ hubbard u results. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56(11) :1521–1524, 1995. 60, 76

[13] I. Harris, R. Mansey, and G. Raynor. Rare earth intermediate phases : Iii. the cubic laves phases formed with aluminium and cobalt. *Journal of the Less Common Metals*, 9(4) :270–280, 1965. 61

[14] A. Hirohata and K. Takanashi. Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(19) :193001, 2014. 77

[15] K. Hummler and M. Fähnle. Full-potential linear-muffin-tin-orbital calculations of the magnetic properties of rare-earth–transition-metal intermetallics. i. description of the formalism and application to the series r co 5 (r= rare-earth atom). *Physical Review B*, 53(6) :3272, 1996. 69

[16] H. Ido, M. Nanjo, and M. Yamada. Magnetic susceptibility of rco3b2 (r= y, sm, gd, and dy). *Journal of Applied Physics*, 75(10) :7140–7142, 1994. iv, 61

[17] V. Kravets, L. Poperenko, and I. Shaikevich. Optical properties of iron alloys with heavy rare-earth elements. *Soviet Physics Journal*, 31(12) :1007–1010, 1988. 60

[18] M. Kumar, T. Nautiyal, and S. Auluck. Optical and magneto-optical properties of fe 4- x co x (x= 1–3). *The European Physical Journal B*, 73(3) :423–432, 2010. 79

[19] P. Larson, W. R. Lambrecht, A. Chantis, and M. van Schilfgaarde. Electronic structure of rare-earth nitrides using the lsda+ u approach : Importance of allowing 4 f orbitals to break the cubic crystal symmetry. *Physical Review B*, 75(4) :045114, 2007. 60, 63

[20] M. Liebs, K. Hummler, and M. Fähnle. Effective intersublattice exchange couplings in rare-earth–transition-metal intermetallics from an ab initio calculation. *Physical Review B*, 46(17) :11201, 1992. 59

[21] F. Lihl, J. Ehold, H. Kirchmayr, and H. Wolf. Undersuchungen in den systemen sm-co und gd-co. *Acta Physica Austriaca*, 30 :164–175, 1969. 61

[22] G. Miletić and Ž. Blažina. Electronic structure and spin magnetic moments in the dyco5- xalx system. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 284 :312–320, 2004. 60, 62, 73

[23] G. Miletić and Ž. Blažina. Magnetic properties of ndco5 and hoco5 from the electronic structure calculations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(23) :3888–3892, 2009. 62

[24] H. Nakamura, N. Hayashi, N. Nakai, M. Okumura, and M. Machida. First-principle electronic structure calculations for magnetic moment in iron-based superconductors : An lsda+ negative u study. *Physica C : Superconductivity*, 469(15-20) :908–911, 2009. 78

[25] S. Nikitin, A. Bogdanov, A. Morozkin, A. Knotko, V. Yapaskurt, I. Ovchenkova, A. Smirnov, R. Nirmala, S. Quezado, and S. Malik. Effect of co-site dilution on the magnetism of rco5 (r= gd, y) compounds. *Materials Research Express*, 5(3) :036109, 2018. 60

[26] C. E. Patrick, S. Kumar, G. Balakrishnan, R. S. Edwards, M. R. Lees, L. Petit, and J. B. Staunton. Calculating the magnetic anisotropy of rare-earth–transition-metal ferrimagnets. *Physical review letters*, 120(9) :097202, 2018. 60

[27] J. P. Perdew. Jp perdew and y. wang, phys. rev. b 45, 13244 (1992). *Phys. Rev. B*, 45 :13244, 1992. 60

[28] N. Pierunek, Z. Śniadecki, M. Werwiński, B. Wasilewski, V. Franco, and B. Idzikowski. Normal and inverse magnetocaloric effects in structurally disordered laves phase y1-xgdxco2 (0 x 1) compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 702 :258–265, 2017. 69

[29] P. Ravindran, A. Delin, P. James, B. Johansson, J. Wills, R. Ahuja, and O. Eriksson. Magnetic, optical, and magneto-optical properties of mnx (x= as, sb, or bi) from full-potential calculations. *Physical Review B*, 59(24) :15680, 1999. 77

[30] M. Richter. Band structure theory of magnetism in 3d-4f compounds. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 31(9) :1017, 1998. 60, 77

[31] S. M. Saini, N. Singh, T. Nautiyal, and S. Auluck. Comparative study of optical and magneto-optical properties of gdfe2 and gdco2. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(17) :176203, 2007. 60, 65

[32] Z. Śniadecki, M. Werwiński, A. Szajek, U. Rößler, and B. Idzikowski. Induced magnetic ordering in alloyed compounds based on pauli paramagnet yco2. *Journal of Applied Physics*, 115(17) :17E129, 2014. 60

[33] H. Weng, Y. Kawazoe, and J. Dong. Magneto-optical kerr effects of half-metallic ferromagnetic transition metal chalcogenides in zinc-blende and wurtzite structures. *Physical Review B*, 74(8) :085205, 2006. 81

[34] J. Wernick and S. Geller. Transition element–rare earth compounds with cu5ca structure. *Acta Crystallographica*, 12(9) :662–665, 1959. 61

[35] S. Yehia, S. H. Aly, and A. E. Aly. Electronic band structure and spin-density maps of smco5. *Computational Materials Science*, 41(4) :482–485, 2008. 60

[36] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett, and K. Koepernik. Anisotropy and magnetism in the lsda+ u method. *Physical Review B*, 79(3) :035103, 2009. 78, 79, 80

[37] B. Zegaou, N. Benkhettou, D. Rached, A. Reshak, and S. Benalia. Electronic structure of gdx2 (x= fe, co and ni) intermetallic compounds studied by the gga+ u method. *Computational Materials Science*, 87 :172–177, 2014. 61

[38] H. Zhang, M. Richter, K. Koepernik, I. Opahle, F. Tasnádi, and H. Eschrig. Electric-field control of surface magnetic anisotropy : a density functional approach. *New Journal of Physics*, 11(4) :043007, 2009. 77

Annexe A

Annexes