

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur

et de la Recherche Scientifique

Université de 08 Mai 1945-Guelma

**Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de
la Matière Département des Sciences de la Matière**

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

Frioui Nada

**Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques
des alliages FeCo dopé**

**Sous la Direction de :
Mme Benamara Ouarda**

Juillet 2021

Dédicace

Avec un énorme plaisir, un coeur ouvert et immense joie, que je dédie mon travail:

Ma mère "SASSIA"

A ma très chère mère, vous êtes l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Puisse Dieu, le tout puissant, préserver la santé, et te donner une longue vie pleine de bonheur.

Mon Père "ZIDENE"

Qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent prodiguer.

A mes chers petits frères

« AKRAM » et « OUSSAMA », Ceux que j'aime beaucoup et qui m'ont soutenu tout au long de ce projet.

A Toute ma famille, qui ont toujours été à mes côtés.

A mes amis qui j'ai partagé les meilleurs moments et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Merci d'être toujours là pour moi.

Nada frioui

Remerciements

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

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de physique à l'université 8 mai 1945 à Guelma.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon encadreur

***BENAMARA OUARDA**, d'avoir encadré ce travail avec beaucoup de compétences Vos qualités pédagogiques et humaines sont pour moi un modèle. Votre gentillesse, et votre disponibilité permanente ont toujours suscité mon admiration. Merci pour votre rigueur scientifique et la confiance que vous m'avez accordée au cours de l'élaboration de ce mémoire.*

*Je remercie sincèrement monsieur **ZANET KAMEL**, professeur à L'université 8 mai 1945 de Guelma merci pour vos conseils éclairés. Mes profonds remerciements vont aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer et de juger ma mémoire malgré leurs plans de charge.*

J'adresse mes remerciements à mes parents (Ma mère et Mon père) pour leur soutien moral et financier ainsi leurs conseils et à toute la famille et tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à construire ce travail, même par un petit sourire d'encouragement. Je tiens à remercier très sincèrement tous les membres de laboratoire de physique à l'université 8 mai 1945 de Guelma.

Résumé

Dans ce travail nous avons effectué une étude théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (**FP-LAPW**), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) implémentée dans le code **Exciting**, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques des composés **FeCo** et **FeCoNiV** pour les deux structures (**B₂**, **L12**). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé (**GGA PBE SOL**). Les propriétés structurales à savoir les paramètres de maille, sont rapprochées aux résultats expérimentaux. Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités des états (**DOS**) montrent que FeCo et FeCoNiV est un métal. Pour la structure magnétique, on a trouvé que l'élément étudié est un ferromagnétique, les moments magnétiques obtenus sont rapprochés aux résultats théoriques et expérimentaux.

Mots clés : FP-LAPW ; magnétisme ; Ferromagnétisme ; Métaux

Abstract

In this work, we carried out a theoretical study using the enhanced and linearized plane wave methods (FP-LAPW), based on the density functional theory (DFT) implemented in the **Exciting** code, to determine the Structural, Electronic and Magnetic properties of FeCo and FeCoNiV compounds for two structures (**B₂** , **L12**) respectively. The exchange potential and correlation is processed by the generalized gradient approximation (GGA PBE SOL). The structural properties, namely the lattice parameters, are compared with the experimental results. The results obtained for the band structure and the densities of the states (DOS) show that the components are metals. For the magnetic structure, we are found that the elements studied are ferromagnetic; the magnetic moments obtained are in good condition with the theoretical and experimental results.

Keyword :FP-LAPW ; magnetism ; metal : ferromagnetism

التلخيص

في هذا العمل ، أجرينا دراسة نظرية باستخدام أساليب الموجة المستوية المعززة والخطية (FP-LAPW) ، بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المنفذة في البرنامج **Exciting** ، لتحديد الخصائص البنيوية، الإلكترونية و المغناطيسية للمركبات FeCo, FeCoNiV ذوات البنية البلورية (L_{12} ، B_2) على التوالي، تتم معالجة إمكانية التبادل والترابط بواسطة تقريب التدرج المعمم (GGA- PBE- SOL) . عند مقارنة الخصائص البنيوية المحسوبة مع النتائج التجريبية، وجدنا تقارب في النتائج.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها عن بنية الشريط للحالات وكثافة الحالات (DOS) أن المكون عبارة عن معدن ، وبالنسبة للبنية المغناطيسية ، فقد وجد أن العناصر التي تمت دراستها لها بنية مغناطيسي حديدي ، والعزوم المغناطيسية التي تم الحصول عليها تتفق مع النتائج التجريبية وكذا النظرية.

الكلمات الافتتاحية: FP-LAPW: المغناطيسية الحديدية: المغناطيسيات: المعادن

Table des matières

	Page
Dédicace.....	I
Remerciements.....	II
Résumé.....	III
Abstract.....	IV
المُلخَص.....	V
Table des matières.....	VI
Liste des figures	IX
Liste des tableaux.....	X
Introduction générale	1
Références	3

Chapitre I : Généralités sur FeCo

I.1 Introduction.....	6
I.2 Le magnétisme.....	6
I.2.1. Définition.....	6
I.2.2. Historique.....	6
I.2.3. Origines des moments magnétiques.....	6
I.2.3.1. Le moment magnétique orbital $\vec{\mu}_l$	7
I.2.3.2. Le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$	7
I.2.4. Propriétés des matériaux magnétiques.....	8
I.2.4.1. L'aimantation.....	8
I.2.4.2. La susceptibilité magnétique.....	8
I.2.4.3. La perméabilité magnétique.....	8
I.2.5. Les types de magnétisme.....	9
I.2.5.1. Matériaux Diamagnétiques (DM).....	9
I.2.5.2. Matériaux Paramagnétiques (PM).....	9
I.2.5.3. Antiferromagnétisme.....	10
I.2.5.4. Matériaux Ferromagnétiques (FM).....	11
I.2.5.5. Matériaux Ferrimagnétiques (FiM).....	12

I.3 Les éléments FeCo et ces alliages	12
I.3.1 Caractéristiques physiques et chimiques des éléments Fe, Co.....	12
I.3.2 Alliages FeCo magnétiquement doux.....	14
I.3.3 Rôle de quelques éléments d'addition.....	14
I.3.3.1 L'Alliages de FeCo dope V.....	14
I.3.3.2 L'Alliages de FeCoCr.....	14
I.3.3.3 Structure cristallographique de FeCo dopé NiV.....	15
I.3.5. Applications d'alliages FeCo.....	16
I.4 Conclusion.....	16
Références	17

Chapitre II: Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1 Introduction.....	19
II.2. La résolution de l'équation de Schrödinger.....	19
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	20
II.4.1. Approximation de Hartree.....	21
II.4.2. Approximation Hartree-Fock.....	21
II.5. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	21
II.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	22
II.5.2. Les équations de Kohn-Sham.....	23
II.5.3. Fonctionnelles d'change et corrélation.....	24
II.5.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA).....	24
II.5.3.2. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	24
II.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	24
II-6-1 Principe de la méthode LAPW.....	24
II.6.2 La méthode des ondes planes augmentées (Apw).....	26
II.7. Conclusion.....	27
Références	28

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Introduction.....	30
III.2 Détails de calcul.....	30
III.3 Test de convergence.....	31
III.4. Propriétés structurales.....	34
III.5. Propriétés électroniques	37

III.5.1 Structures de bandes.....	37
III.6. Propriétés Magnétiques.....	43
III.6.1 La densités d'états (DOS)	43
III.6.2 Les Moments magnétiques totaux et partiels.....	48
Références	49
<i>Conclusion générale</i>	50

Liste des figures

Figure I.1	Représentation des deux sources des moments magnétiques..	07
Figure I.2	Représentation du Paramagnétiques	09
Figure I.3	Représentation de L'Antiferromagnétique	10
Figure I.4	Représentation du Ferromagnétique.	11
Figure I.5	Représentation du Ferrimagnétiques.	12
Figure I.6	La structure cubique centré B ₂ du FeCo	13
Figure I.7	La structure L ₁₂ du FeCoNiV	15
Figure II.1	Potentiel « Muffin-Tin »	26
Figure III .1	La structure cristalline B2 de FeCo	30
Figure III.2	La structure cristalline L12de FeCoNiV	31
Figure III.3	La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de ngridk et rgkmax pour FeCo.	33
Figure III.4	La convergence de l'énergie totale en fonction de ngridk et rgkmax pour FeCoNiV.	34
Figure III.5	L'évolution de l'énergie totale du système en fonction du Volume de a) FeCo ; b) FeCoNiV	36
Figure III.6	Structure de bandes du FeCo.	37
Figure III.7	Structure de bandes du FeCoNiV	38
Figure III.8	Densités d'états électroniques totaux et partielles a) Densités d'états électroniques totales de FeCo b) Densités d'états électroniques de Co c) Densités d'états électroniques de Fe.	41
Figure III.9	Densités d'états électroniques totales et partielles ; a) Densités d'états électroniques totaux de FeCoNiV ; b) Densités d'états électroniques de; c) Densités d'états électroniques de Ni; d) Densités d'états électroniques de Fe ; e) Densités d'états électroniques de Co	42
Figure III.10	La densité d'état totale (TDOS) de FeCo b) la densité d'état partielle de Fe ; c) la densité d'état partielle de Co.	45
Figure III.11	a) La densité d'état totale (TDOS) de FeCoNiV b) la densité d'état partielle de Fe c) la densité d'état partielle de V d) la densité d'état partielle de Ni	47

Liste des Tableaux

Tableau I.1	Caractéristiques physique et chimique des éléments Fe et Co	13
Tableau III.1	Configuration électronique des éléments Fe, Co Ni et V	31
Tableau III.2	Propriétés structurales de (Fe, Co, Ni, V).	35
Tableau III.3	Les Moments magnétiques totaux et partiels des alliages (Fe, Co, Ni, V) les unités sont en μ_B	48

Introduction générale

Actuellement, l'augmentation de la consommation des moteurs d'énergie électrique utilisés dans les véhicules électriques et les climatiseurs, les dispositifs magnétiques à l'intérieur des disques durs et les puces de mémoire vives sont devenus un problème sérieux. Par ailleurs Les aimants permanents représentent des composants très importants de ces applications. Ils sont généralement utilisés en structure volume dans les moteurs, les actionneurs, les sources de flux [1] et sous forme de couches minces dans les dispositifs de stockage et de spintronique [2-3]

La réalisation d'aimants permanents performants capables de réduire la consommation électrique des moteurs et des dispositifs de stockage de données sont requise par une forte magnétisation de saturation (M_s) et anisotropie magnétique uniaxial (K_u). Bien que les matériaux à base de FeCo avec la structure cubique centrée (bcc) présentent les valeurs M_s les plus élevées parmi les différents alliages de métaux de transitions [4-5].

Cependant, cet alliage est resté sans application, principalement en raison de son extrême fragilité. Seulement avec l'ajout des autres éléments est-il devenu possible de conférer une ductilité suffisante pour le laminage à froid, et développer des applications en tant que produits laminés.

La modélisation consiste à mettre sous une forme analytique la plus simple possible un phénomène ou un ensemble de phénomènes physiques. Le modèle peut être issu d'une théorie physique rigoureuse et dans ce cas la représentation mathématique possède un sens physique réel. Dans ce cadre là, la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode *FP-LAPW* est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Pour ce la, ce mémoire va s'articuler de la manière suivante (3 chapitres, suivis d'une conclusion générale):

Nous introduirons quelques définitions des matériaux utilisés, ainsi que certaines généralités et caractéristiques structurales de différentes compositions.

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

Introduction générale

Le troisième chapitre, sera consacré aux résultats obtenus des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des deux matériaux étudiés ainsi que leur analyse.

Référence :

- [1] Skomski, R. *et al.* Predicting the future of permanent-magnet materials. *IEEE Trans. Magn.* **49**, 3215–3220, (2013).
- [2] Terris, B. D. & Thomson, T. Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media. *J. Phys. D Appl. Phys.* **38**, R199–222, (2005).
- [3] Hirohata, A. *et al.* Roadmap for emerging materials for spintronic device applications. *IEEE Trans. Magn.* **51**, 1–11, (2015).
- [4] H. Laala-Bouali, F.-Z. Bentayeb, S. Lounidi et al., “X-ray line profile analysis of the ball-milled Fe–30Co alloy,” *Advanced Powder Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 168–174, 2013.
- [5] R. Sathawong, N. Koizumi, C. Song, and P. Prasassarakich, “Bimetallic Fe–Co catalysts for CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 3-4, pp. 102–106, 2013.

Chapitre 1



Généralités Sur le FeCo

I.1. Introduction:

Le magnétisme, le phénomène par lequel les matériaux exercent une force ou une influence attractive ou répulsive sur d'autres matériaux, est connu depuis des milliers d'années. Dans ce chapitre nous rappellerons les notions essentielles du magnétisme, l'origine et les différentes classes des matériaux magnétiques. Nous décrirons également certaines propriétés physiques et chimiques des éléments Fe, Co, Ni et V

I.2. Le magnétisme**I.2.1. Définition**

Le magnétisme représente un ensemble de phénomènes physiques dans lesquels les objets exercent des forces attractives ou répulsives sur d'autres matériaux. Les courants électriques et les moments magnétiques des particules élémentaires fondamentales sont à l'origine du champ magnétique qui engendre ces forces.

I.2.2. Historique

Le phénomène de magnétisme n'a pas cessé d'attirer l'homme. Depuis l'observation de l'attraction ou la répulsion entre deux aimants qui date d'après quelques témoignages historiques du 6ème siècle avant JC. A cette date. Thales de Milet remarque que certains minerais en provenance d'Asie attirent le fer.

Les travaux effectués par Pierre Curie en 1895 sur le magnétisme lui ont ouvert la voie d'une théorie moderne de magnétisme. Ils l'ont amené à distinguer le diamagnétisme, le paramagnétisme et du ferromagnétisme ou il a également observé la transition ferromagnétisme vers le paramagnétique.

I.2.3. Origines des moments magnétiques

Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux sont une conséquence des moments magnétiques associés aux électrons individuels. Chaque électron dans un atome a des moments magnétiques qui proviennent de deux sources [2] Figure.

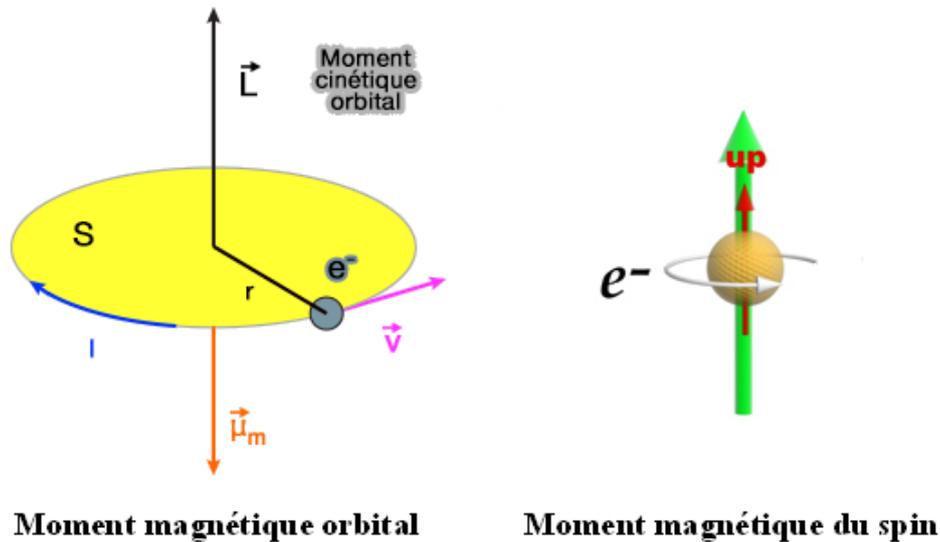


Figure I.1: Représentation des deux sources des moments magnétiques.

I.2.3.1. Le moment magnétique orbital

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{h} \vec{l} \quad (1.1)$$

Où $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$ est le magnéton de Bohr, cette équation signifie que l'électron est assimilé à une boucle de courant infinitésimale dont le moment cinétique orbital est quantifié.

I.2.3.2. Le moment magnétique de spin

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{h} \vec{S} \quad (1.2)$$

Où $g \approx 2$ est le facteur de Landé.

Dans le cas du couplage spin-orbite, le moment cinétique total est déterminé comme :

$\vec{T} = \vec{L} + \vec{S}$ où \vec{T} est donc la somme des moments totaux orbitaux $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ et de spins

$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ le moment magnétique total \vec{T} est alors relié à par l'expression :

$$\vec{\mu}_T = -g \frac{\mu_B}{h} \vec{T} \quad \text{Ou} \quad g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2T(T+1)} \quad (1.3)$$

Le moment magnétique total d'un atome est simplement la somme des moments magnétiques orbitaux et de spin de chaque électron. Suivant les orbitales des électrons et leur nombre, l'atome aura un moment magnétique plus ou moins important.

Dans un cristal, les atomes sont disposés de manière régulière. L'aimantation du cristal, qu'on peut observer expérimentalement, est la somme des moments magnétiques de chaque atome. Elle est maximale lorsque tous les moments magnétiques des atomes sont orientés dans la même direction.

L'aimantation est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par volume.

Une autre caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{M}}{\partial H} \quad (I.4)$$

D'une manière générale, $\bar{\chi}$ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope (le matériau est isotrope et l'aimantation est colinéaire au champ magnétique), la susceptibilité devient un scalaire χ

I.2.4. Propriétés des matériaux magnétiques

I.2.4.1. L'aimantation

L'aimantation est la densité volumique de moment magnétique ampérien elle est donnée par :

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{m}_i^c}{V} \quad (I.5)$$

Elle s'exprime en

\vec{m}_i^c : représente le moment magnétique coulombien.

I.2.4.2. La susceptibilité magnétique

Elle est définie comme étant le rapport entre la polarisation et le champ effective lorsqu'une substance magnétique est plongée dans un champ magnétique H , acquiert une certaine aimantation M tel que $M = \chi H$ ou le coefficient χ désigne la susceptibilité relative de la substance, elle exprime dans un sens le taux d'aimantation.

I.2.4.3. La perméabilité magnétique

On appelle la perméabilité magnétique absolue $\mu = \mu_0 \mu_r$ qui s'exprime en $[H/m]$ la faculté que possède la substance à canaliser le champ magnétique.

μ_r : Représente la perméabilité relative. Elle est sans unité.

μ_0 : Désigne la perméabilité magnétique du vide qui vaut $4\pi 10^{-7}$

I.2.5. Les types de magnétisme

I.2.5.1. Matériaux Diamagnétiques (DM)

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

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

L'expression de la susceptibilité diamagnétique est la suivante :

$$\chi_d = \frac{M}{\mu_0 H} = -\mu_0 \frac{NZe^2}{6m} (r^2) \quad (1.6)$$

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

I.2.5.2. Matériaux Paramagnétiques (PM)

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

Par contre, si un champ magnétique est appliqué dans le milieu, il va tendre à orienter les moments parallèlement à lui-même.

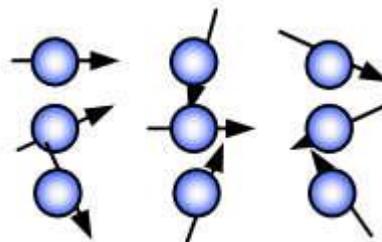


Figure I.2: Représentation du Paramagnétiques

Cependant, l'aimantation qui en résulte est très faible car l'effet de l'agitation thermique reste prépondérant. Le moment résultant de N atomes est donc fonction du rapport H/T du champ à la température absolue T .

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

$$\chi_p = \mu_0 \frac{Nm^2}{3kt} = \frac{C}{T} \quad (\text{I.7})$$

C : représente la constante de Curie, m le module du moment magnétique de l'atome et k la constante de Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$). De plus, cette relation n'est valable que si $m_H \ll kT$. La plupart des gaz, les métaux alcalins et les matériaux ferromagnétiques et ferrimagnétiques, lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de Curie sont paramagnétiques.

I.2.5.3. Antiferromagnétisme

Dans le cas de l'antiferromagnétisme, les moments des atomes sont fortement liés avec un couplage particulier caractérisé par un arrangement antiparallèle ; Dans un matériau antiferromagnétique, les moments magnétiques de spin dans les couches adjacentes ont la même intensité et s'orientent de façon Antiparallèle, ce qui donne une χ nulle ou très faible.

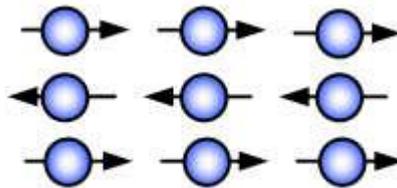


Figure I.3 : Représentation de L'Antiferromagnétique

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

$$\chi_{AF} = \frac{c}{T + \theta_N} \quad (\text{I.8})$$

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

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

I.2.5.4. Matériaux Ferromagnétiques (FM)

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

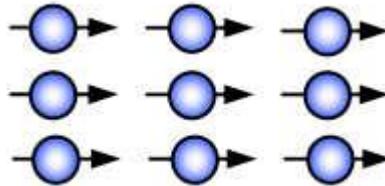


Figure I.4: Représentation du Ferromagnétique.

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

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

$$\vec{B}_E = K\vec{M} \quad (\text{I. 9})$$

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

$$\chi_F = \frac{C}{T - T_C} \quad (\text{I. 10})$$

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

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

I.2.5.5. Matériaux Ferrimagnétiques (FiM)

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

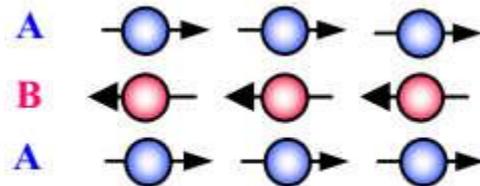


Figure I.5: Représentation du Ferrimagnétiques.

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

I.3 Les éléments FeCo et ces alliages

I.3.1 Caractéristiques physique set chimiques des éléments Fe, Co.

Le fer et le cobalt sont deux éléments chimiques qui se succèdent à la fin de la première série des métaux de transition, série du fer. Cette classification dans le tableau de Mendeleïev leur confère des propriétés physiques et chimiques similaires.

Dans le tableau suivant, nous rappelons quelques caractéristiques physiques et chimiques du Fe et Co:

Les Caractéristiques	Fer (Fe)	Cobalt (Co)
Numéro atomique (Z)	26	27
Structure électronique	[Ar] 3	[Ar] 3
Masse atomique (g/mol)	55,9	58,9
Rayon métallique (°A)	1,72	1,67

Electronégativité	1,83	1,88
Point de fusion (°C)	1535	1492
Densité à 20°C	7,87	8,90
Resistivité à 20 °C (μΩcm)	9,8 (Fe à 99,99 %)	6.2 (Co pur) 13,5 (Co à 99,2 %)
Nombre effectif de	2,22	1,7
Aimantation 4πMs (KG)	21,58	18,19
Température de Curie (°K)	1044 (phase BCC)	1398 (phase FCC)
Paramètre de maille (°A) à (20 °C)	Fe (BCC)=2 866 Fe (FCC)=3 647 (à 910 °C)	Co (HCP): a=2 5070, c=4,0698 Co (FCC)=3,5445

Tableau I.1 : Caractéristiques physique et chimique des éléments Fe et Co

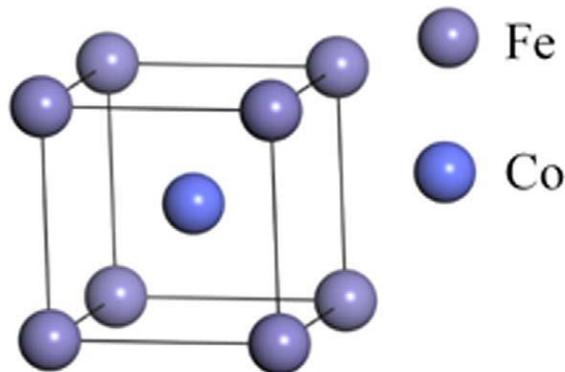


Figure I.6 : La structure cubique centré B₂ du FeCo.

I.3.2 L'Alliages FeCo magnétiquement doux

Les alliages FeCo présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes, toutefois leur développement reste confiné dans des applications spécifiques. La rareté et le prix du cobalt en sont les principaux responsables.

Jusqu'à 80 % de cobalt, les alliages FeCo subissent une transformation de phase $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ dans la zone de 900 à 1 000 °C, transformation peu favorable aux traitements thermiques des alliages magnétiques.

La transformation ordre-désordre dans le voisinage de la composition Fe₅₀-Co₅₀ rend le métal fragile et ces alliages très difficiles à transformer à froid. En revanche, le cobalt relève la température de Curie θ_c du fer et permet d'atteindre les valeurs les plus élevées connues (par exemple, 1 050 °C environ pour 90 % de Co). Entre 15 et 75 %, la disparition du ferromagnétisme correspond à la transformation cristallographique $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

I.3.3 Rôle de quelques éléments d'addition

Quelques additions, comme le chrome et le vanadium, ont un effet intéressant non seulement sur la résistivité, mais aussi sur les propriétés mécaniques.

I.3.3.1 L'Alliages de FeCo dope V.

Avec l'addition d'environ 2 % de vanadium, cet alliage fournit l'un des matériaux les plus utilisés dans les très hautes inductions ($B > 2$ T). Le rôle du vanadium est double: d'une part, il réduit considérablement la fragilité de ces alliages et autorise le laminage en bandes jusqu'aux faibles épaisseurs (0,1 mm) [4].

I.3.3.2 L'Alliages de FeCoCr

La crainte d'une pénurie de cobalt a stimulé, à partir de la fin des années soixante-dix, une intense recherche sur les alliages magnétiques moins riches en cet élément. Les alliages FeCoCr avec des teneurs en cobalt comprises entre 10 et 25 % sont nés de cette conjuncture [5].

Ces alliages sont des matériaux semi-rémanents, utilisés pas exceptionnellement pour produire un champ comme les aimants, mais au contraire pour agir sous l'effet d'un champ

extérieur. Le plus souvent, il doit alors adapter son champ coercitif au champ disponible (moteurs à hystérésis, dispositifs de mesure, etc.).

I.3.3.3 Structure cristallographique de FeCo dopé NiV

La phase L_{12} ordonnée apparaît généralement sous forme de précipités dispersés dans les alliages à éléments multi-principaux FCC (MPEA). L'augmentation du nombre de constituants, implique une probabilité de formation rapide des composés intermétalliques MPEA [6]. Typiquement, les MPEA intermétalliques monophasés sont essentiellement inexplorés par rapport à l'alliage en solution solide, bien qu'ils aient un potentiel structurel et application fonctionnel [7]

Dans ces alliages, un seul intermétallique ordonné L_{12} est obtenu équimolaire recuit FeCoNiV.

Expériences montrent que la transformation de commande FCC en L_{12} se produit en dessous de 778 ± 2 ° C, accompagnée d'une contraction du réseau et diminution du moment magnétique à basse température

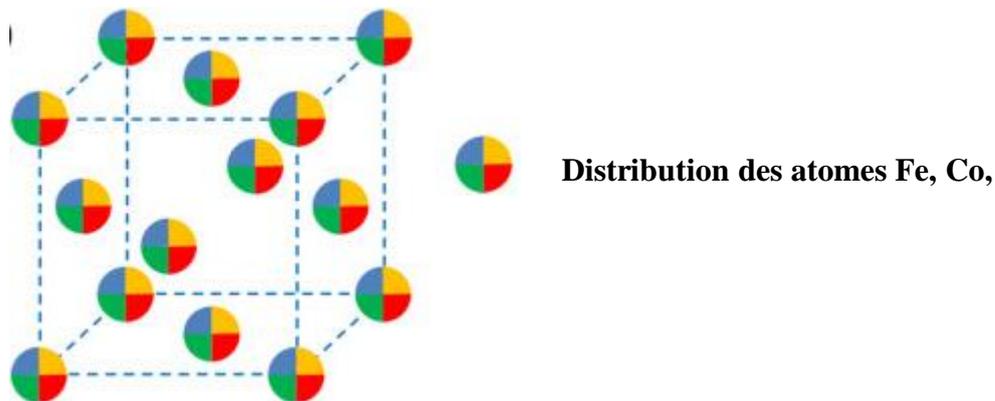


Figure I.7 : La structure L_{12} du FeCoNiV

Le calcul ab initio prédit que les atomes V préfèrent occuper les positions des coins cubiques du sous-réseau L_{12} , et la phase FCC devient plus stable par rapport à la phase L_{12} au-dessus de 849 ° C compte tenu de la concurrence entre enthalpie et entropie. [8]

I.3.5.Applications d'alliages FeCo

Pour répondre aux besoins de miniaturisation et la diminution de l'encombrement dans les systèmes électromagnétiques. Les alliages FeCo offrent une grande possibilité d'exploitation dans ce sens. En effet de nombreux domaines tel que l'aéronautique. La technologie embarquée...etc.

L'utilisation de FeCo diminue considérablement le poids des dispositifs électromagnétiques. Impact direct sur la réduction de l'énergie stockée. Température de Curie, propriétés qui les rendent utiles pour applications à haute température .

I.4.Conclusion :

Nous avons présenté dans ce premier chapitre, des généralités sur le magnétisme et les comportements magnétiques des matériaux, également certaines propriétés physiques fondamentales de (Fe, Co, Ni). Ainsi quelques applications des matériaux magnétiques.

Référence :

- [1] https://fr.wikipedia.org/wiki/Wikip%C3%A9dia:Accueil_principal
- [2] J. Degauque. Magnétisme et matériaux magnétiques : introduction. Journal de Physique IV Colloque, (1992).
- [3] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 95134(2001).
- [4] Georges COUDERCHON « Alliages fer-nickel et fer-cobalt – Propriétés magnétiques. Technique de l'ingénieur ; D2130 V1,10 juin 1994.
- [5] : JIN (S.) et CHIN (G.Y.). – *FeCrCo magnets*. IEEE Trans Mag 23, p. 3187-3192 (1987).
- [6] O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward, Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases, Nat. Commun. 6 (2015).
- [7] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, Acta Mater. 122 (2017) 448–511.
- [8] Shubin Wang, Shihao Chen .FCC-L12 ordering transformation in equimolar FeCoNiV multi-principal element alloy, Materials and Design 168 (2019) 107648.

Chapitre II



*Théorie de la fonctionnelle de
la
Densité (DFT)*

II.1.Introduction

L'étude d'un système quantique (matériau) formé de N particule pour prédire ces propriétés requiert la résolution de l'équation de Schrödinger (indépendante de temps) du système; c'est à dire déterminer l'énergie totale (E) et la fonction d'onde totale Ψ de ce système. Cette résolution n'est pas facile avec les méthodes analytique ou semi-empirique, ce qui nécessite l'utilisation d'un calcul s'appuyant sur des méthodes numériques. Le calcul ab-initio inclut différentes méthodes telle que; la méthode de Hartree-Fok ou l'énergie de système est une fonctionnelle de la fonction d'onde Ψ , et la méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT que nous allons décrire dans cette section. On utilise les unités atomiques pour les équations de la mécanique quantique, c'est à dire: $\hbar = e = m_e = 1$, ce qui donne des énergies en Hartree. Avec: $1\text{Ha}=27.2116 \text{ eV}$

II.2.La résolution de l'équation de Schrödinger

L'information complète sur les propriétés physique et le comportement du système est contenue dans la fonction d'onde ψ des $(M_{noy}+N_{elec})$ particules, qui est la solution de l'équation de Schrödinger multiélectroniques indépendante de temps.

$$H\psi(r_1, r_1, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_m) = E\psi(r_1, r_1, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_m) \quad (2.1)$$

Avec l'opérateur Hamiltonien H donné par:

$$H = T_{noy} + V_{noy-noy} + V_{elec-elec} + V_{noy-elec} + T_{elec} \quad (2.2)$$

T_{noy} est l'énergie cinétique des Nnoy noyaux avec:

$$T_{noy} = -\sum_{i=1}^M \frac{\Delta_i}{2m_i} \quad (2.3)$$

$V_{noy-noy}$ est l'interaction coulombienne répulsive entre les noyaux telle que:

$$V_{noy-noy} = \sum_{I=1}^M \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.4)$$

$V_{noy-elec}$ Interaction coulombienne attractive entre les noyaux et les électrons donnée par:

$$V_{noy-elec} = -\sum_{i=1}^N \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (2.5)$$

$V_{elec-elec}$ Interaction coulombienne répulsive entre les électrons avec Energie cinétique de N_{elec} donnée par Avec

$$V_{elec-elec} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.6)$$

T_{elec} Energie cinétique de N_{noy} donnée par:

$$T_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2} \quad (2.7)$$

Avec $\{r_{i,j}\}$ et $\{R_{I,J}\}$: Les coordonnées spatiales des électrons et des noyaux respectivement. D'une manière générale, on cherche à résoudre un système quantique formé de $(M_{noy} + N_{elec})$ particules en interaction coulombienne. Généralement, il y a plusieurs fonctions propres acceptables caractérisées par les différentes valeurs propres E associés. Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c-à-dire le minimum global de l'énergie est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. Et malgré les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (2.1) reste impossible analytiquement comme il a déclaré Dirac. Donc, dans le but de déterminer l'état fondamental de ce système quantique plusieurs approximations ont été introduites.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer:

Le premier niveau d'approximation pour résoudre l'équation (2.1) est proposé par de Born et Oppenheimer (1926) [1] basé sur la différence de masse entre les électrons et les noyaux; qui implique que le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé (les noyaux sont considérés comme figés). Alors, leurs énergies cinétiques sont nulles et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [2]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [3]. Dans ce cas on peut écrire la fonction de système sous forme de produit de deux fonctions

$$\psi[R_i, r_i] = \psi_e[R_i, r_i] \times \Phi_N[R_i] \quad (2.8)$$

L'équation de Schrödinger est donc reformulée de la manière suivante:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.9)$$

$$\text{Avec:} \quad H = V_{elec-elec} + V_{ext} + T_{elec} \quad (2.10)$$

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(r_i) \quad (2.11)$$

v_{ext} :est le potentiel externe agissant sur chacun des électrons ($i=1\dots N$),avec:

$$v_{ext}=\sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_i-R_I|} \quad (2.12)$$

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.4). Les premières sont celles de Hartree-Fock, ces méthodes sont très utilisées pour traiter des atomes et des molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. La DFT s'avère être une méthode plus moderne et plus puissante.

II.3.1. Approximation de Hartree

En 1928, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes poly électroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes mono électroniques [4] Hartree considère que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les noyaux et l'ensemble des autres électrons [4]. qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique comme le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique [5] telle que:

$$\psi_{approchée} = \psi_{1(r_1)} + \psi_{2(r_2)} \dots \dots \psi_{N(r_N)} \quad (2.13)$$

II.3.2. Approximation Hartree-Fock:

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [6]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Pour corriger ce défaut, Fock [7] a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [7]:

$$\psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

$\frac{1}{\sqrt{Ne!}}$ Est le facteur de normalisation.

II.4. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [8] et Fermi [9] en 1927. Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [10] qui relie l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

II.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [11]. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle de la densité électronique, soit:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.15)$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé, et à travers ce hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn ont montré que: pour un potentiel et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$

$$E\rho_0 = \min E(\rho) \quad (2.16)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (2.17)$$

Où $V_{ext}(\mathbf{r})$ ext \mathbf{r} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (2.18)$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[p(\vec{r})]$

II.4.2. Les équations de Kohn-Sham

L'approche de Kohn-Sham [12] réalise une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif $v_{eff}(\vec{r})$ et un système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Cette approximation réduit le problème de « N électrons » à des équations mono électroniques qui vérifie:

$$h_{ks}\Phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (2.19)$$

L'hamiltonien total de ce système est donc:

$$H_{ks} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) + \sum_i^n v_{eff}(\vec{r}_i) \quad (2.20)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par:

$$T_{ks}[p] = \langle \psi_{ks} | \sum_i^n \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) | \psi_{ks} \rangle = \sum_i^n \langle \Phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \Phi_i \rangle \quad (2.21)$$

La densité électronique associée est donc:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.22)$$

A partir de l'équation suivante on peut alors écrire:

$$E_{xc}[p] = (T[p] - T_{ks}[p]) + (V_{ee}[p] - J[p]) \quad (2.23)$$

est l'énergie d'échange-corrélation. Soit, toujours d'après l'équation (II.4)

$$E[p] = T_{ks}[p] + J[p] + E_{xc}[p] + \int p(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.24)$$

Toute la difficulté réside désormais dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres.

II. 4.3. Fonctionnelles d' échange et corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le

système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [13].

II. 4.3.1.L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (en Anglais Local Density Approximation LDA) est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation

$$E_{xc}^{LDA}[p(\vec{r})] = \int p(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[p(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (2.25)$$

Où : $E_{xc}^{LDA}[p(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz d'électron homogène, qui a été para-métrisée pour différentes valeurs de la densité électronique, comme par exemple ceux de Perdew et Zunger [14]. Toutes ces fonctionnelles conduisent généralement à des résultats très similaires.

II. 4.3.2.L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)

La LDA fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Elle considère tous les systèmes comme homogènes. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit qui conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA ou l'énergie d'échange et corrélation sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[p(\vec{r})] = \int F[p(\vec{r})] |\nabla p(\vec{r})| d^3 \vec{r} \quad (2.26)$$

Comme pour la LDA, en GGA ; f doit être paramétrée sous forme analytique afin de faciliter les calculs, il existe différentes para-métrisations de la fonction f en GGA.

II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions: la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères

II-5-1 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II-1), mais l'énergie E_l est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante:

$$\Phi_{(r)} = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_r(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \end{cases} \quad (2.27)$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (2.28)$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_r(r) \quad (2.29)$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l , ils sont de la même nature que A_{lm} .

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

$$U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (2.30)$$

où:

$O((\varepsilon - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$; $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

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

II.5.2 La méthode des ondes planes augmentées (Apw)

La méthode APW (Augmented plane wave method), a été proposée par Slater en 1937 [15], en utilisant le potentiel muffin-tin.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\vec{r}) & \text{pour } r < r_s \\ 0 & \text{pour } r > r_s \end{cases} \quad (2.31)$$

Elle est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-Tin (MT) (figure II.2) [16,17] est donc de diviser l'espace en deux régions :
 1- une première région (S) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans. Lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales.
 2-une seconde région (I), dite interstitielle, se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes.

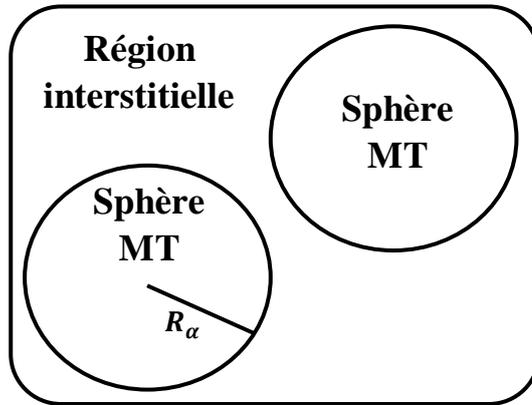


Figure II.1:Potentiel « Muffin-Tin »

Les deux régions sphériques sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r}, r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(r) U_{lm}(r), r < R_a \end{cases} \quad (2.32)$$

Ou Ω est le volume de la maille unitaire.

C_G Et A_{lm} sont les coefficients de développement.

r : est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère.

K : est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible.

G : est le vecteur de l'espace réciproque.

$U_l(r)$: est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{dr^2} + V(r) - E_l \right\} U_l(r) = 0 \quad (2.33)$$

Avec : $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales définies par cette équation sont automatiquement orthogonales à chaque état du même hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la théorie de la DFT permet d'approcher la densité électronique de l'état fondamental d'un gaz d'électrons sans avoir à calculer sa fonction d'onde exacte. Nous avons ensuite présenté les différentes approximations utilisées pour le calcul du potentiel de l'échange et de corrélation. Enfin nous avons décrits l'approche de FP_LAPW utilisée dans nos calculs DFT.

Références

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.* 84, 457 (1927)
- [2] Frank Jensen, «Introduction to Computational Chemistry» 2nd ed, Wiley (2007).
- [3] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87,457 (1927).
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [7] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. R* 1,17431 (1995).
- [8] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Sos.* 23, 542 (1927).
- [9] E.Z. Fermi, *Phys.* 48,73 (1928).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136. 864 (1969).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [12] W. Kohn and L. J. Sham « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects » *Phys. Rev* 140 (4A)1133 (1965).
- [13] A. ROUABHIA, Thèse de Magister “Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe_3MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn)”. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [14] V. Fock, *Z. Physik*,61(1), 126-148, (1930).
- [15] A. Meziani, « études des propriétés structurales et électronique, élastiques et Optique des composées fluoro- pérovskite », thèse de doctorat, université Annaba.2012.
- [16] O.K. Andersen, *Phys. Rev B* 12, 3060.(1975) ,
- [17] J.C. Slater, *Phys. Rev*, 51, 846, and (1937).

Chapitre 03



Résultats et discussions

III.1 Introduction:

Dans ce chapitre nous étudions les propriétés structurales, magnétiques des composés (Fe, Co, Ni, V) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1.2], traitée par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) [3], implémentée dans le code «Exciting» [4], en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE-sol).

Les différents résultats obtenus des calculs seront exposés et interprétés.

III.2 Détails de calcul

Dans ce travail, les calculs de premiers principes sont effectués par la méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code «Exciting».

Dans la méthode FP-LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions:

- ✓ Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon RMT et la région interstitielle située entre les sphères.
- ✓ Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE-sol développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [5] pour prédire les propriétés structurales.

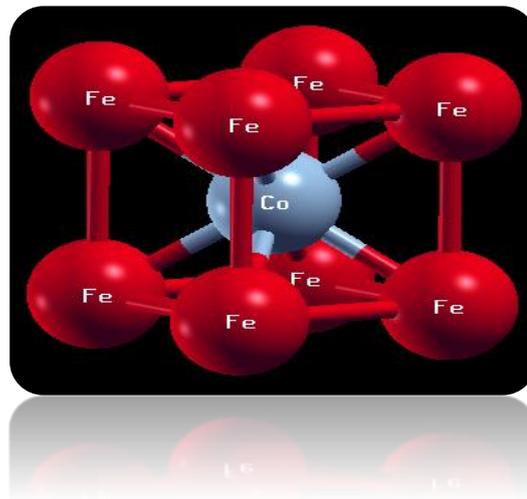


Figure III.1: La structure cristalline B₂ de FeCo

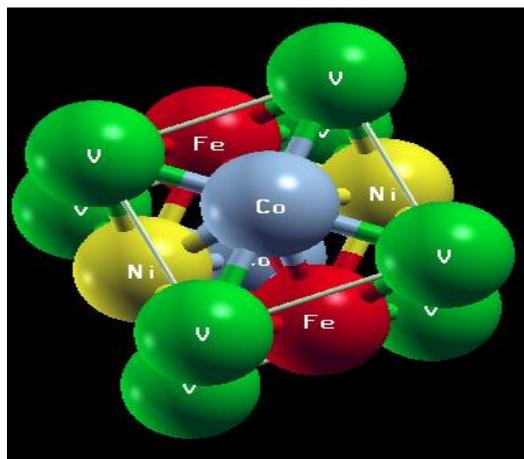


Figure III.2: La structure cristalline L_{12} de FeCoNiV

Les composés FeCo et FeCoNiV sont cristallisés dans une structure cubique B_2 et L_{12} de même groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (221) respectivement, et dont les positions atomiques se situent pour le premier composé Fe (0,0,0), Co (1/2,1/2,1/2). Les deuxièmes seront pour V (0,0,0) ; Fe (1/2,1/2,0), Co (1/2,0,1/2), Ni ;(0,1/2,1/2) présentés dans les figures.(III.1) (III.2) respectivement.

La configuration électronique de chacun des éléments V, Fe, Co et Ni constituant les deux composés (FeCo, FeCoNiV) est représentée dans le tableau (III.1)

Tableau III.1: Configuration électronique des éléments Fe, Co, Ni et V

Atome	Numéro atomique Z	La configuration électronique
Fer	26	$1s^2s^22P^63s^23P^63d^64s^2$
Cobalt	27	$1s^2s^22P^63s^23P^63d^74s^2$
Nickel	28	$1s^2s^22P^63s^23P^63d^84s^2$
Vanadium	23	$1s^2s^22P^63s^23P^63d^34s^2$

III.3 Test de convergence

La première étape dans un calcul de type ab-initio consiste à préciser les valeurs de certains paramètres importants qui influent sur le temps et l'exactitude du calcul auto-cohérent. Avant la détermination des différentes propriétés citées précédemment, nous avons effectué plusieurs tests de convergence sur deux paramètres numériques essentiels qui gouvernent la précision de la méthode FP-LAPW pour une large gamme.

Pour décrire de manière efficace le système étudié on a deux paramètres essentiels qui sont:

- ✓ la taille de maillage du point k dans la première zone de Brillouin **ngridk**
- ✓ la taille de l'ensemble de base pour étendre la fonction d'onde **rgkmax**, Ceci définit

La longueur maximale des vecteurs $G + k$, multipliant par le plus petit rayon de muffin-tin $RMT_{min} * |G + K|_{max}$

Pour choisir le nombre de points k, il faudra le varier pour trouver un compromis entre le temps de calculs et un nombre de points k qui donne une valeur convergée de l'énergie totale. La courbe obtenue conduise à la convergence du calcul de l'énergie totale (figure)

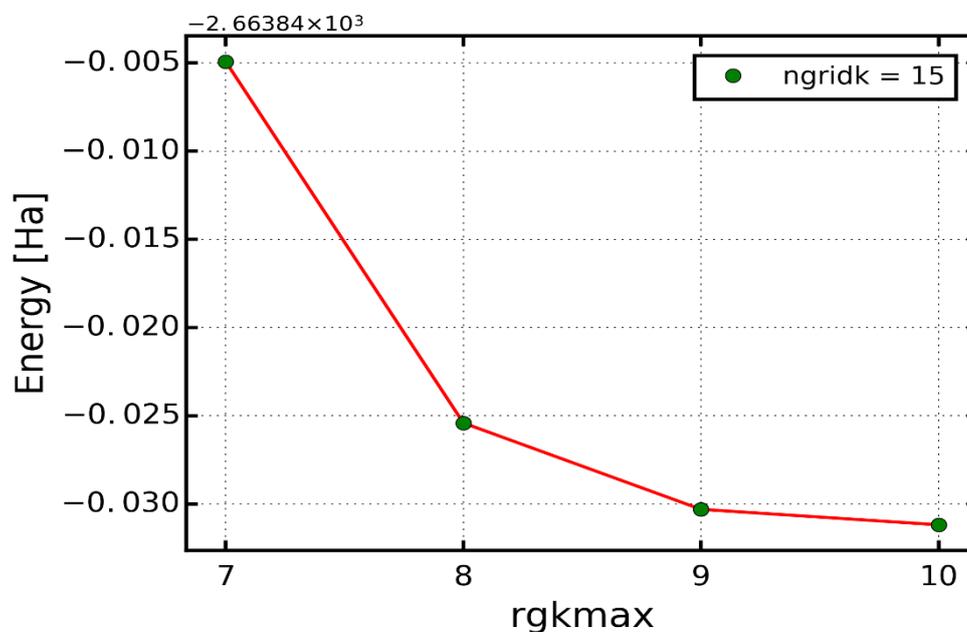
Dans notre cas, la valeur choisie est égale à $12 \times 12 \times 12$ pour les deux structures

Une fois qu'on a choisit le nombre de points k convenable ($ngridk = 12$), on fixe ce dernier et on change le paramètre rgkmax; Les résultats sont représentés dans les figures (III.4, III.3) pour l'élément FeCo et FeCoNiV.

D'après cette figure nous avons donc choisi la valeur **9** puisque au-delà de cette valeur aucun gain important par rapport au temps de calcul n'a été apporté à la convergence de l'énergie totale pour les composés.

La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de ngridk et rgkmax

Pour FeCo est similaire à FeCoNiV.



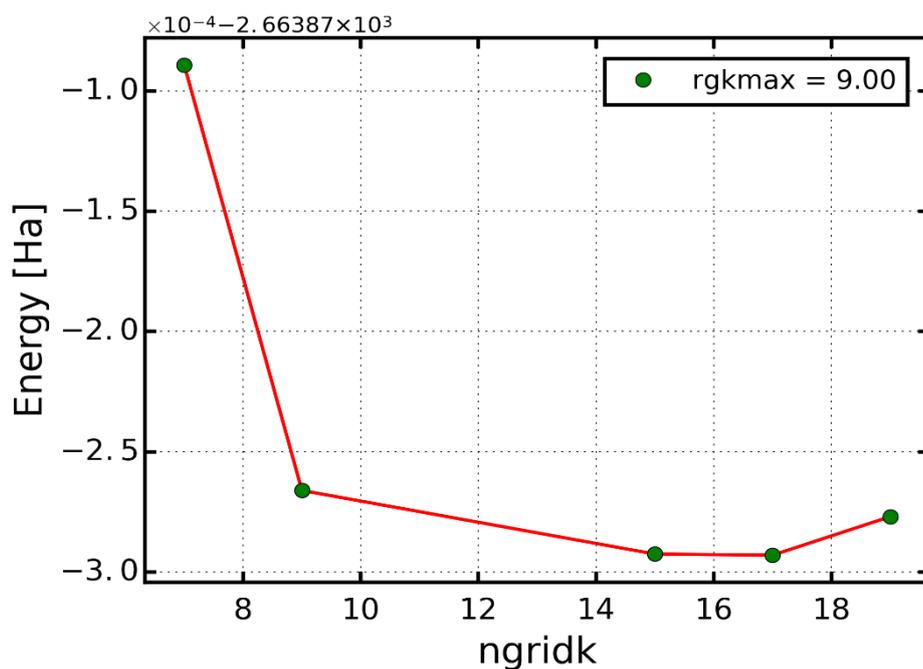
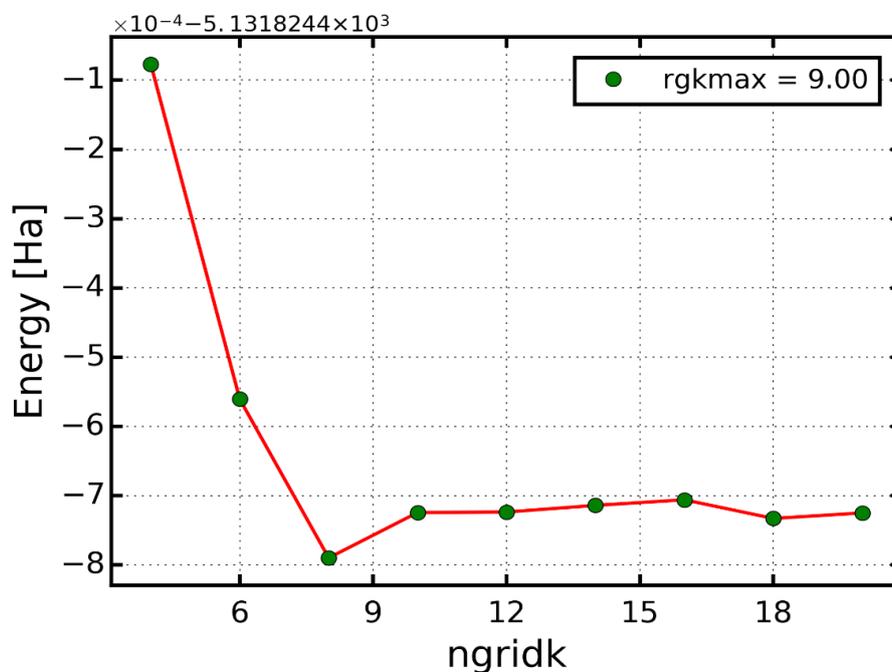


Figure III.3: La convergence de l'énergie totale en fonction de nombre de ngridk et rgkmax pour FeCo.



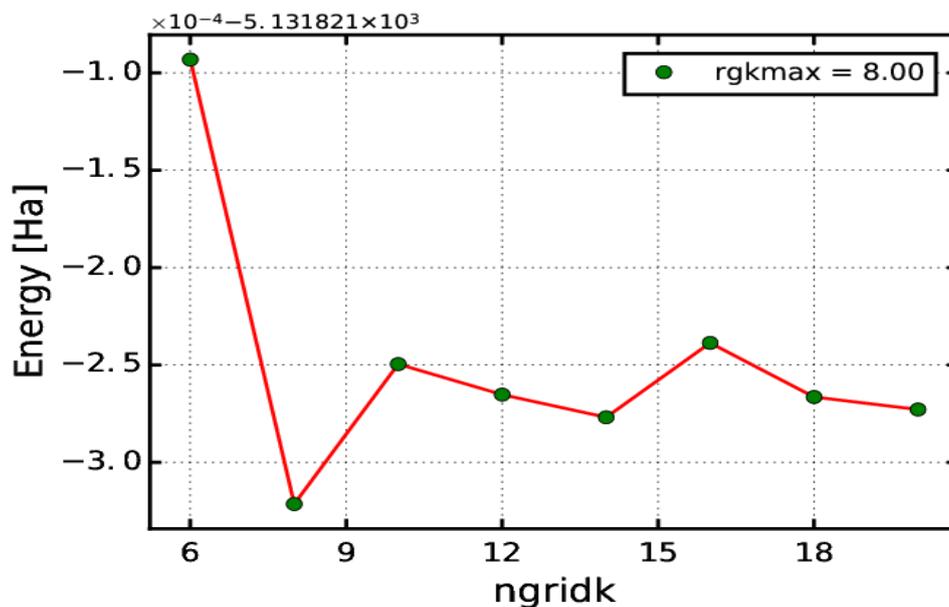


Figure III.4: La convergence de l'énergie totale en fonction de ngridk et rgkmax pour FeCoNiV.

III .4. Propriétés structurales

L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, donc le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée \hat{B} pour les deux composés (FeCo et FeCoNiV) de structure B_2 et $L12$.

On va insérer les données nécessaires pour l'initialisation des calculs: le non du composé, le groupe d'espace, les positions atomiques adéquate pour chaque alliage, les valeurs de ngridk et rgkmax choisit et le paramètre de la maille élémentaire.

Nous avons effectuée plusieurs calculs auto-cohérent (self-consistent scf) afin d'optimisé l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire, pour chaque volume donné.

Les résultats obtenus de l'énergie totale en fonction du volume sont ensuite ajustés à une équation d'état semi empirique. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Birch-Murnighan [6] donnée par:

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} [V_0/V^{2/3} - 1]^3 \hat{B} + [V_0/V^{2/3} - 1]^2 [6 - 4(V_0/V)^{2/3}] \quad (3.1)$$

Ou E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression

et température nulles.

Le module de compressibilité est déterminé par l'équation:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.2)$$

Les résultats des deux alliages sont montrés dans la figure (III.5), qui montrant les courbes d'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume obtenue par l'approximation GGA-PBE-sol.

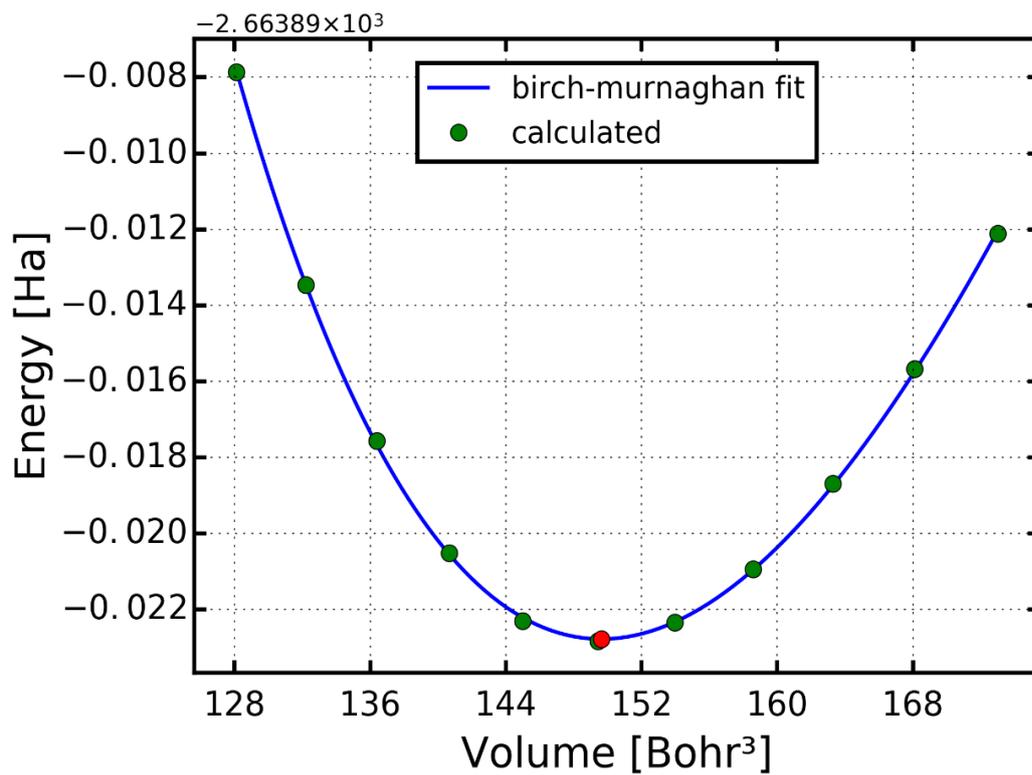
Dans le tableau (III.2), nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre de l'alliage FeCo et FeCoNiV telles que la constante du réseau a_0 , le module de compression B et sa dérivée B' calculées de façon ab-initio en utilisant l'approximation du potentiel échange-corrélation GGA-PBE-sol, nous avons aussi inclus dans le tableau les valeurs expérimentales disponibles et d'autres calculs ab-initio pour faciliter la comparaison.

Tableau III.2: Propriétés structurales du FeCo et FeCoNiV

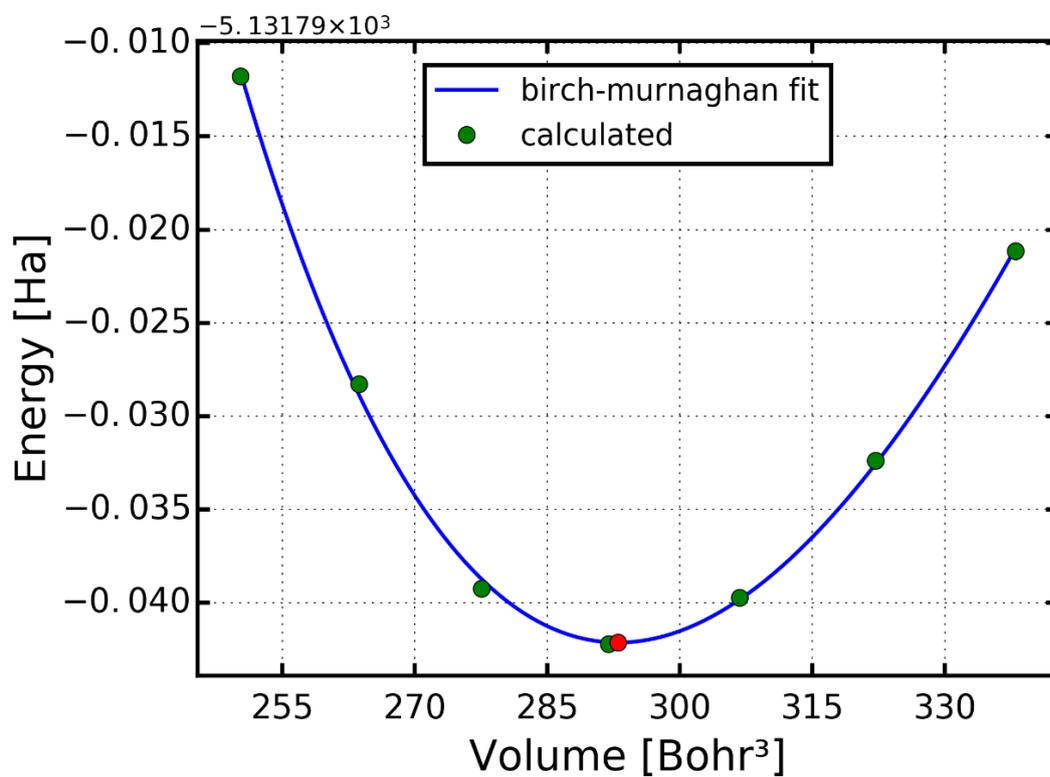
L'alliage	a (Å)	B (GPa)	B'
<i>FeCo</i>	2.84 ; 2.854 ^a 2.855 ^b 2.85 ^c	321.481	3.174
<i>FeCoNiV</i>	3.53 3.534 ^d ; 3.580 ^e	225.887	3.709

^aRef [7] ^{Expt} ; ^bRef [8] ^{Expt} ; ^cRef [9] ; ^dRef [10] ^{Théor} ; ^eRef [10] ^{Exp}

À partir du Tableau (III.2), on peut déduire que les résultats obtenus de la valeur du paramètre de maille est en bon accord avec les données expérimentales et théoriques pour les deux composés.



A



B

Figure III.5: L'évolution de l'énergie totale du système en fonction du volume de a) FeCo; b) FeCoNiV

III.5 Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques prennent une place très importante parce qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution des charges...etc. entre les différents éléments de ce matériau.

III.5.1. Structures de bandes

Les calculs des structures de bandes pour nos composés, ont été réalisés suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, dont les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap.

Pour analyse les propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de la bande électronique le long de la symétrie élevée

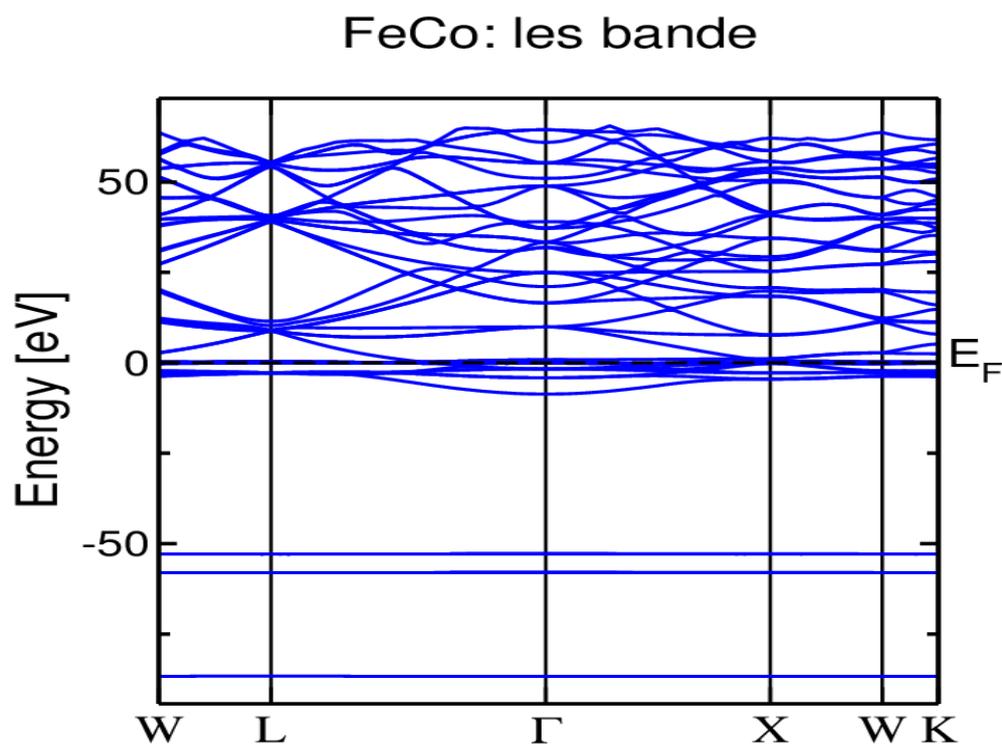


Figure III.6: Structure de bandes du FeCo.

La figure III.6 représente la structure de bandes électroniques et le diagramme de densité d'états électroniques totale correspondante de FeCo suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, calculée à $P=0$ GPa et à $T=0$ K avec les paramètres de maille obtenus par l'optimisation des géométries. Le niveau de Fermi E_F , représenté à $E = 0$ eV, est situé au maximum de la bande de valence l'intervalle d'énergie calculé est de $(-0.3; 0.3$ Ha).

On peut déduire des figures III-6, III.7 que les bandes situer au niveau de Fermi sont chevauché en générale soit pour FeCo ou FeCoNiV.

FeCoNiV: électronique

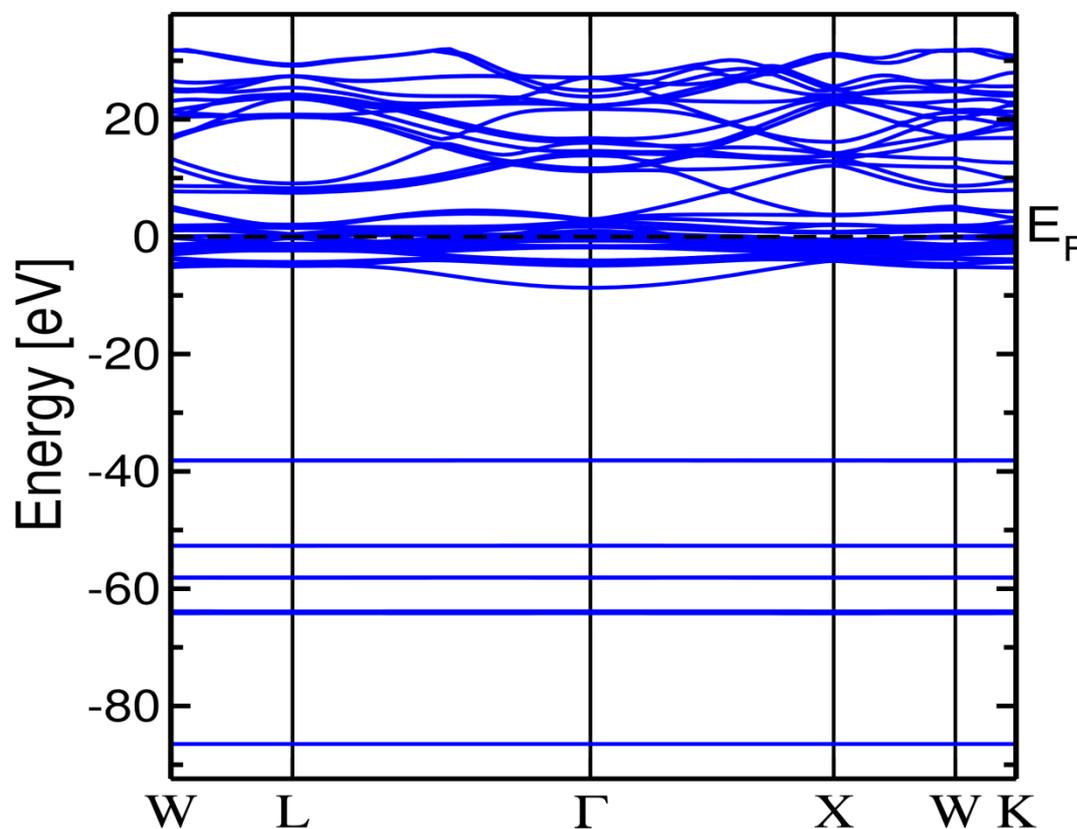
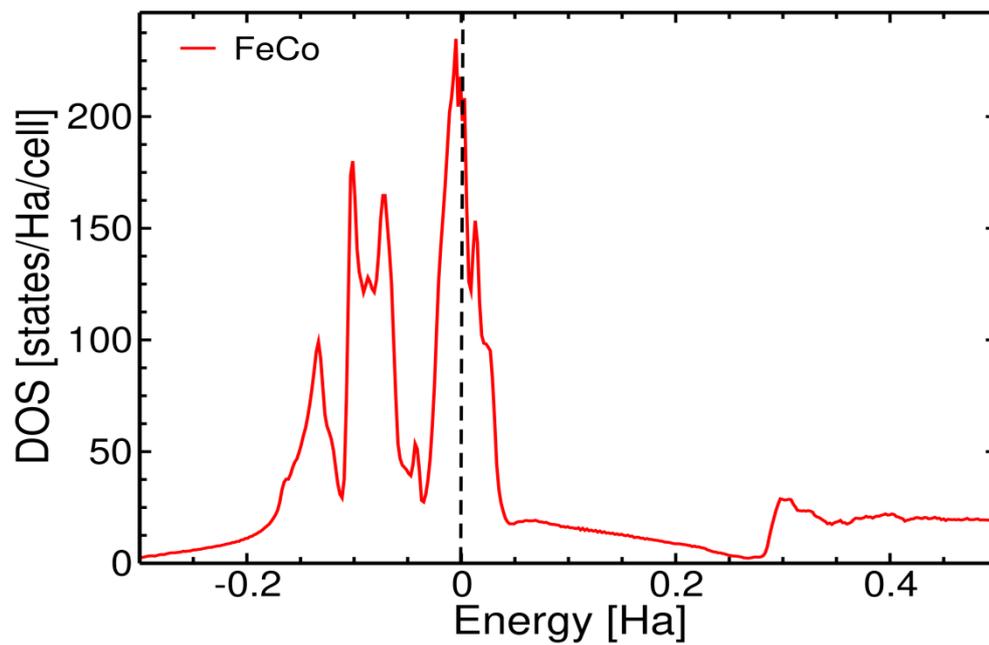


Figure III.7: Structure de bandes du FeCoNiV

Les densités des états totale et partielles électroniques des deux alliages sont calculé aussi et représentés par les figures (III.8, III.9) ; le haut des bandes de valence situées entre 0 et -0.3 Ha est formé essentiellement des états 3d de l'atome Fe et 3d de l'atome Co pour FeCo avec une faible contribution des états 4s à -0.2 Ha et 3p à -0.1 Ha des deux l'atomes Co et Fe La bande de valence du FeCoNiV ne diffère pas au FeCo en plus des contributions des 3d du Ni et V.

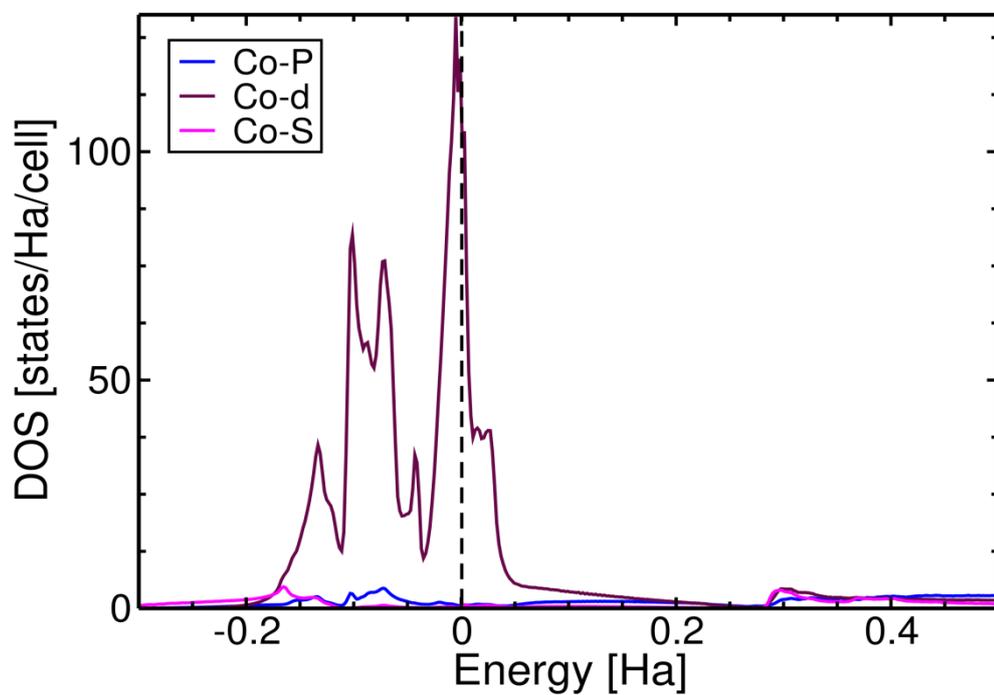
Les bandes de conduction des composés sont formées principalement des états 3d et 3p des atomes (Fe, Co, Ni, V). Donc, on peut déduire que, les matériaux forment une structure métallique

FeCo: total

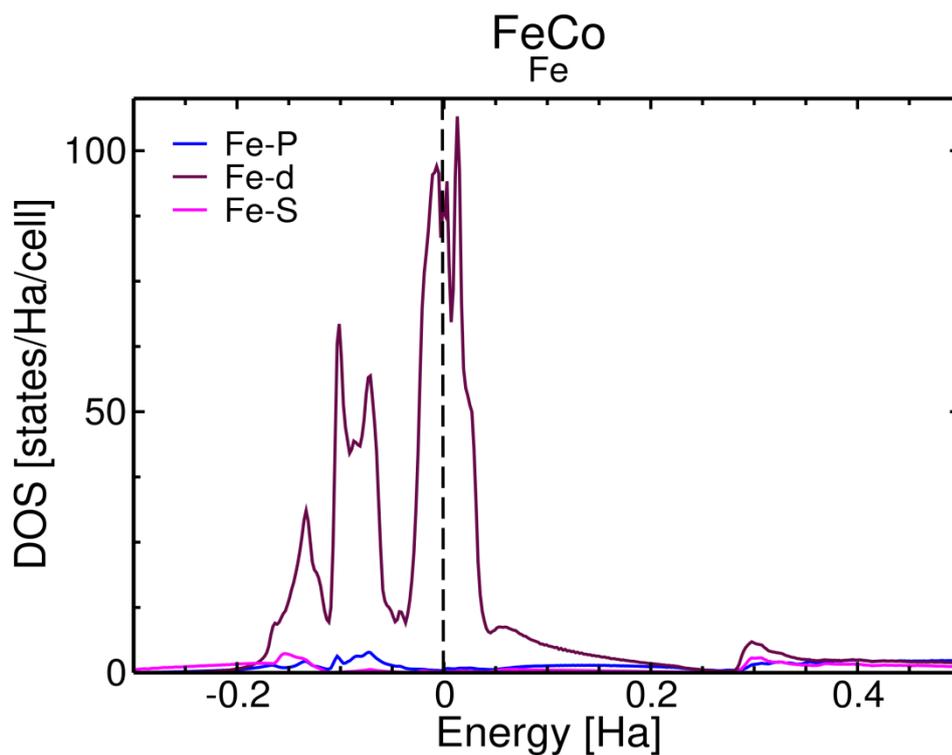


A

FeCo
Co

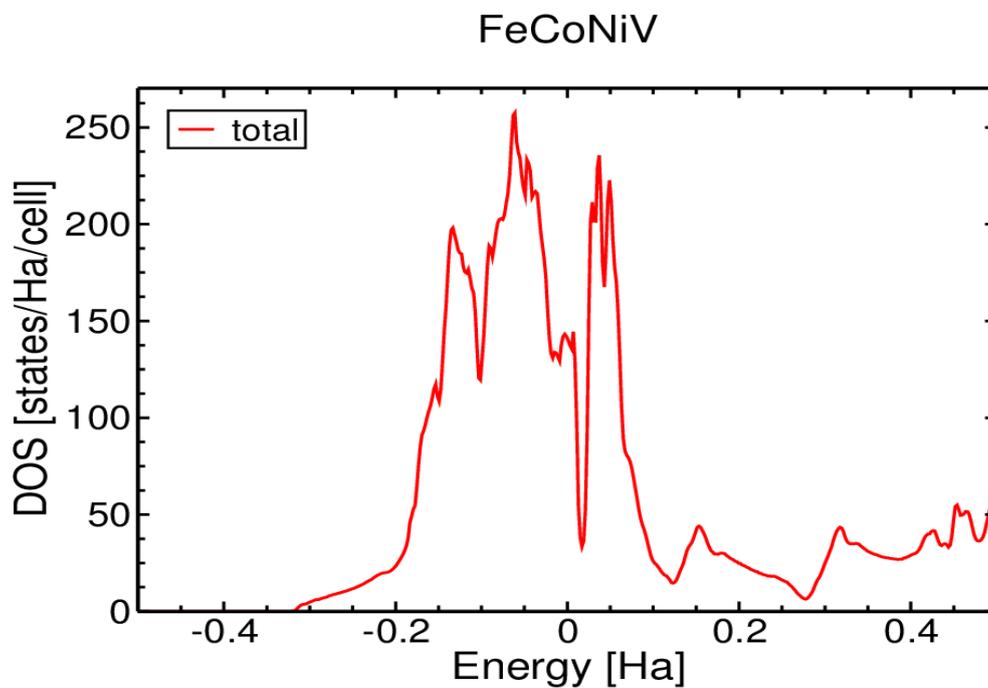


B

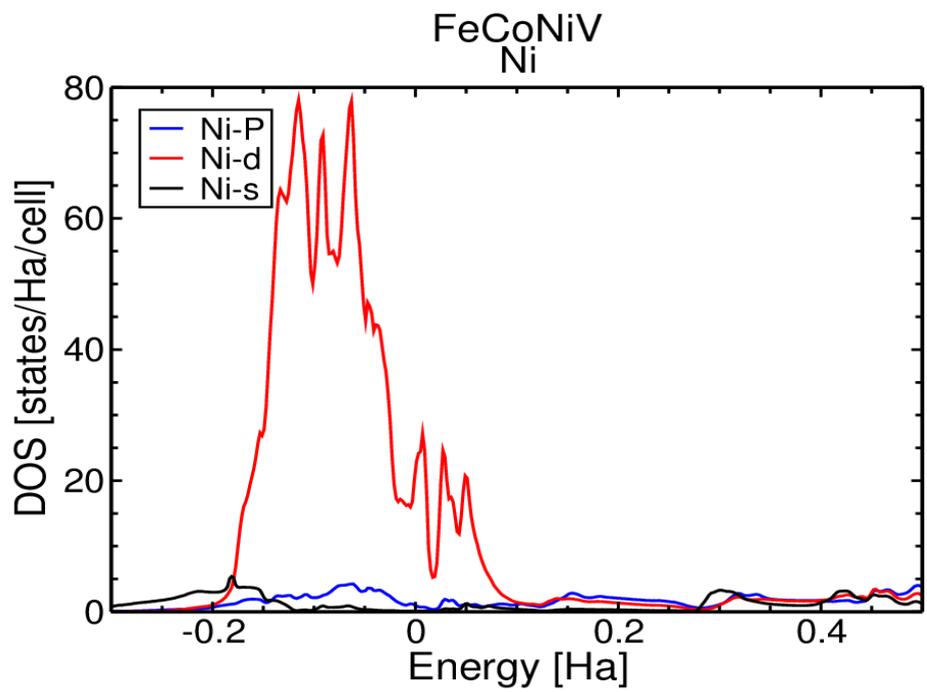
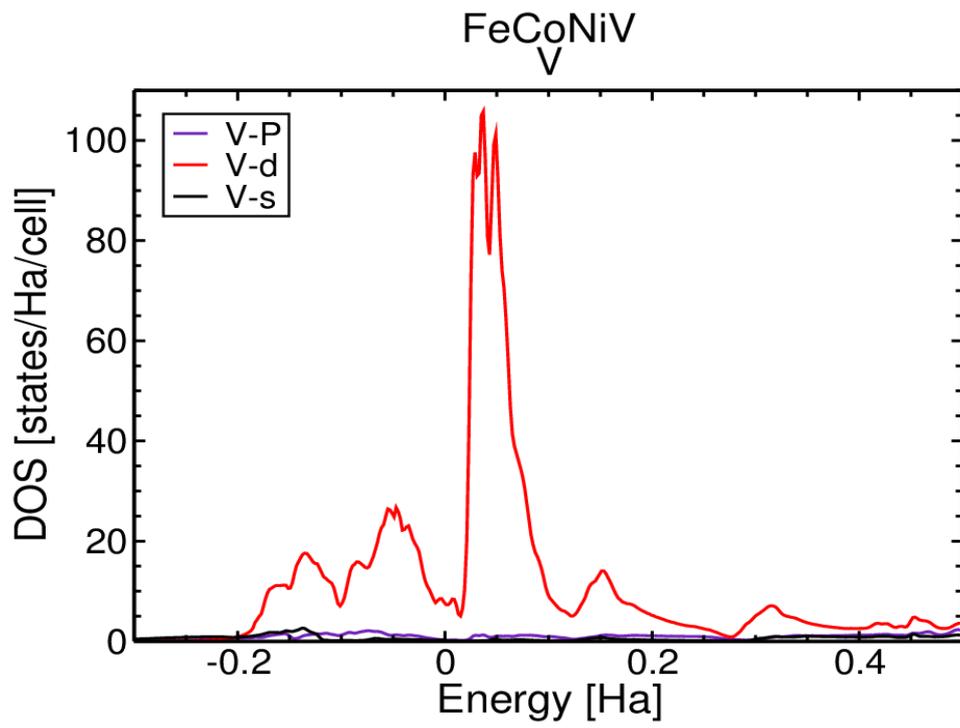


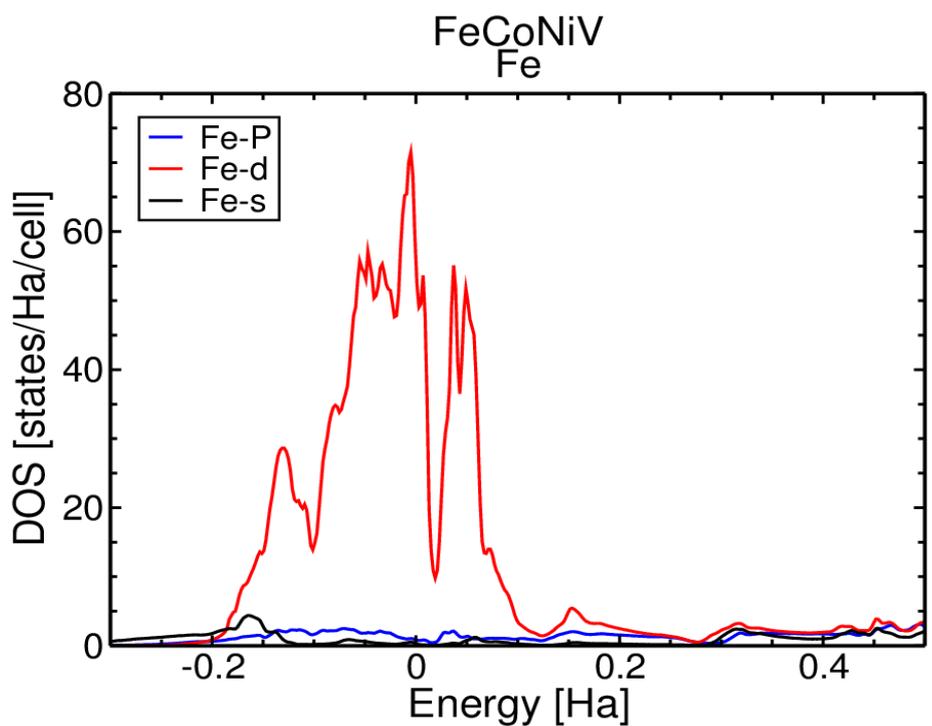
c

Figure III.8: a) Densités d'états électroniques totales et partielles **a)** Densités d'états électroniques totales de FeCo **b)** Densités d'états électroniques de Co **c)** Densités d'états électroniques de Fe.

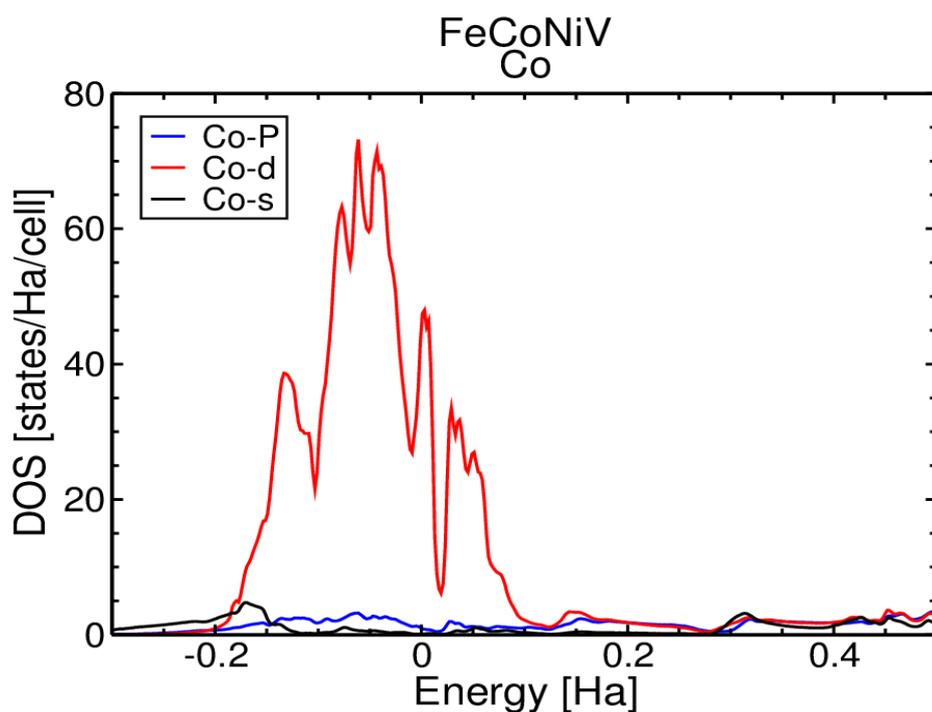


A





d



e

Figure III.9: Densités d'états électroniques totales et partielles ;a) Densités d'états électroniques totaux de FeCoNiV; b) Densités d'états électroniques de ; c) Densités d'états électroniques de Ni; d) Densités d'états électroniques de Fe ;e) Densités d'états électroniques de Co

III.6. Les propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques du solide (densité d'état, le moment magnétique) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Ces derniers sont calculés pour le FeCo et FeCoNiV à son état d'équilibre avec le paramètre de maille optimisé.

III.6.1 La densités d'états (DOS)

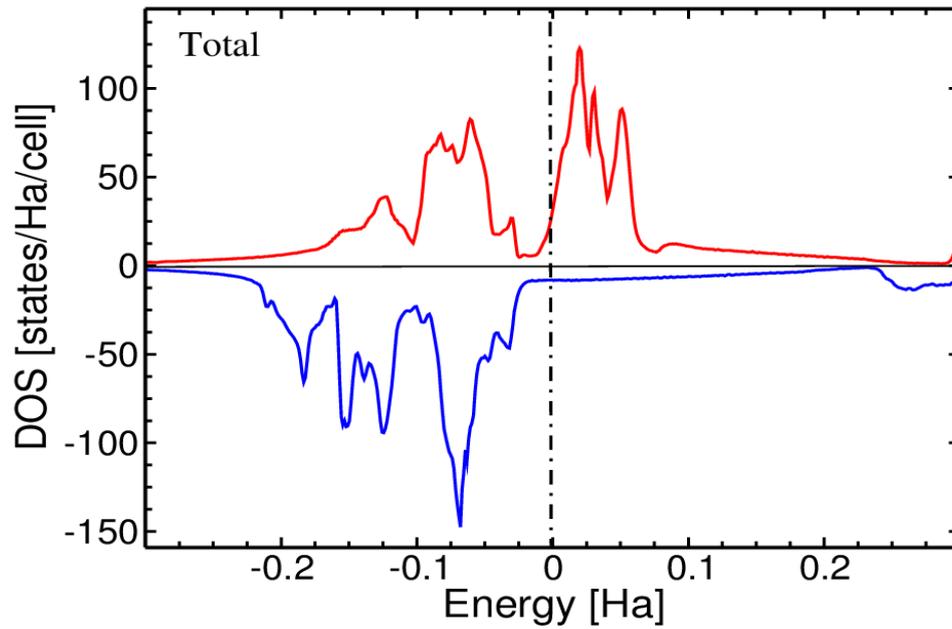
La densité d'états (Density of States, DOS) est une grandeur physique importante pour comprendre les états électroniques dans le matériau et leur influence sur ses propriétés physiques. La densité d'état totale (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages, avec spin polarisé projetée entre -0.3 Ha et 0.3 Ha et déterminé par la GGA- PBE-sol, est illustrée dans les figures respectivement. Le niveau de fermi est pris comme origine des énergies est représenté par une ligne pointillée.

D'après les courbes du TDOS et du PDOS des composés (FeCo et FeCoNiV) (Figures III.5, III.6, et III.7), plusieurs constatations s'imposent.

Les résultats de la densité totale montrent l'existence de deux régions:

- ✓ Une région comprise entre -0.3 Ha et 0 Ha Au-dessous de niveau de Fermi, Correspondante à la bande de valence, dominée principalement par la contribution des états d des deux ou quatre atomes qui constituent ces composés.
- ✓ Une région comprise entre 0 Ha et 0.3 Ha Au-dessus de niveau de Fermi, correspondante à la bande de conduction, formée par un mélange des états s, p et d des deux ou quatres atomes qui constituent ces composés.

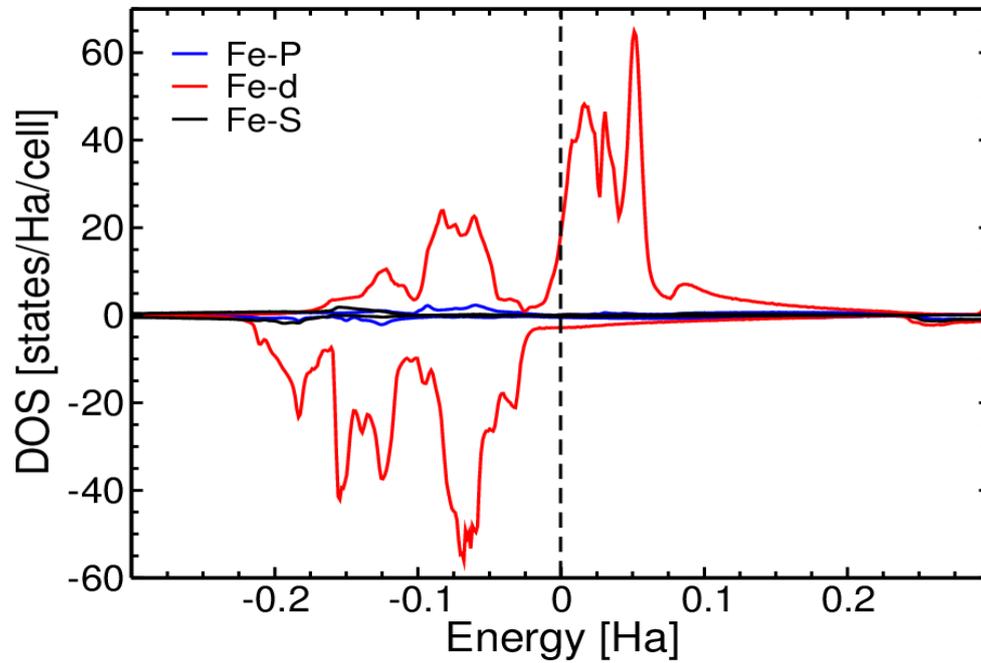
FeCo-magnetique



A

FeCo-magnetique

Fe



B

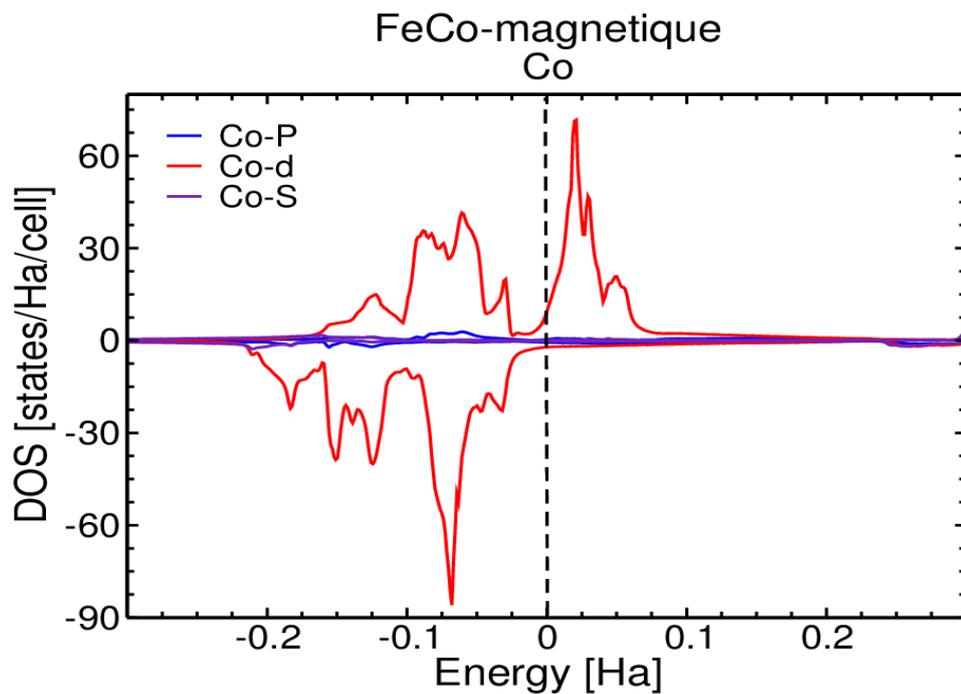
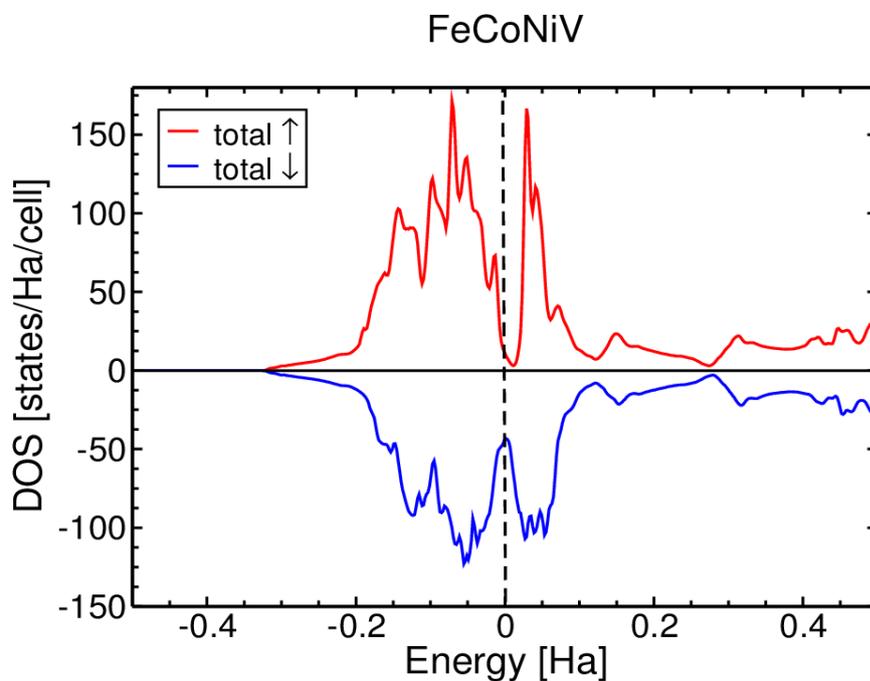
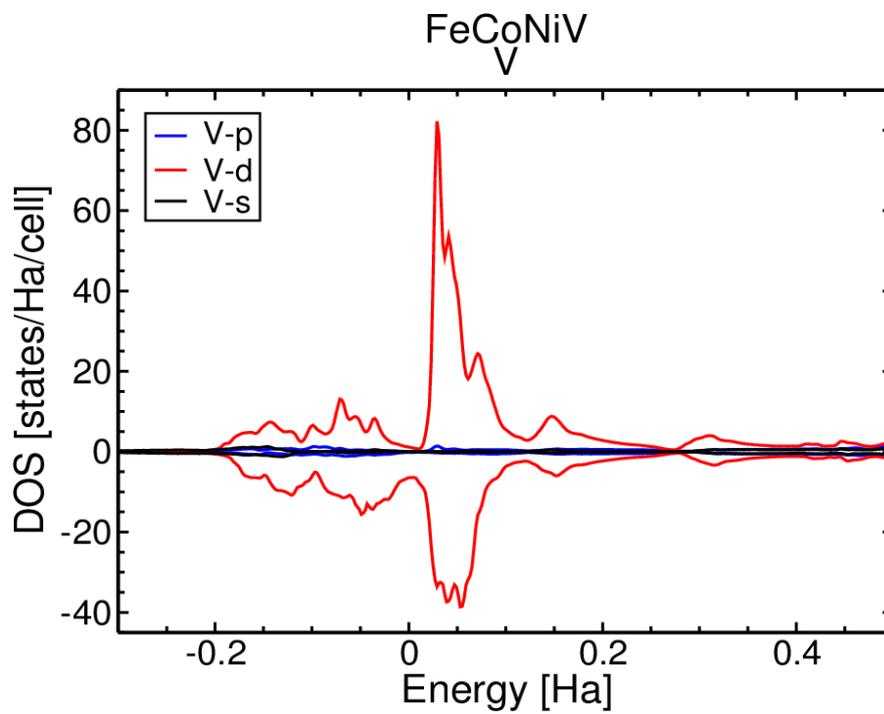
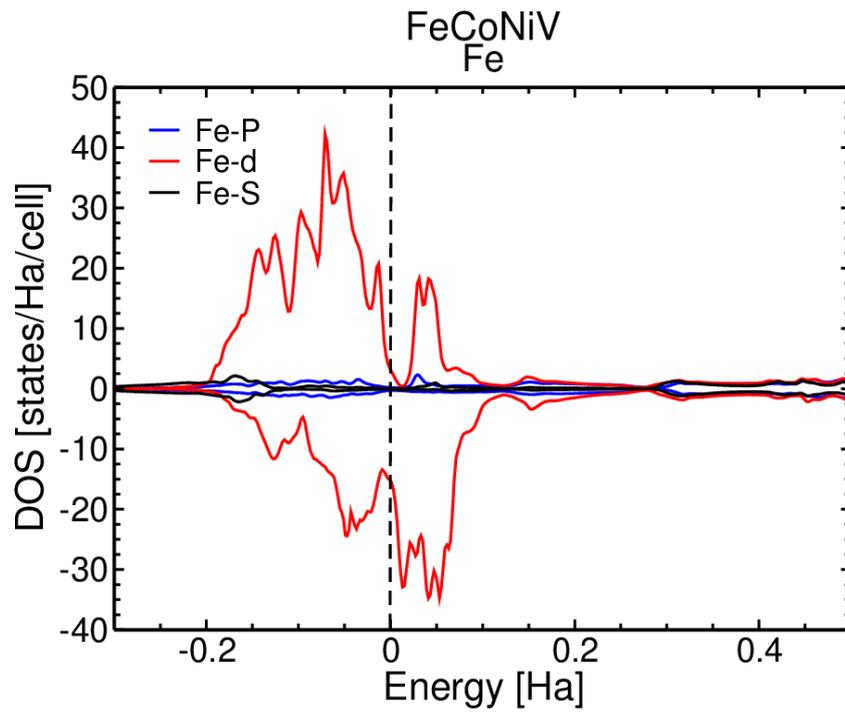


Figure III.10: a) La densité d'état totale (TDOS) de FeCo b) la densité d'état partielle de Fe ; c) la densité d'état partielle de Co.





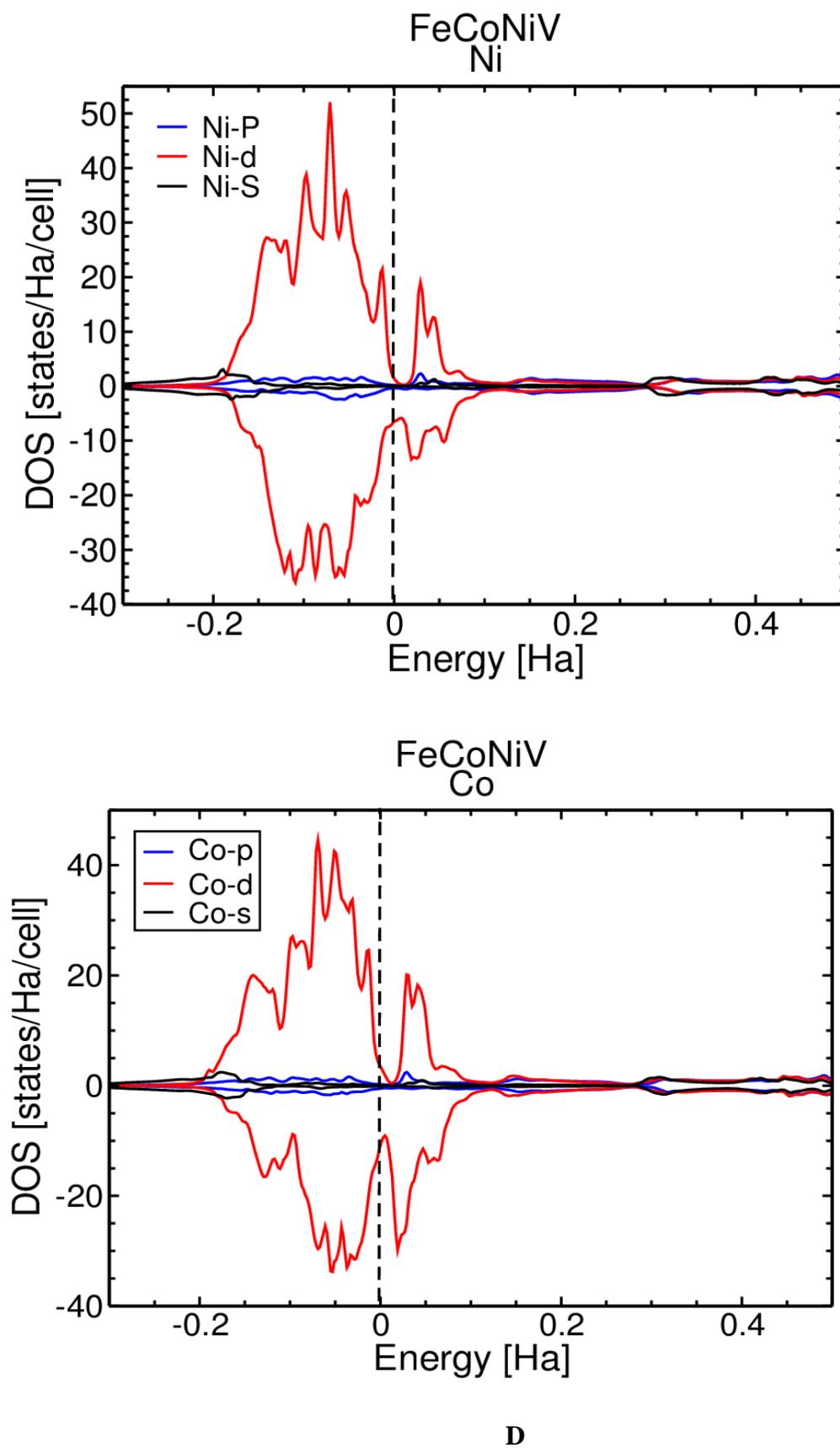


Figure III.11: a) La densité d'état totale (TDOS) de FeCoNiV b) la densité d'état partielle de Fe c) la densité d'état partielle de V d) la densité d'état partielle de Ni

En plus, Au voisinage du niveau de Fermi, nous pouvant remarquer l'absence de la bande interdite pour les deux directions de spin up et down ce qui confirme la nature métallique des alliages (FeCo, FeCoNiV).

En fin, la structure magnétique est ferromagnétique car il à une différence entre le spin up et le spin down.

III.5.2 Les Moments magnétiques totaux et partiels

La connaissance du moment magnétique de spin défini par, le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires, est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau et différent d'un matériau à un autre, il peut également être différent dans les éléments de même matériau.

Le Tableau (III.3), regroupe les valeurs des moments magnétiques totaux et locaux calculées en utilisant l'approximation GGA-PBE –sol des composés FeCo, FeCoNiV

Tableau III.3: Les Moments magnétiques totaux et partiels des alliages FeCo et FeCoNiV, les unités sont en μ_B

Moment magnétique	Fe	Co	Ni	V	Totale
<i>Fe Co</i>	2.77 ; 2.83 ^b ; 2.65 ^a	1.81 ; 1.82 ^b ; 1.89 ^a	—	—	2.29 2.30 ^a ; 2.40 ^{exp}
<i>Fe Co Ni V</i>	1.74 ; 1.43 ^c	0.67	0.17	-0.70	0.43/atome 0.31/atome ^c

^aRef: [11]; ^b Réf [9]^{Theo} ; ^c Réf[10]^{Exp}

Les valeurs du moment magnétique total listées dans le tableau (III.3), calculées dans notre cas avec l'approximation GGA-PBE-sol, sont en accord avec les résultats expérimentaux concernant les alliages FeCo et FeCoNiV.

Référence:

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1 133 (1965).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] A. Gulans, S. Kontur, C. Meisenbichel, Draxl, exciting –a full-potential all electron package implementing density-functiona theory and manybody perturbation theory. J. Phys: condens. Matter26,363202 (2014)
- [5] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865(1996).
- [6] F. Birch, Phys Rev. 71 809(1947)
- [7] Ali Hossain, Rafiqul Islam. First Principles Investigation of FeCo Alloy: Electronic and Optical Properties Study. *Engineering Physics*. Vol. 3, No. 1, 2019, pp. 1-5
- [8] F. Sánchez-De Jesús,1 A. M. Bolarín-Miró, Structural Analysis and Magnetic Properties of FeCo Alloys Obtained by Mechanical Alloying, Journal of Metallurgy ;Vol 2016
- [9] G. A. Farnan, C. L. Fu, Electronic Stability of Magnetic Fe/Co Superlattices with Monatomic Layer Alternation, PhysRevLett.91(22) 226106(2003).
- [10] Shubin Wang, Shihao Chen .FCC-L12 ordering transformation in equimolar FeCoNiV multi-principal element alloy, Materials and Design 168 (2019) 107648
- [11] K. Zehani R. Bez, A. Boutahar, Structural, magnetic, and electronic properties of high moment FeCo nanoparticles; Journal of Alloys and Compounds 591 (2014) 58–64.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail constitue une contribution à l'étude des propriétés structurales, électronique et magnétiques des alliages FeCo et FeCoNiV. Pour cela, Nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la méthode des ondes planes linéarisées à potentiel total FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, implémenté dans le code EXSITING.

Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé PBE-GGA-sol. La méthode FP-LAPW est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales.

Les propriétés structurales sont déterminées à partir de la relaxation des systèmes étudiés par un processus d'optimisation de l'énergie totale avec une précision de 10^{-5} Ry. L'étude des propriétés structurales des composés FeCo et FeCoNiV, nous avons montré que nos résultats concordent raisonnablement avec les données expérimentales et avec d'autres résultats théoriques disponibles dans la littérature pour tous les systèmes.

La deuxième étape a porté sur l'étude des propriétés électroniques et magnétiques de nos alliages. à travers la structures des bandes et les densités d'états totales (TDOS) et les densités d'état partielles (PDOS), ont montré un comportement métallique pour FeCo et FeCoNiV et sont caractérisées par un couplage ferromagnétique. Les moments magnétiques obtenus de ces alliages sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, D'après les courbes obtenues, les propriétés électroniques et magnétiques des différents systèmes étudiés, proviennent des états d.