

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT de 3<sup>ème</sup> Cycle***

*Présentée par*  
**MILOUD ABID Oussama**

*Domaine : Sciences de la matière*  
*Filière : Physique*

*Intitulé de la formation : Modélisation et simulation numérique*

*Intitulée*

**Etude de la structure électronique des germaniures  
MM'<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> de type ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (M=Y, Nd, Ca; M'=Mn, Cu,  
Ru, Rh, Pd, Ir): Etude ab-initio.**

*Soutenue le.....*

*Devant le jury composé de :*

|                                      |            |  |
|--------------------------------------|------------|--|
| <b>Président :</b> TADJER Abdelkader | <b>Pr.</b> | UDL Sidi Bel Abbès                       |
| <b>Examineurs :</b> KHACHAI Houari   | <b>MCA</b> | UDL Sidi Bel Abbès                       |
| KHENATA Rabah                        | <b>Pr</b>  | Université de Mascara                    |
| ZAZOUI Mimoun                        | <b>Pr</b>  | Université Hassan II<br>Mohammadia MAROC |

**Directeur de thèse YAKOUBI Abdelkader Pr UDL Sidi Bel Abbès**

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à mon encadreur, Monsieur *YAKOUBI Abdelkader*, professeur à l'université de *Bel -abbes*, pour sa confiance, sa disponibilité et le grand intérêt qu'il m'a toujours manifesté, durant ma formation et la préparation de cette thèse. Son enthousiasme et optimisme communicatif m'ont été fort précieux.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à Monsieur *TADJER Abdelkader*, professeur à l'université de *Bel-abbes*, de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury. Et Messieurs *KHACHAI Houari*, maître de conférences à l'université de *Bel-abbes* et *KHENATA Rabah*, professeur à l'université de *Mascara* et *ZAZOUI Mimoun* professeur a l'université *Hassan II Mohammedia Maroc*, qui ont bien accepté d'examiner ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Si en plus d'être une expérience scientifique qui tiendra toujours une place particulière dans ma vie, ces années d'études avaient été pour moi une opportunité de découvrir des personnes dont l'amitié m'aurait été précieuse. Dans un premier lieu, je pense à tous mes amis avec qui j'ai partagé de très beaux souvenirs. Je ne peux oublier les gens avec lesquels j'avais de merveilleux moments en dehors des heures d'études et avec lesquels j'ai noué une forte amitié. Je remercie tous mes amis pour ces temps passés ensemble.

Je remercie du fond du cœur mes parents de m'avoir encouragé, soutenu, cru en mes capacités et d'être de tout temps à mes côtés le long de ces années d'études. Un grand merci aussi à toute personne ayant contribué dans cet ouvrage, que chacun trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

## Résumé

Dans ce manuscrit nous avons élaboré des calculs *ab initio* sur une surprenante classe de matériaux intermétalliques de type  $ThCr_2Si_2$ .

L'enjeu de ce travail était d'exploiter les différentes propriétés physiques qui subsistent dans ces matériaux. Dans cet horizon, notre travail a été entrepris en deux parties ; la première soit disons superficielle visant l'analyse des propriétés structurale et électroniques dans l'état paramagnétique, et permettant ainsi la démonstration de la capacité de la théorie de la fonctionnelle de densité (*DFT*) dans la caractérisation structurale ; les résultats obtenue au sein de cette approche sont en très bon accord avec l'expérience.

La deuxième partie, a été consacré a une étude approfondies des intermétallique ternaire  $MMn_2Ge_2$  a base de manganèse (seul métal de transition porteur d'un moment magnétique dans ces matériaux), dont le but d'analyser les corrélations entre le comportement magnétique de ces composé et leur propriétés structurale ? ce qui a permit d'attester L'existence d'une distance *Mn-Mn* critique corrélée aux valeurs du moment magnétique du manganèse et à la nature du couplage *Mn-Mn*.

L'analyse de la densité d'états illustre bien le caractère métallique de ces composés et montre que le manganèse joue un rôle important dans leurs conductivités électriques.

Enfin, Une analyse des propriétés thermo-élastiques à été présentée et discutée.

## Abstract :

In this manuscript, we have performed an *ab initio* calculation on a fascinating class of intermetallic compound exhibiting a  $ThCr_2Si_2$  type structure.

The main goal of this work is to investigate the different physical properties involving in these materials.

In this horizon our work were performed in two parts: the first part focused on the structural and electronic properties of the paramagnetic state in the frame work of the density functional theory; the obtained results are in great agreement with experiment.

The second part, were dedicated to a deep study on ternary intermetallic  $MMn_2Ge_2$ , In order to check the correlation between the magnetic behavior and the structural properties.

Our study affirms that the intermetallics are very sensitive to the interatomic distances between neighboring ions and shows strong correlation between the magnetic properties and the separation between *Mn* layers.

Analysis of the density of states (*DOS*) profile illustrates the conducting nature of these intermetallic compounds; with a predominantly contribution from the R and Mn-d states. At the end, an analyze of thermoelastic properties were presented and discussed.

## ملخص:

في هذه المذكرة قمنا باستعمال طرق المبادئ الأولى المبنية على نظرية *DFT* لاستكشاف خواص قسم متميز من أشباه المعادن التي تتشكل وفق النموذج البلوري  $ThCr_2Si_2$ .

كان الهدف الرئيسي لهذا البحث هو استكشاف الخواص الفيزيائية المثيرة في هذه المواد ، و لتحقيق هذه الغاية قسمنا عملنا إلى قسمين رئيسيين الأول خصصناه لدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية لهذه المركبات في الحالة الغير مغناطيسية، فحصلنا على نتائج تتوافق جيدا مع المعطيات التجريبية .

أما القسم الثاني ، فتعرضنا فيه لدراسة معمقة للمركبات  $MMn_2Ge_2$  بهدف فحص العلاقة بين الخواص المغناطيسية و البنيوية في هذه المركبات.

النتائج المحصل عليها في هذا القسم تبرهن بوضوح العلاقة الوطيدة بين الخواص المغناطيسية و الأبعاد الذرية بين ذرات المنغنيز.

بدراسة كثافة الحالات ألفينا المركبات  $MMn_2Ge_2$  تعرض نفس السلوك في كل الحالات المغناطيسية، و لاحظنا أن ذرات المنغنيز تلعب الدور الأكثر أهمية في ناقلية هذه المركبات .

في الأخير، عرضنا بعض الخواص الميكانيكو حرارية مرفقة ببعض التعليقات و المناقشات.

# Table des matières

Introduction.....1

## Cadre théorique :

### Chapitre1 : Généralité sur les intermétalliques $MM'_2Ge_2$

|   |    |
|---|----|
| 1.1 Aspect structurale :  | 4  |
| 1.2 Aspect magnétique des Composés ternaires à base de terre rare :             | 6  |
| 1.2.1 Petit historique du magnétisme  | 10 |
| 1.2.2 Magnétisme dans les solides :   | 11 |
| 1.2.3 Effet du champ cristallin :   | 13 |
| 1.2.4 Métaux de transition et leurs alliages                                    | 14 |
| 1.2.5 Composés de terre rare et leurs alliages                                  | 14 |
| 1.2.6 Composés à base de terres rares et de métaux de transition                | 15 |
| 1.2.7 terre rare anormale   | 17 |
| 1.2.8 Notion de valence intermédiaire   | 18 |
| 1.2.9 Notion de valence mixte   | 18 |
| 1.2.10 Interactions de type Kondo et comportement de valence intermédiaire..... | 19 |
| 1.2.11 Compétition entre interactions de type RKKY et de type Kondo             | 20 |
| 1.2.12 Les "Fermions Lourds"  | 22 |

### Chapitre2 : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

|   |    |
|---|----|
| 2.1 Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal :... | 29 |
| 2.2 Approximation de Born-Oppenheimer :                                       | 30 |
| 2.3 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :  | 30 |
| 2.4 Les équations de Kohn et Sham :   | 31 |
| 2.5 La fonctionnelle d'échange et de corrélation :                            | 32 |
| 2.6 L'approximation de la densité locale (LDA) :                              | 34 |
| 2.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :                            | 34 |
| 2.8 Résolution des équations de Kohn-Sham :                                   | 35 |

### Chapitre 3 : Méthodes des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

|   |    |
|---|----|
| 3.1 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées : | 40 |
| 3.1.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW) :        | 41 |
| 3.1.2 Principe de la méthode LAPW :                         | 44 |
| 3.3 Développement en orbitales locales :                    | 45 |
| 3.4 La méthode LAPW+LO :                                    | 46 |
| 3.5 La méthode APW+lo :                                     | 46 |
| 3.6 Le concept de la méthode FP-LAPW:                       | 47 |

## Résultats et discussions

### Chapitre 4 : Propriétés structurales et électroniques des intermétalliques $MM'_2Ge_2$ (M=Ca, Nd, Y ; M'= Cu, Ru, Rh, Pd, Ir)

|  |    |
|--|----|
| 4 . Étude des propriétés structurales et électroniques ..... | 52 |
| 4.1 Paramètres de convergence.....                           | 52 |
| 4.2 L'optimisation géométrique et structurale.....           | 54 |
| 4.3 La densité d'états .....                                 | 61 |

### Chapitre 5 : Etude approfondie des intermétalliques $MMn_2Ge_2$ (M=Y ;Nd ;Ca)

|   |    |
|---|----|
| 5.1 Propriétés structural et magnétiques : .....          | 77 |
| 5.2 Structure électronique : .....                        | 81 |
| 5.3 Étude des propriétés élastiques et thermiques : ..... | 86 |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| Conclusion..... | 105 |
|-----------------|-----|

## Liste des figures :

|   |    |
|---|----|
| Figure 1.1 structure cristalline du $CaMn_2Ge_2$ de type $ThCr_2Si_2$ .....   | 5  |
| Figure 1.2 Tableau périodique des éléments .....  | 7  |
| Figure 1.3 Différentes structures magnétiques .....   | 9  |
| Figure 1.4 Ordre de grandeur des différentes interactions agissant sur les atomes 3d et 4f dans les édifices cristallins.....   | 14 |
| Figure 1.5 Représentation schématique de l'interaction $RKKY$ isotrope.....   | 17 |
| Figure 1.6 Représentation schématique des diagrammes énergétiques pour les composés intermétalliques contenant une terre rare normale ou anormale.....  | 18 |
| Figure 1.7 Représentation schématique du diagramme énergétique pour des systèmes de valence mixte.....  | 19 |
| Figure 1.8 paramètre d'échange $J_{cf}$ des températures $T_K$ , $T_{RKKY}$ caractéristiques respectivement des interactions de type $R_{KKY}$ et Kondo et de la température d'ordre $T_{ord}$ résultante du système..... | 21 |
| Figure 2.1 : Cycle autocohérent lors d'une minimisation de l'énergie électronique .....   | 37 |
| Figure 3.1 : Potentiel « Muffin-Tin » ( $MT$ ).....   | 42 |
| Figure 3.2 : (a)- Potentiel muffin-tin, (b)- Potentiel complet.....   | 48 |
| Figure 4.1 structure cristalline du $CaMn_2Ge_2$ de type $ThCr_2Si_2$ .....   | 54 |
| Figure 4.2 variation de l'énergie totale de $CaCu_2Ge_2$ , $CaIr_2Ge_2$ , $CaPd_2Ge_2$ en fonction du volume et $c/a$ .....   | 56 |
| Figure 4.3 variation de l'énergie totale de $NdCu_2Ge_2$ , $NdIr_2Ge_2$ , $NdPd_2Ge_2$ en fonction du volume et $c/a$ .....   | 57 |
| Figure 4.4 variation de l'énergie totale de de $YRh_2Ge_2$ , $YCu_2Ge_2$ , $YPd_2Ge_2$ et $YIr_2Ge_2$ en fonction du volume et $c/a$ .....  | 58 |
| Figure 4.5 Densité d'état totale et partielle de $CaCu_2Ge_2$ .....   | 63 |
| Figure 4.6 Densité d'état totale et partielle de $CaIr_2Ge_2$ .....   | 64 |
| Figure 4.7 Densité d'état totale et partielle de $CaPd_2Ge_2$ .....   | 65 |
| Figure 4.8 Densité d'état totale et partielle de $NdRh_2Ge_2$ .....   | 67 |
| Figure 4.9 Densité d'état totale et partielle de $NdRu_2Ge_2$ .....   | 68 |
| Figure 4.10 Densité d'état totale et partielle de $YCu_2Ge_2$ .....   | 70 |
| Figure 4.11 Densité d'état totale et partielle de $YIr_2Ge_2$ .....   | 71 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Figure 5.1 structures magnétiques des intermétalliques <math>MM'_2Ge_2</math>.....</b>   | <b>77</b> |
| <b>Figure 5.2 variation de l'énergie totale de <math>YMn_2Ge_2</math>, <math>NdMn_2Ge_2</math> et <math>CaMn_2Ge_2</math> en fonction du volume et <math>c/a</math>.....</b>                                      | <b>80</b> |
| <b>Figure 5.3 Densité d'état totale et partielle de <math>CaMn_2Ge_2</math> .....</b>   | <b>82</b> |
| <b>Figure 5.4 Densité d'état totale et partielle de <math>NdMn_2Ge_2</math> .....</b>   | <b>83</b> |
| <b>Figure 5.5 Densité d'état totale et partielle de <math>YMn_2Ge_2</math> .....</b>  | <b>84</b> |
| <b>Figure 5.6 : (a) une contrainte monodimensionnelle (compression), (b) une contrainte hydrostatique, (c) la contrainte de cisaillement.....</b>   | <b>86</b> |
| <b>Figure. 5.7: Variation de la capacité calorifique à volume constant des cristaux <math>RMn_2Ge_2</math> avec la température. ....</b>  | <b>98</b> |
| <b>Figure. 5.8: Variation de la dilatation thermique relative <math>(V - V_0 / V_0)</math> des cristaux <math>YMn_2Ge_2</math> ; <math>NdMn_2Ge_2</math> et <math>CaMn_2Ge_2</math> avec la température .....</b> | <b>99</b> |

## Liste des tableaux :

|  |    |
|--|----|
| Tableau.1.1 Principales caractéristiques cristallographiques des composés $MM'_2Ge_2$ .....  | 6  |
| Tableau 4.1 Paramètres de calcul.....  | 53 |
| Tableau 4.2 rayon muffin tin des différentes entités atomiques.....  | 53 |
| Tableau 4.3: Propriétés d'équilibre : constante du réseau a et c ; rapport c/a ; paramètre interne z ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité B' du $NdM'_2Ge_2$ .....  | 59 |
| Tableau 4.4: Propriétés d'équilibre : constante du réseau, a et c ; rapport c/a ; paramètre interne z ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité B' du $YM'_2Ge_2$ .....  | 59 |
| Tableau 4.5: Propriétés d'équilibre : constante du réseau a et c; rapport c/a ; paramètre interne z ; module de compressibilité B ; et première dérivée du module compressibilité B' du $CaM'_2Ge_2$ .....   | 59 |
| Tableau 5.1: le paramètre de maille "a" et "c", le paramètre interne Z, le module de compressibilité B sa dérivé première B' de $MMn_2Ge_2$ comparé avec les résultats expérimentaux.....  | 78 |
| Tableau 5.2: les énergies totales et les moments magnétiques calculés avec les paramètres structuraux optimisés.....   | 79 |
| Tableau 5.3: les énergies totales et les moments magnétiques calculés avec les paramètres structuraux expérimentaux.....   | 79 |
| Tableau 5.4: les constantes élastiques, $C_{ij}$ : les bulk ( $B_V;B_R$ ) et ( $G_V;G_R$ ) dans l'approximation de Voigt–Reuss–Hill, des intermétalliques $YMn_2Ge_2$ , $CaMn_2Ge_2$ et $NdMn_2Ge_2$ .....   | 90 |
| Tableau 5.5: les bulk ( $B_{VRH}$ ) et ( $G_{VRH}$ ) dans l'approximation de Voigt–Reuss–Hill, le facteur de Poisson ( $\sigma$ ) et le module de Young (Y) des intermétalliques $YMn_2Ge_2$ , $CaMn_2Ge_2$ et $NdMn_2Ge_2$ .....  | 91 |
| Tableau 5.6: Sélection des propriétés thermiques à 300 K : coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ en $10^{-5} K^{-1}$ ) ; capacités calorifiques ( $C_v$ et $C_p$ en J/mol K) ; Bulk isotherme et adiabatique (B et $B_s$ , en GPa) et la température de Debye ( $\Theta_D$ en K)..... | 97 |



# INTRODUCTION

“Quelques heures de calcul peuvent souvent permettre d'économiser quelques minutes de réflexion.”

Frédéric Lançon,  
adapté de Westheimer's Discovery  
iii

Les composés intermétalliques  $M_xM'_yX_z$  regroupant un *métalloïde*  $X$  (*Si, Ge, B, C, Sn...*) à deux *métaux*  $M$  et  $M'$  de tailles et d'électronégativités nettement différentes ( $M = \textit{lanthanoïdes}$  ou *métaux de transition* de début de série;  $M' = \textit{métaux}$  des groupes 7 à II) ont été l'objet d'un grand nombre d'études ces dernières années. Ces matériaux sont en effet, pour la plupart, des composés atypiques dont le comportement métallique cache des interactions localisées de type covalent. Grâce à leur étude, la découverte et la compréhension de nombreux phénomènes singuliers ont, ainsi, été possibles : magnétisme itinérant, valences intermédiaires, fermions lourds ...

Les nombreux travaux à caractère fondamental entrepris sur ces matériaux ont pour but une meilleure compréhension de ces phénomènes qui pourrait déboucher dans un futur plus ou moins éloigné sur des théories physiques très complètes et permettant des interprétations rigoureuses.

La thématique des travaux entrepris sur ces composés intermétalliques est principalement axée sur la caractérisation structurale et magnétique.

En effet, l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux constituent une part importante du travail de recherche en physique du solide, et Parmi les divers domaines d'activités, l'étude du magnétisme représente un enjeu majeur tant du point de vue fondamental, pour en comprendre l'origine et les mécanismes, qu'applicatif. En effet, la recherche sur le magnétisme a ouvert la voie à de nombreuses applications, anciennes ou émergentes, comme l'élaboration d'aimants permanents, la supraconductivité, l'enregistrement magnétique, le biomagnétisme médical, l'électronique de spin ...

Ce type de matériaux présente donc à la fois un intérêt fondamental (magnétisme des *lanthanoïdes*, interactions magnétiques *lanthanoïdes - métaux de transition...*) et appliqué (aimants permanents, réfrigération magnétique ...).

L'objectif de ce travail de thèse est principalement l'étude structurale et électronique des germaniures équiatomiques  $MM'_2X_2$  impliquant un élément  $T$  de la première série de transition, et dont la cristalochimie s'appuie essentiellement sur le type structural  $ThCr_2Si_2$ .

Ce travail théorique s'inscrit donc dans un effort de caractérisation des intermétalliques (notamment ceux riches en *manganèse*) en se basant - Contrairement aux méthodes expérimentales - simplement sur des données primitives pour sonder les aspects structuraux et magnétiques, ainsi que sur celle thermodynamique.

Le travail est exposé en deux parties, chacune regroupant deux chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une présentation plus précise de la problématique, ainsi qu'à un rappel de l'état de l'art expérimental. Un résumé complet des propriétés des intermétalliques  $MM'_2X_2$ .

Le deuxième chapitre explore le cadre théorique dans lequel a été effectué ce travail. Les fondements de la *DFT* sont exposés, et l'accent est porté sur la partie échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus.

La deuxième partie résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

Cette partie de cette thèse est composée de deux chapitres:

Le chapitre quatre fait l'objet d'une étude électronique et structurale des germaniures intermétalliques  $MM'_2Ge_2$  de type  $ThCr_2Si_2$  ( $M=Y, Nd, Ca$ ;  $M'= Cu, Ru, Rh, Pd, Ir$ ). Après avoir décrit le protocole de calcul, nous présenterons les résultats de la caractérisation structurale et géométrique, complétés par une analyse des propriétés électroniques.

Le cinquième et le dernier chapitre est consacré à l'étude approfondie du comportement du manganèse dans les intermétalliques  $YMn_2Ge_2$ ,  $NdMn_2Ge_2$  et  $CaMn_2Ge_2$ .

C'est en fait une exploration de l'hypothèse expérimentale concernant Le comportement magnétique du sous-réseau de *manganèse* (seul métal de transition porteur d'un moment magnétique dans ces matériaux).

L'existence d'une distance *Mn - Mn* critique corrélée aux valeurs du moment magnétique du manganèse et à la nature du couplage *Mn - Mn* a été tout d'abord mise en évidence. L'influence des contacts *Mn - X* sur le comportement magnétique du manganèse a ensuite été considérée. Les propriétés structurales, magnétiques, mécaniques et thermiques de tels agrégats sont discutées.

Enfin, ce travail est achevé par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus.

Cadre théorique

# CHAPITRE 1

Généralité sur les intermétalliques

MM'2Ge2

Ces dernières années les composés intermétalliques contenant des terres rares, ont fait l'objet d'intense étude vue leurs surprenantes et intéressantes propriétés [1].

Leur exploitation a permis de découvrir et de préciser de nouveaux phénomènes en supraconductivité et magnétisme : interaction entre ces deux propriétés, magnétisme itinérant, aimants permanents, valences intermédiaires, fermions lourds... [2].

Parmi les diverses intéressantes familles intermétalliques, on note ceux présentant une structure tétragonale  $ThCr_2Si_2$  (I4/mmm) regroupant un élément des lanthanoïdes, un métal de transition et un élément du groupe du germanium.

Quelque centaines de ces matériaux sont maintenant synthétisés et leurs propriétés sont investies [3].

### 1. Aspect structurale :

La formule générale de ces matériaux est  $MM'2X_2$  ou  $M$  est une terre rare ;  $M'$  est un métal de transition et  $X$  représente le silicium ou le germanium.

Ces composés ternaires sont intensément étudiés depuis de nombreuses années en relation avec leurs propriétés physiques variées [2 ;3].

Ces composés associant un métal d et/ou un métal de groupe f à un élément du groupe du germanium ou de celui du silicium pourraient porter l'appellation générique de «composés métalliques ». «Composés» puisque ces phases présentent généralement des compositions définies par opposition aux alliages ; «métalliques» car ils possèdent souvent une assez bonne conductivité électrique par opposition aux pnictures[4].

D'autre part, chaque système considéré comprend, en général, de nombreuses phases stœchiométriques, ce qui signifie que les règles de comptage d'électrons de valence n'interviennent pratiquement pas dans ces composés. A bien des égards, ces composés constituent donc une famille spécifique entre les alliages métalliques à électrons totalement délocalisés et les composés iono-covalents à faible caractère métallique.

Ils sont stables dans une large gamme de température, et ils présentent une stœchiométrie stricte de  $1 : 2 : 2$

Leur structure est très simple, généralement tétragonale avec un large rapport  $c/a$  d'environ 2.5, ce qui conduit à une remarquable anisotropie des propriétés physique.

Quelques composés dans cette famille sont supraconducteurs à basse température  $CeCu_2Si_2$  et d'autre sont des fermions lourds [5].

La majorité de ces composés présentent de surprenantes propriétés magnétiques avec des digrammes de phase très compliqués [6-16].

Les composés ternaire  $MM'2X2$  se présentent sous deux formes allotropique, la majorité se cristallise dans la structure  $ThCr2Si2$ , et quelque autre s'arrange comme le  $CaBe2Ge2$  [5].

Le groupe d'espace du  $ThCr2Si2$  est  $I4/mmm$ , dont les atomes sont distribués comme suit :

$M$  (Th) dans 2(a) site: 0, 0, 0,

$M'$ (Cr) dans 4(d) site: 0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  ;  $\frac{1}{2}$ , 0,  $\frac{1}{4}$

$X$  (Si) dans 4(e) site: 0, 0,  $z$ ; 0, 0,  $1-z$ ;

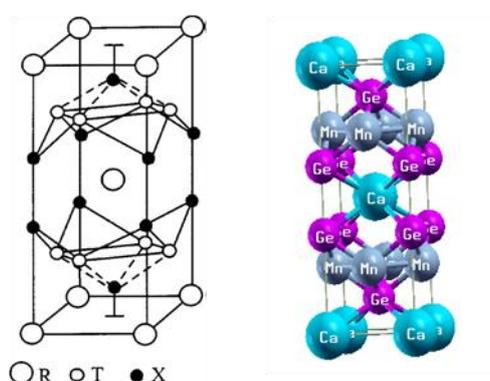


Figure 1.1 structure cristalline du  $CaMn_2Ge_2$  de type  $ThCr_2Si_2$

La cellule unitaire du prototype  $ThCr_2Si_2$  est présentée dans la figure 1.1, Ces structures peuvent en effet être décrites comme une variante d'empilement plus ou moins anisotropes de plans carrés d'atomes métalliques et de métalloïdes avec la séquence suivante :  $M-X-M'-X-M$

Dans le tableau 1.1 ont présentent les principales caractéristiques cristallographiques de ces composés. Dans tous les cas, le métalloïde ( $Si$  ou  $Ge$ ) forme un tétraèdre autour du métal de transition avec des distances  $M'-X$  très courtes, de type covalent tandis que les atomes  $R$  et  $T$  forment des réseaux carrés avec des distances  $M-M$  et  $M'-M'$  voisines de 4 et 2,9 Å respectivement, de type métallique. Les distances  $M'-M'$  interplanaires sont plus grandes. Elles valent environ 5Å [3].



Pratiquement la distance  $X-X$  entre éléments métalloïde (ainsi que  $X-M'$ ) est égale à la somme des rayons ioniques de ces derniers.

On note également que La longueur de liaison de la structure  $ThCr_2Si_2$  est fortement corrélée au rapport  $c/a$  et au paramètre interne dont la valeur oscille autour de 0.375.

**Tableau.1.1 Principales caractéristiques cristallographiques des composés  $MM'_2Ge_2$**

| Symétrie du site de l'atome $M$ |         | Quelques distances interatomiques |         |        |
|---------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|--------|
| Structure type                  | Voisin  | $M-M$                             | $M'-M'$ | $M-M'$ |
| $ThCr_2Si_2$                    | Premier | 6                                 | 5.3     | 3      |
| $4/mmm$                         | Second  | 10                                |         | 8      |

## 2. Aspect magnétique des Composés ternaires à base de terre rare :

### 2.1 Présentation générale :

Durant les 30-40 dernières années, la recherche en magnétisme s'est particulièrement intéressée aux systèmes intermétalliques à base de terres rares ou d'actinides [5]. La catégorie qui nous intéresse est celle des alliages ternaires  $M-M'-X$ ; avec  $M$  un élément de terre rare,  $M'$  un élément de transition et  $X$  un élément  $p$  tel que le germanium, le silicium ou l'étain. La *figure 1.2* montre les éléments concernés sur le tableau périodique de Mendeleïev.

L'intérêt d'étudier les intermétalliques ternaires est de pouvoir disposer de trois sous-réseaux dans le même composé [4]:

- un sous-réseau aux nœuds duquel peuvent se trouver des ions magnétiques de terre rare, susceptibles de s'ordonner à longue distance. Les électrons  $f$  internes sont responsables du magnétisme et les électrons  $d$  et  $s$  délocalisés contribuent à la bande de conduction.
- un sous-réseau aux nœuds duquel se trouvent des éléments de transition ( $3d$ ,  $4d$  ou  $5d$ ). Les bandes de ces éléments sont largement en dessous du niveau de Fermi, à l'exception du manganèse qui est le seul métal de transition susceptible d'être porteur d'un moment magnétique dans ce type de composés.

- un sous réseau de non métaux comme par exemple le silicium ou le germanium (éléments *p*) pour stabiliser les deux autres.

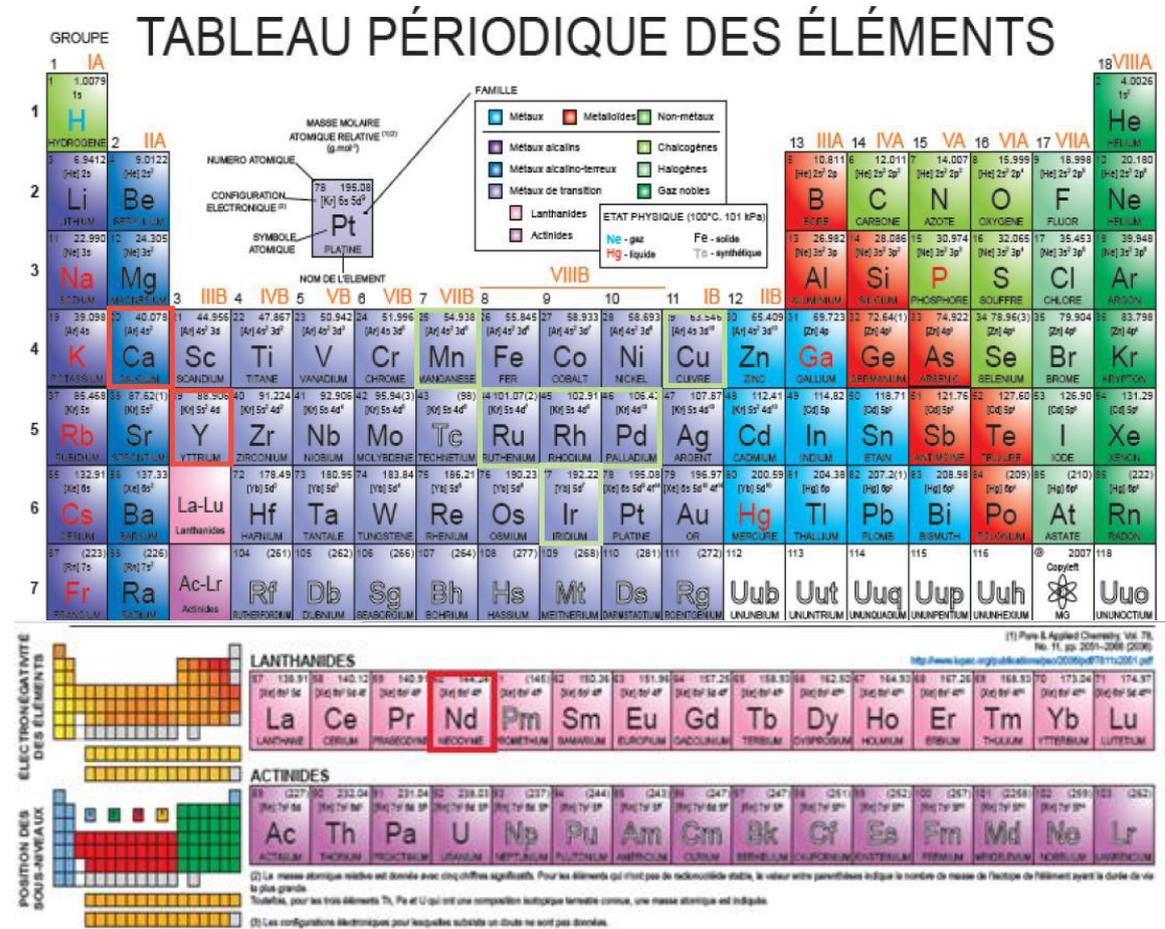


Figure 1.2 tableau périodique des éléments

L'avantage des composés ternaires est qu'ils donnent naissance à des propriétés physiques souvent très originales.

Les propriétés magnétiques des composés  $MM'_2X_2$  ont été largement étudiées par A. SZYTULA and J. LECIEJEWICZ dans "Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the  $RT_2X_2$  type" "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 12, Chapitre 83.

Néanmoins Cette analyse bibliographique très précieuse, doit être utilisée avec une certaine prudence car un certain nombre de données expérimentales se sont révélées incomplètes voire erronées [4].

Plusieurs caractéristiques essentielles se dégagent des données bibliographiques :

- a- Seul le manganèse porte un moment magnétique.
- b- Les températures de mise en ordre du sous-réseau de manganèse sont élevées (supérieures à la température ambiante).
- c- L'arrangement magnétique se caractérise par une succession de plans de *Mn* ferromagnétiques couplés ferro- ou antiferromagnétiquement le long de la direction d'empilement.
- d- L'anisotropie est toujours axiale avec des moments de l'ordre de  $1.5 \mu_B$  à  $2 \mu_B$  à la température ambiante.
- e- Le sous-réseau de *lanthanoïde* s'ordonne à plus basse température avec cependant quelques exceptions, telles que dans certains composés au cérium et au praséodyme.
- f- L'arrangement magnétique tridimensionnel est plus ou moins complexe avec des couplages *M-M* et *M-Mn* variant curieusement en fonction de *M*. Les directions d'anisotropie ainsi que les valeurs des moments varient avec les effets de champ cristallin. De plus, la compétition entre les différentes interactions *M-M* en fonction de la distance (interaction de type *RKKY*) entraîne l'apparition de structures incommensurables dans le cas des composés "122".
- g- On remarque cependant que dans toutes les structures magnétiques étudiées, le bloc *BaAl<sub>4</sub>* conserve le même type d'arrangement magnétique à métal de transition *T* constant. Ces blocs semblent donc être le siège de comportements électroniques identiques.

Les résultats de diffraction neutronique mettent en évidence dans la famille des isotopes de *ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>* une grande variété d'arrangements magnétiques des sous-réseaux de lanthanoïdes [5]:

- ferromagnétique colinéaire: F (composés du manganèse)
- quatre types d'antiferromagnétiques colinéaires: AFI, AFII, AFIII et AFIV, (composés du fer, cobalt, rhodium, iridium, cuivre, or)
- quatre types de structures magnétiques incommensurables et modulées en amplitude: LSWI, LSWII, LSWIII et LSWIV (composés du ruthénium, nickel, palladium, fer,

argent, osmium) montrant clairement que les arrangements magnétiques dépendent non seulement de R mais aussi de la nature du métal de transition.

Les notations F, AF et LSW se rapportent à la nomenclature proposée par A. Szytula et correspondent aux différentes structures magnétiques représentées sur la *figure 1.3* ;

Nous conserverons cette notation tout au long de la discussion.

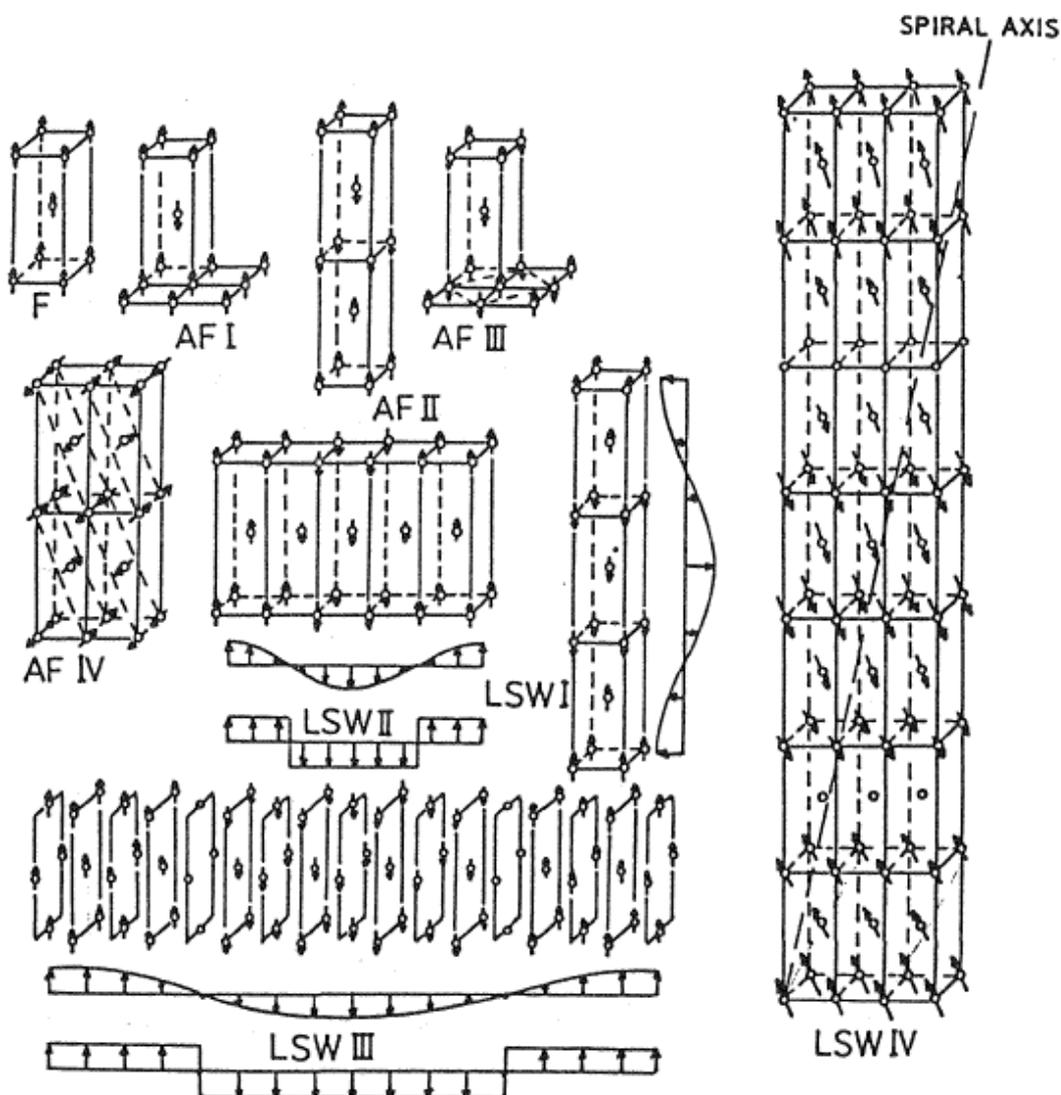


Figure 1.3 structure magnétiques des intermétalliques  $MM'2Ge2$

Nous allons maintenant revenir sur l'origine du magnétisme puis sur les interactions qui sont présentes dans ce type de composés afin de mieux comprendre l'intérêt de leur comportement.

## 2.2 Petit historique du magnétisme

C'est il y a plus de 2500 ans que Thalès de Milet décrit les étonnantes propriétés de la magnétite, une pierre qui doit son nom à la région grecque d'où elle était extraite, la Magnésie [17]. Elles marquèrent à tel point les esprits que le magnétisme désigne aujourd'hui non seulement une science mais encore la force de persuasion d'une personne ou des phénomènes parapsychologiques agissant à distance.

Ce n'est que beaucoup plus tard, vers le XI<sup>ème</sup> siècle de notre ère, que l'observation de l'orientation constante de petits éclats de ces pierres donna naissance aux premières boussoles dont l'importance pour la navigation est restée primordiale jusqu'à une époque récente [18].

L'étude scientifique du magnétisme commence avec les travaux de Pierre Le Pèlerin de Maricourt (Peter Peregrinus) qui dans "Epistola Petri Peregrini de Maricourt ad Sygerum de Foucaucourt, militem, de Magnete" en 1269 définit les pôles d'un aimant et décrit qualitativement les lois d'attraction et de répulsion entre pôles. Ces travaux seront complétés par ceux de William Gilbert qui identifie la Terre à un gigantesque aimant en 1600 [19]. Mais il faut attendre les sept mémoires de Charles Augustin de Coulomb (1785- 1791) pour avoir une première approche quantitative du phénomène.

Il découvre la décroissance en  $\frac{1}{r^2}$  de la force, introduit la notion de moment magnétique et prouve qu'il n'existe pas de masse magnétique libre [19]. Juste après la découverte par Hans C. Oersted du fait qu'un courant électrique produit un champ magnétique, André Marie Ampère suppose en 1820 que le magnétisme des aimants provient d'un courant circulaire qui parcourt chaque atome. Michael Faraday en 1845 étend le magnétisme à tous les corps et non plus aux seuls aimants en définissant le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme et observe l'influence du magnétisme sur les phénomènes optiques. La théorie des champs électromagnétiques de James Clerk Maxwell (1881) unifie l'électrostatique et la théorie des champs magnétiques amorcée par Denis Poisson au début du XIX<sup>e</sup> siècle [19].

A la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, Pierre Curie distingue clairement les comportements diamagnétique et paramagnétique. D'autre part, il établit la célèbre loi qui porte son nom décrivant l'évolution avec la température du ferromagnétisme et du paramagnétisme ainsi que la transition d'un comportement à l'autre. Par une approche

atomique, Paul Langevin expliquera en 1905 le diamagnétisme et le paramagnétisme, leur description quantique définitive arrivera en 1932 avec les travaux de John Hasbrouck Van Vleck. La forme classique du ferromagnétisme revient à Pierre Weiss (1906), Werner Heisenberg lui donne sa description quantique en 1928 et montre que les forces électrostatiques, associées au principe d'exclusion de Wolfgang Pauli, donnent leurs propriétés magnétiques aux atomes et molécules. Niels Bohr donne son nom à l'unité naturelle du magnétisme (le magnéton de Bohr) en 1913 qui sera identifié en 1925 au moment magnétique intrinsèque (spin) de l'électron par Samuel Abraham Goudsmit et George Eugene Uhlenbeck [20] et calculé par Paul Adrien Marie Dirac en 1928. Félix Bloch décrit en 1930 les domaines du même nom et Louis Néel établit et explique quantiquement les notions d'antiferromagnétisme (1932) et de ferrimagnétisme (1947). Jusqu'à maintenant, l'étude des phénomènes magnétiques n'a pas faibli et connaît même un regain d'intérêt depuis la découverte des propriétés supraconductrices d'oxydes de cuivre liées à des couplages magnétiques entre électrons célibataires [19].

### 2.3 Magnétisme dans les solides :

Dans la nature nous sommes face à deux grandes familles d'atomes magnétiques : la première correspondant aux éléments de transition présentant une sous-couche  $3d$  ouverte et la seconde correspondant aux terres rares et actinides présentant une sous-couche  $f$  non remplie [17]. Ces éléments comportent une couche électronique  $3d$ ,  $4f$  ou  $5f$  incomplète et portent un moment magnétique lorsqu'ils sont isolés, cependant, seuls quelques uns conservent un moment lorsqu'ils contribuent dans la formation d'un édifice atomique. Par contre, des éléments non magnétiques à l'état d'atome isolé se révèlent magnétiques quand ils appartiennent à un système : c'est le cas des autres éléments de transition  $4d$  et  $5d$ .

Dans le modèle planétaire (classique) de l'atome, les électrons subissent deux mouvements : une révolution autour du noyau auquel on attribue le moment orbital «  $l$  » et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin «  $s$  ». Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux ( $\vec{L}$ ) ou de spins ( $\vec{S}$ ) non nuls.

Dans le contexte de la mécanique quantique plusieurs caractères et différents comportements sont décrits comme suit [22] :

- Les corrélations intra-atomiques entre les électrons lèvent partiellement la dégénérescence de chaque configuration et conduisent à des niveaux d'énergie appelés termes et caractérisés par les nombres quantiques L et S. Chaque terme est ainsi  $(2L+1)(2S+1)$  fois dégénéré.
- le moment magnétique totale est donnée par  $\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = \mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S}$  où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.
- Les moments de spins S interagissent entre eux via l'hamiltonien d'Heisenberg :  $H_{ech} = -2J_{ij} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  où  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange entre les spins  $S_i$  et  $S_j$ .
- L'ensemble des interactions tend à donner aux moments de spins des directions fixes les unes par rapport aux autres et à créer ainsi un ordre magnétique à longue distance.
- En plus des interactions d'échange, l'électron au cours de son mouvement subit une interaction dite spin-orbite et qui agit entre les moments de spins  $\vec{S}$  individuels et les moments orbitaux L via la relation :  $H_{so} = -\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$  où le paramètre  $\lambda$  est négatif dans le cas d'une couche moins qu'à moitié remplie et positif dans le cas contraire.
- Chaque niveau d'énergie, appelé "multiplet", est caractérisé par le nouveau nombre quantique J qui caractérise le moment cinétique total  $\vec{j}$  tel que :  $\vec{j} = \vec{L} + \vec{S}$ . A l'intérieur d'un multiplet, il existe  $(2J + 1)$  états. La mécanique quantique montre qu'à l'intérieur de chaque multiplet, le moment magnétique total  $\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s$  peut être considéré comme colinéaire au moment cinétique total J (L+ S) et liés par la formule :  $m = g_J \mu_B J$  ; où  $g_J$  est le facteur de Landé. Pour une configuration donnée, le nombre quantique J et par suite le facteur  $g_J$  est déterminé à partir des règles de Hund.

Passant maintenant à l'évaluation des caractéristiques magnétiques dans un environnement multi atomique ; Pour décrire le comportement d'un élément magnétique dans les édifices cristallin ont ait face à deux modèle majeur :

#### a. modèle des électrons localisés

Dans le cas des éléments (4f et 5f) et dans certains cas particuliers, dans les éléments de transition du groupe du fer (3d), les couches électroniques internes sont protégées par les couches externes et restent incomplètes lorsque l'atome est incorporé dans un

édifice cristallin : elles sont donc porteuses d'un moment magnétique permanent. Cela revient à dire que les électrons restent localisés autour de leur noyau d'origine et se trouvent dans un état électronique assez proche de celui de l'atome ou de l'ion libre.

#### **b. modèle des électrons itinérants**

Ce modèle est largement répondu dans la situation où les électrons responsables du magnétisme sont des électrons de conduction totalement délocalisés. C'est le cas pour les métaux et alliages des éléments de transition  $3d$  (la couche  $3d$  constitue la couche externe) où le moment magnétique est rarement le même que celui de l'atome isolé car les électrons de conduction se déplacent dans tout le matériau.

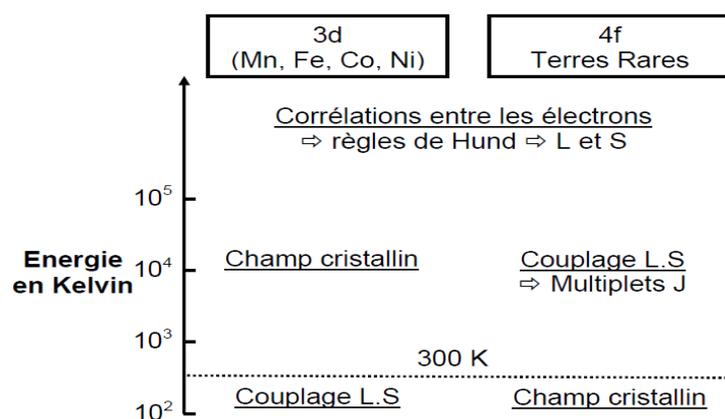
Par conséquent; on note que la théorie des bandes rend bien compte des nombreux faits expérimentaux lorsque les électrons responsables du magnétisme sont des électrons itinérants [23].

### **2.3 Effet du champ cristallin :**

Dans un solide, les orbitales des électrons localisés d'un atome magnétique sont plus ou moins perturbées par le champ électrique créé par les charges de l'environnement local. La conséquence de ce champ, appelé champ cristallin, est que les électrons responsables du magnétisme ne peuvent plus occuper indifféremment n'importe quelles orbitales  $3d$  ( $4f$ ) comme dans le cas de l'ion libre. Cette interaction électrostatique peut avoir un effet sur l'aimantation résultante d'un matériau magnétique. Celle-ci peut s'orienter préférentiellement selon certaines directions cristallographiques, c'est ce qu'on appelle l'anisotropie magnétocristalline. Le champ cristallin favorise certaines directions des moments magnétiques mais joue aussi sur l'amplitude même du moment magnétique.

L'importance du champ cristallin par rapport aux autres interactions est différente selon que l'on s'intéresse à des éléments  $3d$  ou  $4f$ . Le schéma démontre dans les deux cas les ordres de grandeur des énergies agissant sur ces deux types d'éléments magnétiques [22].





**Figure 1.4** Ordre de grandeur des différentes interactions agissant sur les atomes  $3d$  et  $4f$  dans les édifices cristallins.

A partir de la *figure 1.4* Nous pouvons remarquer que l'interaction due au champ cristallin est beaucoup plus faible pour les éléments  $4f$  que pour les éléments  $3d$ . Ceci vient du fait que la couche  $4f$  est beaucoup plus écrantée par les couches externes.

En outre, dans le cas des éléments  $3d$ , le couplage spin-orbite est une perturbation devant le champ cristallin tandis que dans le cas des éléments  $f$ , le champ cristallin est une perturbation agissant sur chaque multiplet  $J$  dont la dégénérescence est alors levée.

Pour les ions  $3d$ , on note également que  $J$  n'est pas le bon nombre quantique pour décrire le comportement magnétique, les propriétés magnétique sont quasiment gouverné par le moment de spin, tout se passe comme si le moment magnétique orbital était nul.

## 2.4 Métaux de transition et leurs alliages

Dans le cas de certains métaux de transition et de leurs alliages, le modèle des électrons itinérants est une approximation raisonnable. Ainsi, dans la série des éléments de transition, la relative délocalisation de l'électron  $s$  et  $d$  conduit à la formation de bandes qui sont responsables de leurs propriétés électroniques et magnétiques [21].

## 2.5 Composés de terre rare et leurs alliages

A l'opposé pour les éléments de terre rare, les électrons  $4f$  très localisés sont responsables du comportement magnétique mais ont peu d'influence sur les autres propriétés physiques et chimiques (structure cristalline, rayons atomiques, chaleur

spécifique...) gouvernées quant à elles par les électrons externes  $5d$  et  $6s$  qui constituent les électrons de conduction. Nous observons alors des moments magnétiques localisés dans un environnement métallique.

Nous avons évoqué les cas séparés des éléments  $3d$  et des éléments  $4f$ . Le cas des composés contenant ces deux éléments est développé maintenant.

## 2.6 Composés à base de terres rares et de métaux de transition

Pour les composés ternaires à base de terre rare  $R$ , d'élément de transition  $T$  et d'élément  $X$  comme le germanium, les interactions magnétiques observables sont à priori de trois types : des interactions directes  $T-T$ , des interactions directes  $R-T$  et des interactions indirectes  $R-R$ .

Dans la majorité des cas, les couches  $nd$  de l'élément de transition sont totalement remplies par l'apport des électrons libérés par la terre rare (électrons externes  $5d$  et  $6s$ ) et ainsi l'élément de transition ne contribue pas au magnétisme du composé ternaire. Cette absence de moment magnétique a été observée par diffraction neutronique et a été confirmée par des calculs de structure de bande. Nous nous retrouvons alors dans le cas de moments magnétiques localisés dans un environnement métallique et les interactions  $R-R$  sont les seules à être prise en compte.

Deux types d'exception à cette règle peuvent intervenir :

- (i) quand le métal de transition est du manganèse (élément qui est souvent magnétique dans ces intermétalliques ternaires)
- (ii) dans certaines compositions chimiques qui permettent un remplissage incomplet des couches  $3d$ , comme c'est le cas dans l'aimant permanent  $Nd_2Fe_{14}B$ .

Dans les composés ternaires à base de terre rare, les interactions magnétiques entre les spins  $4f$  s'effectuent grâce à un mécanisme d'échange indirect. L'hamiltonien d'échange entre les spins des ions magnétiques  $4f$  peut être calculé par la théorie de Rudermann-Kittel-Kasuya-Yosida [Rudermann 1954, Yosida 1957, Sakurai 1973] :

$$H_{RKKY} = J_{RKKY} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j ;$$

avec  $J_{RKKY}$  le paramètre d'échange entre deux ions paramagnétiques de terres rares distants de  $R_{ij}$  tel que :

$$J_{RKKY} = -9\pi \frac{J_{cf}^2}{E_F} n^2 F(2K_F R_{ij})$$

Ou  $J_{cf}$  est le paramètre d'échange intraatomique de la terre rare qui traduit le mélange (le terme hybridation est aussi employé) des états  $f$  avec les électrons de la bande de conduction :

$$J_{cf} = \frac{V_{cf}}{E_F - E_f}$$

Ce paramètre d'interaction  $J_{cf}$  dépend de l'élément de matrice  $V_{cf}$  correspondant au recouvrement entre les fonctions d'onde des orbitales  $4f$  et celles des électrons de conduction. Il dépend aussi de la position relative des niveaux  $4f$  par rapport au niveau de Fermi ( $E_F$  est l'énergie du niveau de Fermi).  $n$  est le nombre d'électrons de conduction par site magnétique et  $k_F$  le vecteur d'onde électronique au niveau de Fermi.  $F(2K_F R_{ij})$  est une fonction oscillante et décroissante de la distance  $R_{ij}$  définie par :

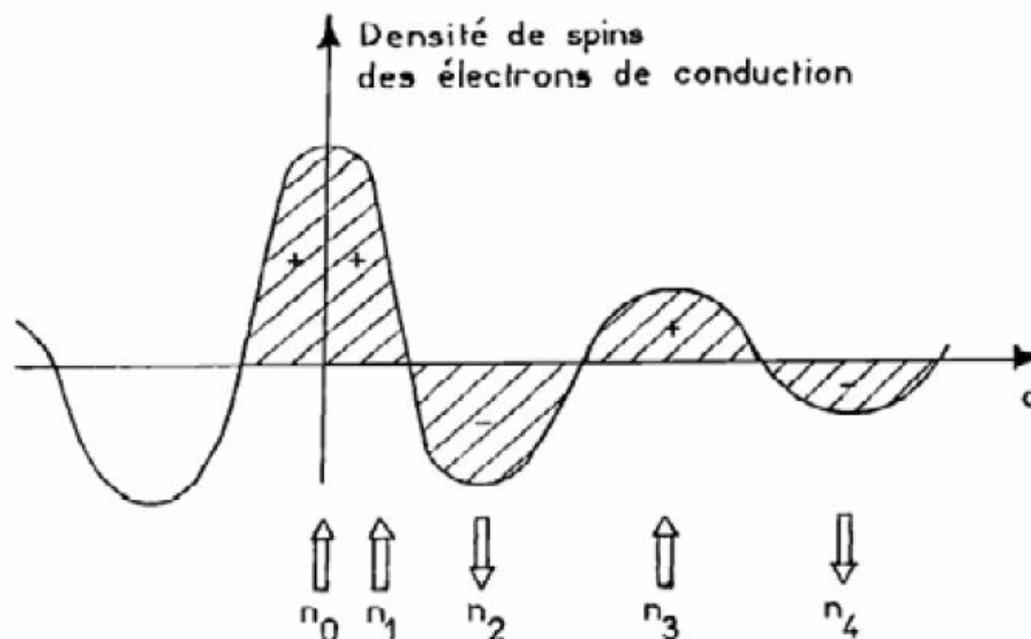
$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} \text{ avec } x = 2K_F R_{ij}$$

Ces interactions magnétiques de type *RKKY* (du nom de leurs auteurs : Rudermann, Kittel, Kasuya et Yoshida) conduisent le système à avoir un ordre magnétique à longue distance en dessous d'une certaine température :

$$T_{RKKY} = J_{cf}^2 N(E_F)$$

avec  $N(E_F)$  la densité d'état au niveau de Fermi. Ce couplage magnétique  $S_i S_j$ , fonction de l'éloignement de l'ion magnétique, consiste en une polarisation alternée en signe des électrons de conduction (*figure 1.5*). Ce couplage peut être de type ferromagnétique ou antiferromagnétique suivant cette distance et est caractérisé par une énergie  $E_{RKKY}$  :

$$E_{RKKY} = k_B \cdot T_{RKKY} [24].$$



**Figure 1.5** Représentation schématique de l'interaction *RKKY* isotrope : (a) + et – représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement  $d$  de l'ion magnétique situé en  $n_0$  ; (b)  $\uparrow$  représente la direction des moments magnétiques des divers ions situés aux sites  $n_0, n_1, n_2 \dots$  distants de  $d$  par rapport à  $n_0$ .

## 2.7 Terre rare anormale

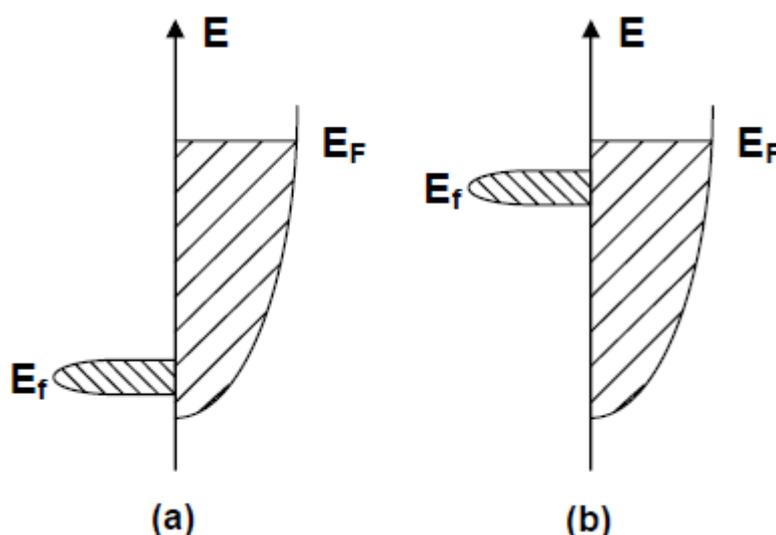
Dans la famille des terres rares (15 éléments, de  $La : Z=57$  à  $Lu : Z=71$ ), qui correspondent au remplissage de la couche électronique  $4f$  de 0 à 14, le cérium apparaît comme un cas atypique. La configuration électronique normale des terres rares est  $4f^n 5d^1 6s^2$ .

Les électrons  $5d$  et  $6s$  sont délocalisés et participent à la bande de conduction. Les orbitales  $4f$  ont une faible extension radiale, et sont généralement considérées comme localisées au cœur de l'atome. Cependant, les électrons  $4f$  restent plus ou moins localisés et ceci est un critère pour distinguer deux groupes :

- Les terres rares dites normales ont un moment magnétique équivalent à celui d'un ion trivalent.
- Les terres rares anormales ont une valence qui est différente de +3 et qui peut varier avec la pression ou la température. Le cérium, l'euporium et l'ytterbium métalliques appartiennent à ce groupe. De nombreux intermétalliques à base de cérium, d'euporium, d'ytterbium mais aussi de samarium, de thulium ou de praséodyme font parti de ce groupe.

## 2.8 Notion de valence intermédiaire

Dans les terres rares normales, le niveau  $4f$  est loin du niveau de Fermi; au contraire, le niveau  $4f$  est très proche du niveau de Fermi dans les systèmes de terre rare anormale et il s'en rapproche sous l'application d'une pression (pression physique ou influence chimique) [25]. La position de ces niveaux fondamentaux est prévue par la théorie de Hund des termes spectraux. Pour le cas des terres rares anormales, il est d'usage de parler de phénomène de valence intermédiaire ou encore de fluctuations thermiques de la valence, car ce phénomène implique des fluctuations thermiques déstabilisantes des moments localisés  $4f$ .



**Figure 1.6** Représentation schématisée des diagrammes énergétiques pour les composés intermétalliques contenant une terre rare normale ou anormale;  $E_F$  représente le niveau de Fermi du système et  $E_f$  le niveau  $4f$  : (a) Comportement magnétique d'électrons  $f$  localisés et (b) Comportement magnétique d'électrons  $f$  moins localisés - Systèmes de valence intermédiaire.

## 2.9 Notion de valence mixte

Une alternative à la notion de valence intermédiaire est le modèle de valence mixte schématisé par le diagramme énergétique de la figure 1.7. Dans ce modèle, la terre rare est dans un état où il y a un mélange de deux configurations  $f$  sur des sites cristallographiques différents, c'est le cas de composés à base d'euprium ( $Eu^{2+} [4f^7]$  et  $Eu^{3+} [4f^6]$ ) ou de samarium ( $Sm^{2+} [4f^6]$  et  $Sm^{3+} [4f^5]$ ) mais aussi de cérium quand

dans un site cristallographique, il y a du cérium trivalent et dans un autre site du cérium de valence intermédiaire.

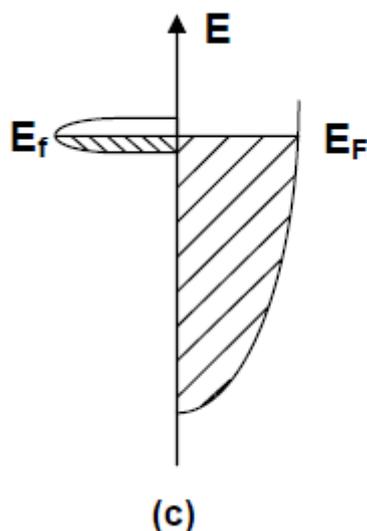


Figure I-7 Représentation schématique du diagramme énergétique pour des systèmes de valence mixte. Les énergies  $E_F$  et  $E_f$  sont très proches.

## 2.10 Interactions de type Kondo et comportement de valence intermédiaire

Pour les composés à base de cérium, le niveau 4f est donc très proche du niveau de Fermi. Cet effet de proximité s'appelle l'effet Kondo [Kondo 1964] et ces composés sont appelés des réseaux Kondo. Dans son travail original [26], Kondo décrit l'effet d'une impureté magnétique isolée de spin 1/2 dans un métal. Cet effet peut être décrit par un hamiltonien de type :  $H_{KONDO} = J_{cf} \vec{S}_f \cdot \vec{S}_d$  où  $J_{cf}$  est le paramètre d'échange,  $S_f$  le spin de l'atome de terre rare et  $S_d$  le spin de l'électron de conduction. L'hybridation entre la fonction d'onde de l'impureté (localisée) et celle de la bande des électrons de conduction via une interaction d'échange effective  $J_{cf} < 0$ , conduit à une augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi  $N(E_F)$  à basse température. Cette augmentation, interprétée en terme de résonance dit "d'Abrikosov-Suhl" [Gruner 1972], s'établit en dessous d'une température dite de Kondo [27]

$$T_K \propto \exp\left(-\frac{1}{N(E_F J_{cf})}\right)$$

Le moment magnétique de l'impureté est alors écranté par les électrons de conduction jusqu'à formation d'un singulet magnétique (le couplage doit être antiferromagnétique d'où le signe de  $J_{cf}$ ). L'incidence la plus connue de cet effet est le comportement de la résistivité électrique au dessus de  $T_K$  en  $\ln \frac{T_K}{T}$ . A plus basse température, ce modèle à une impureté conduit cependant à une saturation de la résistivité en désaccord avec la résurgence d'un comportement métallique le plus souvent observé.

En présence non plus d'une impureté magnétique isolée mais d'un réseau d'ions  $4f$  ou  $5f$  (réseau Kondo), les électrons de conduction subissent à basse température l'influence de plus d'un ion à la fois. Le traitement perturbatif du modèle à une impureté ne suffit plus pour rendre compte de la physique. Il est alors évoqué l'apparition d'un état cohérent en dessous d'une température dite de cohérence  $T_{coh}$ . Cet état se caractérise par un comportement de liquide de Fermi ( $FL$ ) formé de ces fameuses quasi-particules lourdes.

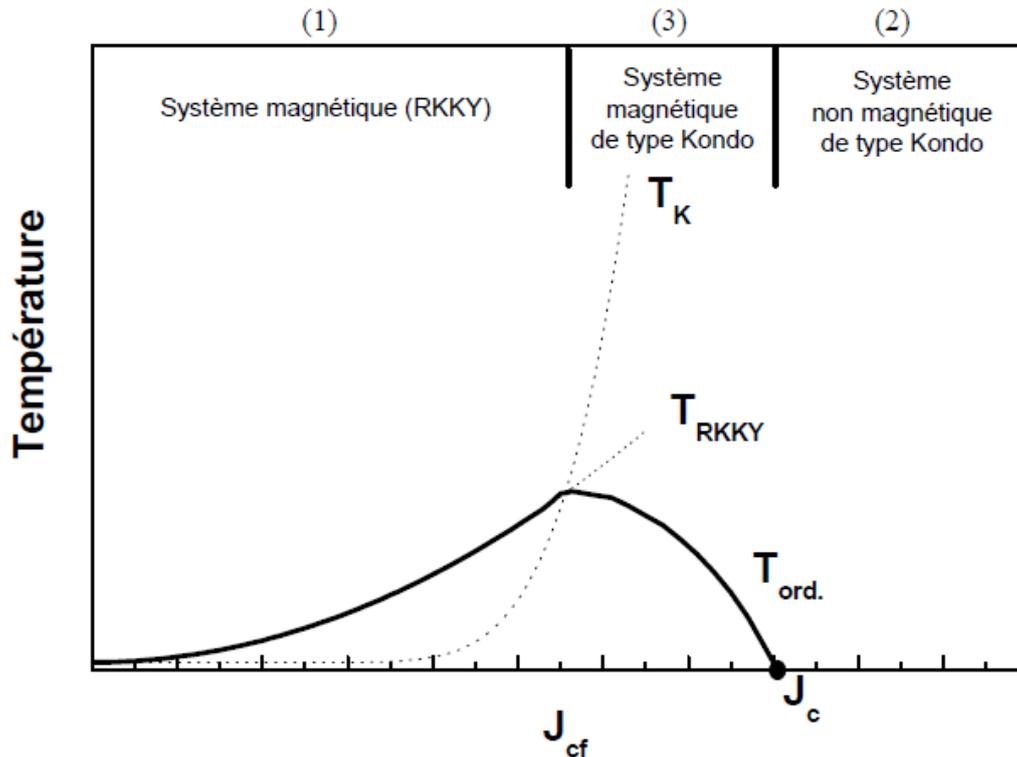
Dans ces composés, le cérium peut avoir un état de valence égale à 3 ou proche de 3 mais légèrement supérieure, la valence est alors intermédiaire (cas d'une très forte hybridation entre les électrons  $f$  et les électrons de conduction). A noter qu'il n'a pas été trouvé de valence égale à 4 pour le cérium dans des composés intermétalliques.

## 2.11 Compétition entre interactions de type $RKKY$ et de type Kondo

Nous avons vu que la même interaction d'échange  $J_{cf}$  gouverne deux effets antagonistes : l'un stabilise un ordre magnétique à longue distance (interaction magnétique  $RKKY$  intersite), l'autre le défavorise par écrantage des moments magnétiques (interaction Kondo intrasite).

Quand les énergies associées à chacune de ces interactions sont du même ordre de grandeur, une compétition entre celles-ci peut s'établir.

Cette compétition a été décrite par Doniach à l'aide d'un diagramme de phase magnétique représenté *figure 1.8*. Celui-ci montre l'évolution des températures  $T_K$ ,  $T_{RKKY}$  et d'ordre Tord en fonction de la valeur du paramètre d'échange  $J_{cf}$



**Figure 1.8** Diagramme de phase magnétique de Doniach : variation en fonction de la valeur du paramètre d'échange  $J_{cf}$  des températures  $T_K$ ,  $T_{RKKY}$  caractéristiques respectivement des interactions de type RKKY et Kondo et de la température d'ordre  $T_{ord}$  résultante du système.

Trois domaines ont été mis en évidence ( $J_c$  correspondant à une valeur critique) :

(1) Pour de faibles valeurs de  $J_{cf}$ ,  $E_K \ll E_{RKKY}$ , les interactions d'échange RKKY sont largement prépondérantes et le système est dans un état purement magnétique.

(2) Pour de fortes valeurs de  $J_{cf}$  ( $> J_c$ ),  $E_K \gg E_{RKKY}$ , le système est dans un état non magnétique de type Kondo.

(3) Pour des valeurs intermédiaires de  $J_{cf}$  (mais  $< J_c$ ),  $E_K \approx E_{RKKY}$ , il y a une forte compétition entre interactions de type Kondo et RKKY. Le système est dans un état magnétique Kondo, cela signifie que l'état fondamental du cérium est magnétique, mais à basse température une compensation partielle de son moment est observée. La température d'ordre observée dans ce domaine est plus faible que celle prévue par le mécanisme d'échange RKKY.

Les systèmes de type Kondo sont parfois appelés matériaux à électrons lourds ("Fermions Lourds") et nous allons voir pourquoi.



### 2.12 Les "Fermions Lourds"

La chaleur spécifique, qui donne des informations sur les densités d'états des métaux, peut s'exprimer par

$$C_p = C_E + C_L + C_M = \gamma T + \beta T^3 + C_M$$

Le premier terme  $C_E$  est la chaleur spécifique électronique et  $\gamma$ , le facteur électronique de Sommerfeld est donné par

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} K_B^2 N(E_F)$$

, avec  $N(E_F)$  la densité d'états au niveau de Fermi pour une direction de spin et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Le second terme  $C_L$  est la chaleur spécifique de réseau due aux phonons (contribution du réseau) et le troisième terme  $C_M$ , qui existe pour les systèmes magnétiques seulement, correspond à la contribution magnétique à la chaleur spécifique.

La dénomination "Fermions Lourds" est donnée à des composés dont le comportement à basse température peut être décrit dans le formalisme de la théorie de Fermi par des quasi particules (les électrons de conduction au niveau de Fermi) de masse effective bien supérieure à celle de l'électron libre, indiquant qu'il y a de fortes corrélations électroniques (les électrons sont délocalisés mais fortement corrélés). La chaleur spécifique de ces composés présente donc à basse température une large contribution électronique dont la valeur de  $\gamma$  peut être 100 à 1000 fois plus élevée que pour des métaux ordinaires ( $\gamma < 5 \text{ mJmole}^{-1}\text{K}^{-2}$ ). La masse effective de ces quasi-particules est définie comme suit :

$$m^* = \frac{3\gamma\hbar^2}{k_F k_B^2} \text{ avec } k_F = \left(\frac{3\pi^2 Z}{\Omega}\right)^{1/3}$$

où  $\Omega$  est le volume de maille et  $Z$  le nombre d'électrons de conduction par unité de volume.

Ces composés sont en général des intermétalliques contenant une forte quantité d'ions de terre rare (Ce, Yb) ou d'actinide (U, Np), présentant dans les deux cas une couche f

incomplète associée à un moment magnétique plus ou moins localisé. La connaissance du terme  $\gamma$  permet d'avoir des informations sur l'état de localisation des électrons  $f$ . Ainsi les électrons lourds peuvent être considérés comme résultant de l'hybridation entre les orbitales localisées  $4f$  ou  $5f$  et les états des électrons de la bande de conduction ( $d$  ou  $s$ ), près du niveau de Fermi. La proximité de ces niveaux  $f$  et de la bande de conduction est à l'origine de l'effet Kondo. Ainsi, en présence d'un réseau d'ions  $4f$  ou  $5f$  (réseau Kondo), les électrons de conduction subissent à basse température l'influence de plus d'un ion à la fois. Le traitement perturbatif du modèle à une impureté ne suffit plus pour rendre compte de la physique. Il est alors évoqué l'apparition d'un état cohérent en dessous d'une température dite de cohérence  $T_{coh}$ . Cet état se caractérise par un comportement de liquide de Fermi ( $FL$ ) formé de ces fameuses quasi-particules lourdes. Dans un tel régime, la chaleur spécifique

$$\gamma = \frac{C}{T} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F)$$

et la susceptibilité magnétique

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{2} N(E_F)$$

sont directement proportionnelles à la densité d'états des quasi-particules (de masse  $m^*$ ) au niveau de Fermi, où  $k_F$  est le vecteur d'onde au niveau de Fermi. Le fait que  $N(E_F)$  soit proportionnelle à  $m^*$  conduit à des valeurs de  $\gamma$  et  $\chi$  anormalement élevées. La durée de vie des états excités des quasi-particules varie en  $1/\mathcal{E}^2$

$$N(E_F) = \frac{m^* k_F}{\hbar^2 \pi^2}$$

où  $\mathcal{E}$  est l'écart en énergie à la surface de Fermi. Cet écart étant proportionnel à la température, les collisions inélastiques entre électrons lourds conduisent à une dépendance quadratique de la résistivité électrique en fonction de la température :

$$\rho(T) \propto \rho_0 + AT^2$$

, où  $\rho$  est la résistivité résiduelle due aux collisions des électrons sur les impuretés. Cette dépendance en  $T^2$  de la résistivité  $\rho$  (T) à basse température est un critère généralement utilisé pour identifier un comportement de liquide de Fermi. On décrit très souvent les deux coefficients  $\rho$  et  $A$  par des lois d'échelles mettant en jeu la température de cohérence  $T_{coh}$  :

$$A \propto \frac{1}{T_{coh}^2} \text{ ainsi que } \gamma \propto \frac{1}{T_{coh}} .$$

**Bibliographie :**

- [1] N. P. Kolmakova and A. A. Sidorenko, low temperature physics; volume 28, 8–9; 2002
- [2] Vincent KLOSEK Contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques de composés équiatomiques RTX (T =Ti, V, Cr, Mn, Fe; X =Si, Ge) et des quaternaires RTiGeC<sub>x</sub> et RCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>C, où R est un alcalino-terreux, l'yttrium, le lanthane ou un lanthanoïde, thèse de doctorat, université Nancy I, 2002.
- [3] Richard WELTER, propriétés structurales et magnétiques de siliciures et germaniures ternaires RTX et RT<sub>2</sub>X<sub>2</sub> : R::: Ca, Ba, Sc, Y, La et lanthanoïdes; T ::: Mn et métaux des groupes 8 à 10, thèse de doctorat, université Nancy I, 1994.
- [4] Khalid HALICH, Contribution à la synthèse et à l'étude des propriétés magnétiques de phases intermétalliques RTX et RT<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (R = Ca, La et lanthanoïdes, T = métaux de transition, X = métalloïdes) de symétrie quadratique, thèse de doctorat, université Louis Pasteur de Strasbourg, 2004.
- [5] Karl A. Gschneidner, Jr. and LeRoy Eyring Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 12, Elsevier, 1989
- [6] R.WELTER, G.VENTURINI and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 202 (1994) 55
- [7] B.MALAMAN, G.VENTURINI, R.WELTER and E. RESSOUCHE. Journal of Alloys and Compounds, 210 (1994) 209-212
- [8] G.VENTURINI, R.WELTER, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 210 (1994) 213
- [9] R.WELTER, G.VENTURINI, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 210 (1994), 273
- [10] R.WELTER, G.VENTURINI, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 210 (1994) 279

- [11] R.WELTER, G.VENTURINI, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 218 (1995) 204
- [12] G.VENTURINI, R.WELTER, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 223 (1995) 101
- [13] G.VENTURINI, R.WELTER, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 224 (1995) 262
- [14] G.VENTURINI, R. WELTER, E. RESSOUCHE and B. MALAMAN. Journal of magnetism and magnetic materials, 150 (1995), 197
- [15] R.WELTER, G.VENTURINI, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Journal of Alloys and Compounds, 228 (1995), 59
- [16] R.WELTER, G.VENTURINI, E.RESSOUCHE and B.MALAMAN. Solid State Communication 97, 6 (1996) 503
- [17] K. H. J. Buschow et F. R. de Boer, Physics of magnetism and magnetic materials, kluwer academic publishers, new York, 2004.
- [18] Bertrand Gille ; Histoire des techniques, Gallimard, coll. La Pléiade, 1978
- [19] Nicolas Suaud, Calculs ab initio des intégrales de saut et d'échange dans des composés de métaux de transition, l'université Paul Sabatier, 2000.
- [20] G. E. Goudsmit et S. A. Uhlenbeck, Naturwissenschaften **13**, (1925) 953.
- [21] Laurence DURIVAULT, Influence de la composition chimique sur le comportement physique des germaniures ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge. Détermination des structures magnétiques, l'université bordeaux 1, 2002.
- [22] Laurent Patrick Levy, magnétisme et supraconductivité, savoir actuel, CNRS éditions, 1997.
- [23] E. du Trémolet de Lacheisserie, Magnétisme, Tome I : Fondements, Collection : Matière Condensée – Grenoble Sciences, EDP Sciences 2000 (2ème édition).
- [24] M. H. Rudermann, C. Kittel, Phys. Rev., 96 (1954) 99.
- [25] B. Coqblin, "Magnetism of Metals and Alloys", édité par M. Cyrot, North Holland Publishing Company, (1982), Chap. 3, 295.
- [26] J. Kondo, Progress of Theoretical Physics, 32 (1964) 37.
- [27] Gruner and Zawadowski, Solid State Commun, 11 (1972) 663.

## CHAPITRE 2

### Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

**Théorie de la Fonctionnelle de la Densité:****1- Equation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal :**

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Où :  $E$  est l'énergie totale du système

$\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$  son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = T_n + T_e + T_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (2.2)$$

$T_n$  : l'énergie cinétique des noyaux

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons

$T_{n-n}$  : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

$V_{n-e}$  : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

$V_{e-e}$  : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

La solution de l'équation (2.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps, qu'il n'est pas possible de le faire directement. Afin de trouver des états propres acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [1].

## 2- Approximation de Born-Oppenheimer :

Selon, Born et Oppenheimer, le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (2.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (2.3)$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom d'adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à manipuler.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (2.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est **la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)**. Son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [2]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  au lieu de sa fonction d'onde.

## 3- Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

- Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  :



$$E = E[\rho(r)] \quad (2.4)$$

• Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.5)$$

$\rho_0$  : densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (2.6)$$

Où :

$$F[\rho(r)] = \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V} \right| \psi \right\rangle \quad (2.7)$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

#### 4- Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [3] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.8)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets

de l'échange et de la corrélation, et  $V_{\text{ext}}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i=1, \dots, N \quad (2.9)$$

le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.10)$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.11)$$

Les équations de type (2.9) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  est obtenu pour lequel l'équation (2.8) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé préalablement).

### 5- La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la

fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

- L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

- L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion interélectronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de coeur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "*self-interaction*", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, 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.

**6.a- L'approximation de la densité locale (LDA) :**

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(\mathbf{r})$ ; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange- corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (2.12)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (2.13)$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \varepsilon_x(\mathbf{r}) + \varepsilon_c(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

$\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [4], Ceperly et Alder [5], Perdew et Zunger [6], Kohn et Sham [3], Hedin et Lundqvist [7] et Perdew et Wang [8].

**6.b- L'approximation du gradient généralisé (GGA) :**

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans

laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3 r \quad (2.15)$$

$f[\rho(r), \nabla \rho(r)]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [9], et Perdew et al. (1996) [10]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [11] et Perdew [12].

### 7- Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (2.16)$$

Où les  $\phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure 1.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (2.17)$$

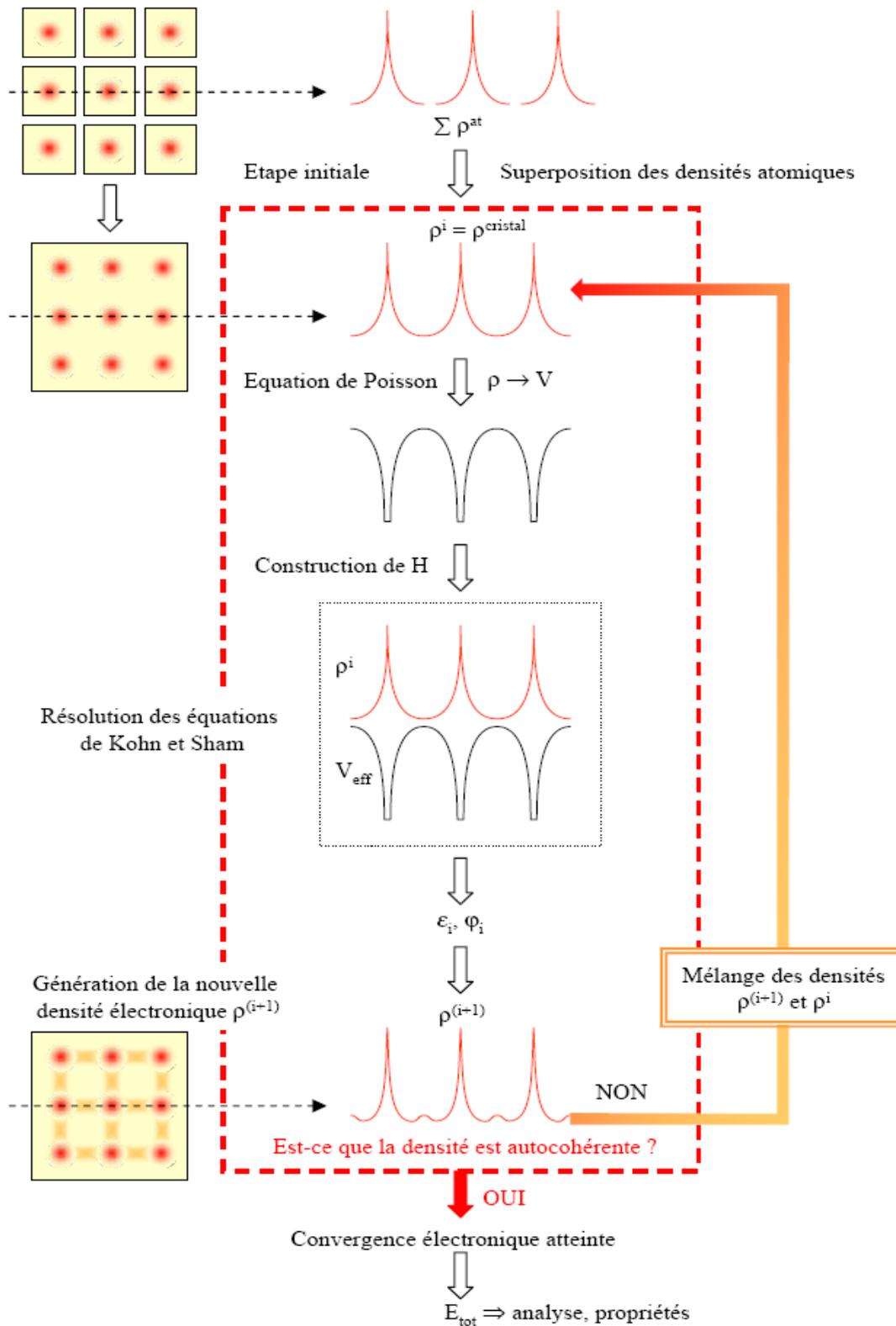
Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{\text{out}}$  est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.11).

Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges  $\rho_{\text{in}}$  et  $\rho_{\text{out}}$  de la manière suivante :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{\text{in}}^i + \alpha\rho_{\text{out}}^i \quad (2.18)$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**Figure 2.1** : Cycle autocohérent lors d'une minimisation de l'énergie électronique.

**Bibliographie :**

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **87**, 457 (1927).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [3] W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [4] E. Wigner, , *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [5] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [7] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [8] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [9] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [12] J. P. Perdew in ‘*Electronic Structure of Solids*’, Academie Verlag, Berlin, 11(1991).



## CHAPITRE 3

Méthodes des Ondes  
Planes Augmentées et  
Linéarisées

## Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

### 1- Introduction:

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de *premier principe*, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1,2], utilisable, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2], [3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5], [6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

## 2- La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées :

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [4], [8], [9]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

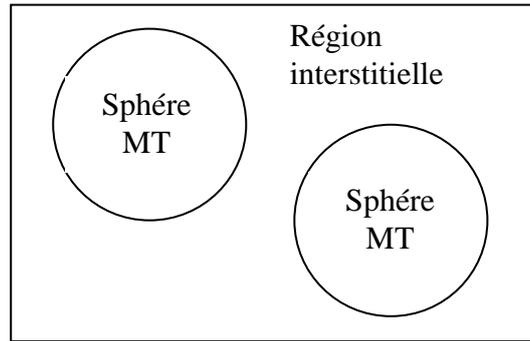
### 2.1-La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [7]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

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

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

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon  $R_\alpha$  et entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée (solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère *MT* et ondes planes dans la région interstitielle Figure 3.1).



**Figure 3.1 :** Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (3.1)$$

Où  $R_a$  est le rayon de la sphère  $MT$ ,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (3.2)$$

$V(r)$  représente le potentiel *Muffin-Tin* et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (3.2) sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît au limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (3.3)$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (3.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

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

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (3.4)$$

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

La méthode *APW*, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (3.4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère  $MT$ , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode *APW*, notamment celles proposées par Koelling [10] et par Andersen [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des

fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### 3.2- Principe de la méthode LAPW :

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères  $MT$  sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (3.5)$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (3.6)$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (3.7)$$

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

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

### 3- Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [7]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [9,10] et les métaux de transition [11,12]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

### 3.1- La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [8] a donné ces orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (3.8)$$

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

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

### 3.2- La méthode APW+lo :

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

Sjösted, Nordström et Singh [13] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette



méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres.

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

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (3.9)$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (3.10)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [14].

#### 4- Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [15] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure : 3.2) ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique,

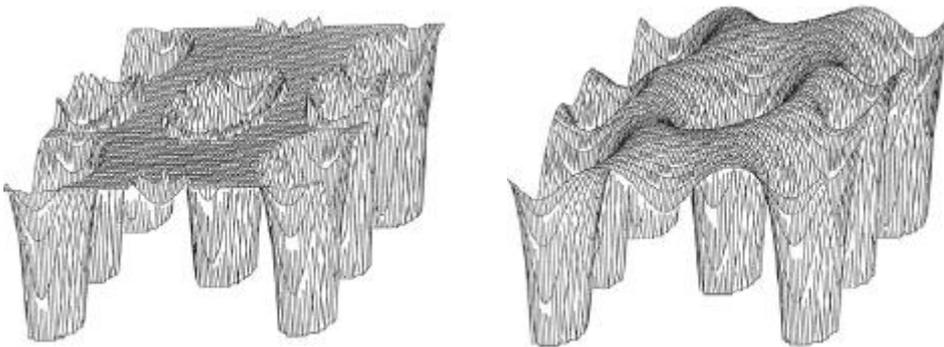
et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

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

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\kappa} V_{\kappa} e^{i\kappa r} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (3.11)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{\kappa} \rho_{\kappa} e^{i\kappa r} & r \in I \\ \sum_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (3.12)$$



**Figure 3.2 :** (a)- Potentiel muffin-tin.

(b)- Potentiel complet.

**Bibliographie :**

- [1] F. Bloch, Z. Phys. **52**, 555(1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. **57**, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [5] J. Korryng, Physica **13**, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [8] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [9] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [10] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [11] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [12] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [13] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [14] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. **64**, 195134 (2001).
- [15] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).

## Résultats et discussion

## CHAPITRE 4

Propriétés structurales et  
électroniques des intermétalliques  
 $MM'2Ge2$  (M=Ca, Nd, Y ; M'=  
Cu, Ru, Rh, Pd, Ir)

## 4. Étude des propriétés structurales et électroniques

### 4.1 Paramètres de convergence

L'exactitude des calculs auto-cohérents dépendent normalement de la résolution de l'ensemble de base  $\psi_k$ , de l'échantillonnage des points spéciaux  $k$  dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode *FP-LAPW* implémentée dans le code *WIEN2K* [1]. Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit entre le rayon muffin tin moyen  $R_{mt}$  et le vecteur  $K_{max}$  ( $R_{mt} \times K_{max}$ , noté  $R.K_{max}$ ). Ce produit représente le plus grand vecteur des  $K_n$  dans l'extension des ondes planes décrivant la région interstitielle.

$$\phi_{K_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} C_{K_n} e^{K_n \cdot r} \quad (4.1)$$

avec  $K_n = G_n + k$

Où  $G_n$  sont des vecteurs du réseau réciproque et  $k$  est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin. Les solutions aux équations de *Kohn-Sham* [2] sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la *FP-LAPW* selon la méthode variationnelle linéaire [3].

Le choix particulier des rayons muffin-tin  $R_{mt}$  est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important [3]. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux  $k$  utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin. Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre d'intégrale nécessaire au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale,...) [3]. Les équations de *Kohn-Sham* sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux  $k$  discrets dans la zone de

Brillouin. Le choix des points  $k$  doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

Nous avons procédé à une multitude de tests de convergence sur une large gamme de systèmes afin de déterminer l'importance du paramètre  $R_{mt} \times K_{max}$  et le nombre des points spéciaux  $k$  dans les méthodes *FP-LAPW*. Dans cette étude, les rayons muffin-tin sont choisis de telle sorte qu'il n'y aura aucun recouvrement des sphères muffin-tin. Le Tableau (4.2) donne les différents  $R_{mt}$  utilisés dans nos calculs. Le choix de la grille des points spéciaux  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible, le  $R_{mt} \times K_{max}$ , le  $l_{max}$  ainsi que le  $G_{max}$ , choisis pour nos calculs sont donnés dans le Tableau (4.1).

**Tableau 4.1 Paramètres de calcul**

|             | $R_{mt} \times K_{max}$ | $G_{max}$ | Grille de $k$ | $K_{IBZ}$ | $l_{max}$ |
|-------------|-------------------------|-----------|---------------|-----------|-----------|
| $MM'_2Ge_2$ | 8                       | 12        | 11×11×11      | 128       | 10        |

**Tableau 4.2 rayon muffin tin des différentes entités atomiques**

| $R_{mt}$ (ua) | ca  | y   | Nd  | Cu  | Ru   | Rh   | Pd  | Ir  | Ge  |
|---------------|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|
| $CaCu_2Ge_2$  | 2.5 | /   | /   | 2.0 | /    | /    | /   | /   | 2.0 |
| $CaRu_2Ge_2$  | 2.0 | /   | /   | /   | 2.15 | /    | /   | /   | 2.0 |
| $CaRh_2Ge_2$  | 2.0 | /   | /   | /   | /    | 2.15 | /   | /   | 1.9 |
| $CaPd_2Ge_2$  | 2.0 | /   | /   | /   | /    | /    | 2.1 | /   | 2.0 |
| $CaIr_2Ge_2$  | 1.9 | /   | /   | /   | /    | /    | /   | 2.2 | 2.0 |
| $YCu_2Ge_2$   | /   | 2.5 | /   | 2.0 | /    | /    | /   | /   | 2.0 |
| $YRu_2Ge_2$   | /   | 2.0 | /   | /   | 2.0  | /    | /   | /   | 2.0 |
| $YRh_2Ge_2$   | /   | 2.2 | /   | /   | /    | 2.2  | /   | /   | 2.2 |
| $YPd_2Ge_2$   | /   | 2.2 | /   | /   | /    | /    | 2.1 | /   | 2.0 |
| $YIr_2Ge_2$   | /   | 2.5 | /   | /   | /    | /    | /   | 2.2 | 2.0 |
| $NdCu_2Ge_2$  | /   | /   | 2.5 | 2.0 | /    | /    | /   | /   | 2.0 |
| $NdRu_2Ge_2$  | /   | /   | 2.2 | /   | 2.15 | /    | /   | /   | 1.9 |
| $NdRh_2Ge_2$  | /   | /   | 2.2 | /   | /    | 2.15 | /   | /   | 1.9 |
| $NdPd_2Ge_2$  | /   | /   | 2.2 | /   | /    | /    | 2.1 | /   | 2.0 |
| $NdIr_2Ge_2$  | /   | /   | 2.5 | /   | /    | /    | /   | 2.2 | 2.0 |

## 4.2 L'optimisation géométrique et structurale

Les intermétalliques  $MM'2Ge2$  investis dans cette thèse se cristallisent dans la structure tétragonale ( $a = b \neq c$ ) prototype du composé  $ThCr2Si2$  [4].

Le groupe d'espace du  $ThCr2Si2$  est  $I4/mmm$ , dont les atomes sont distribués comme suit :

$M(Th)$  dans  $2(a)$  site:  $0, 0, 0$ ,

$M'(Cr)$  dans  $4(d)$  site:  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$  ;  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$

$X(Si)$  dans  $4(e)$  site:  $0, 0, z$ ;  $0, 0, 1-z$ ;

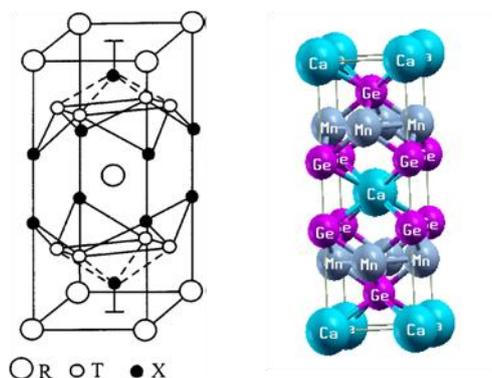


Figure 4.1 structure cristalline du  $CaMn_2Ge_2$  de type  $ThCr_2Si_2$

Il est clair que pour étudier les propriétés structurales de ces matériaux nous avons à optimiser les paramètres  $a$  et  $c/a$  ; ainsi que le paramètre interne ' $z$ ' générant les atomes du germanium.

L'optimisation de la géométrie est donc un processus en deux étapes. Premièrement, l'optimisation de la géométrie interne du réseau par la méthode de *Hellmann-Feynman* [5], est basée sur la procédure *mini* qui fait partie de la norme du code *WIEN2K*.

Dans le cadre d'une tâche *mini*, *WIEN2K* [1] détermine les forces agissant sur les atomes au sein de la cellule unitaire et déplaçant en conséquence ces atomes. Le processus est répété jusqu'à ce que la force moyenne descende en dessous d'un certain seuil, typiquement fixée à 2 mRyd/bohr, où la variation d'énergie est



négligeable. Deuxièmement, l'énergie du cristal est calculée pour une grille de valeurs: de volume  $V$  et du facteur  $c/a$ , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. Cinq à sept valeurs de  $c/a$  sont typiquement utilisées pour chaque volume et le tout est ajusté via un polynôme pour déterminer le meilleur facteur  $c/a$  (voir *figure (4.2)*). Le résultat final de ce processus est un ensemble de valeurs de l'énergie d'équilibre en fonction du volume cellulaire :  $E(V) = \min_{c/a, z} E(V, c/a, z)$ . La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus par une extrapolation de l'énergie obtenue  $E_{tot}$  par l'équation d'état de *Murnaghan [7]* donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'} \left[ \frac{1}{1-B'} \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (4.2)$$

Avec  $E$  : énergie totale,  $E_0$  : énergie de l'état fondamental,  $B$  : module de compression,  $B'$  : dérivée première du module de compression,  $V$  : volume de la maille et  $V_0$  : volume initial de la maille.

Les valeurs des paramètres de maille, le facteur  $c/a$ , les positions internes après relaxation  $z$ , le module de compressibilité  $B$  ainsi que sa dérivée première  $B'$  sont regroupés et comparés aux valeurs expérimentales existantes dans la littérature dans les Tableaux (4.2 – 4.4).

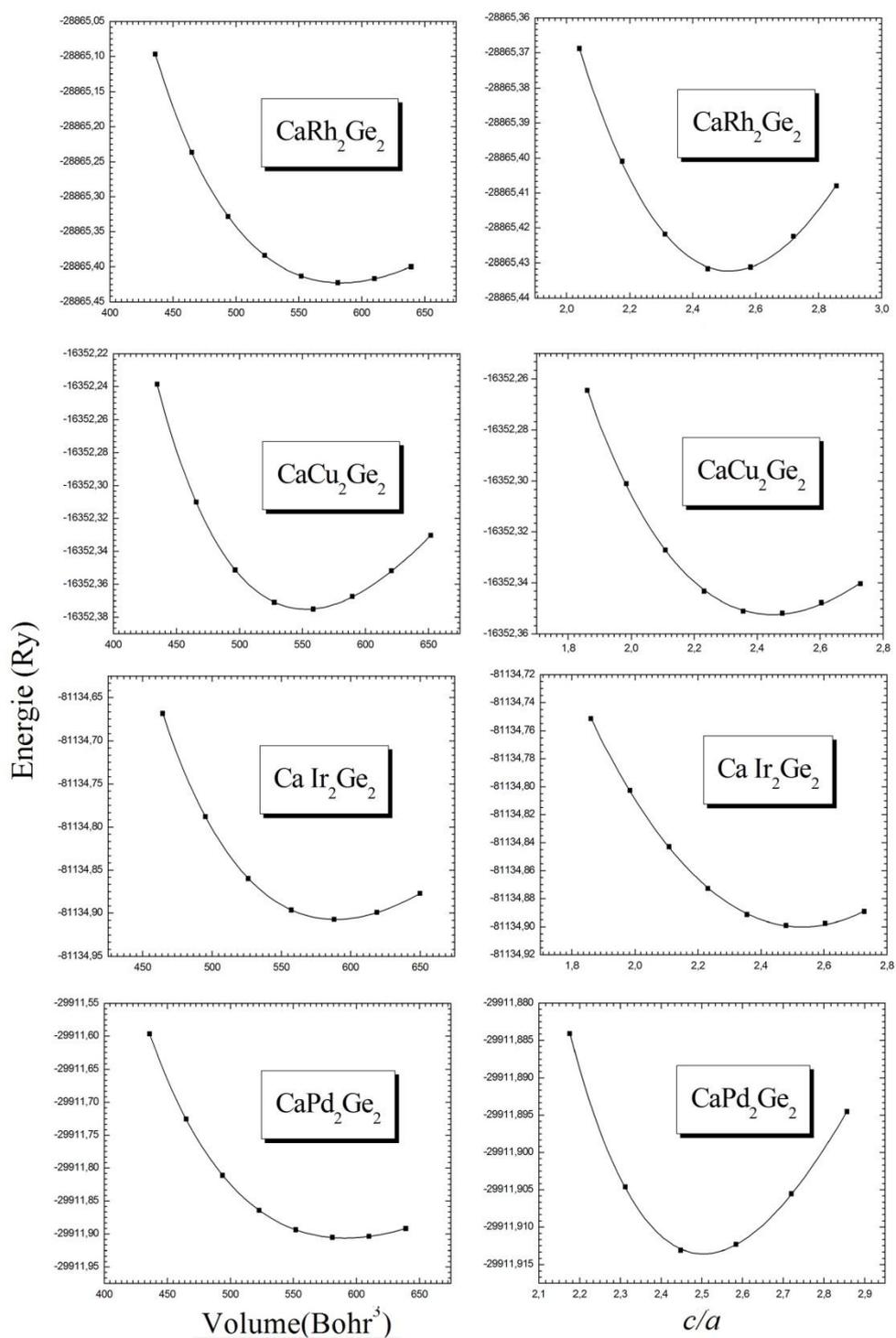


Figure 4.2 variation de l'énergie totale de  $CaRh_2Ge_2$ ,  $CaCu_2Ge_2$ ,  $CaIr_2Ge_2$ ,  $CaPd_2Ge_2$  en fonction du volume et  $c/a$ .

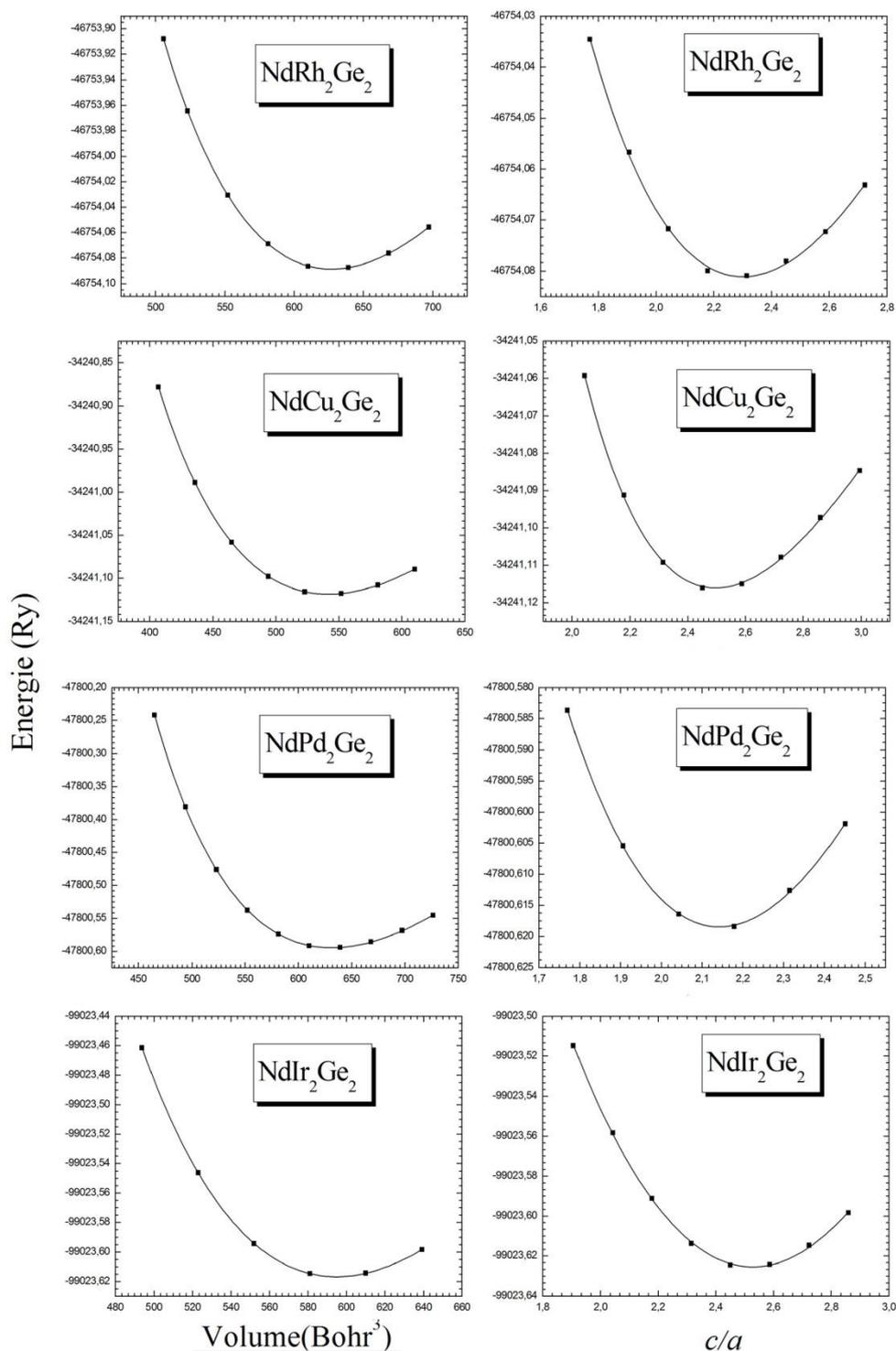


Figure 4.3 variation de l'énergie totale de  $NdRh_2Ge_2$ ,  $NdCu_2Ge_2$ ,  $NdPd_2Ge_2$ ,  $NdIr_2Ge_2$  en fonction du volume et  $c/a$ .

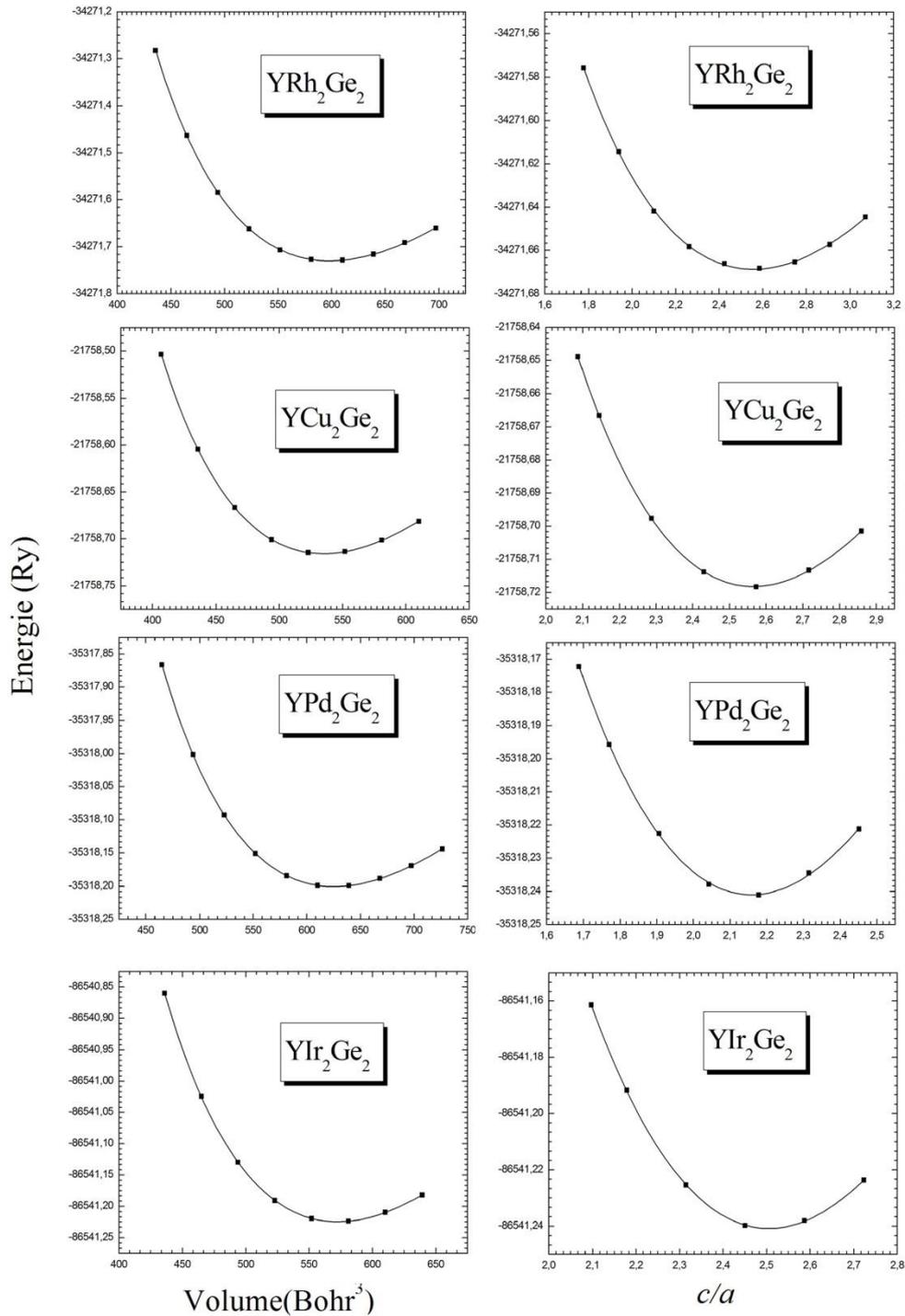


Figure 4.4 variation de l'énergie totale du  $YRh_2Ge_2$ ,  $YCu_2Ge_2$ ,  $YPd_2Ge_2$  et  $YIr_2Ge_2$  en fonction du volume et  $c/a$ .

**Tableau4.3: Propriétés d'équilibre : constante du réseau  $a(\text{Å})$  et  $c(\text{Å})$  ; rapport  $c/a$  ; paramètre interne  $z$  ; module de compressibilité  $B(\text{Gpa})$  ; et première dérivée du module compressibilité  $B'$  du  $\text{NdM}'_2\text{Ge}_2$** 

|    |     | $\text{NdM}'_2\text{Ge}_2$ |                    |                     |        |        |      |
|----|-----|----------------------------|--------------------|---------------------|--------|--------|------|
|    |     | $c/a$                      | $a$                | $c$                 | $Z$    | $B$    | $B'$ |
| Cu | CAL | 2.497                      | 4.013              | 10,019              | 0.3813 | 122.30 | 4.33 |
|    | EXP |                            | 4.129 <sup>a</sup> | 10.216 <sup>a</sup> | /      | /      | /    |
| Ir | CAL | 2.52909                    | 4,122              | 10,425              | 0.3721 | 186.73 | 4.43 |
|    | EXP |                            | /                  | /                   | /      | /      | /    |
| Pd | CAL | 2.14176                    | 4,444              | 9,519               | 0.3633 | 130.72 | 4.43 |
|    | EXP |                            | 4.3 <sup>a</sup>   | 10.07 <sup>a</sup>  | /      | /      | /    |
| Rh | CAL | 2.28812                    | 4,337              | 9,925               | 0.3536 | 142.25 | 4.12 |
|    | EXP |                            | 4.143 <sup>a</sup> | 10.408 <sup>a</sup> | /      | /      | /    |
| Ru | CAL | 2.31434                    | 4,296              | 9,943               | 0.3592 | 154.33 | 4.08 |
|    | EXP |                            | 4.250 <sup>a</sup> | 9.979 <sup>a</sup>  | /      | /      | /    |

a :Ref. [8].

**Tableau4.4: Propriétés d'équilibre : constante du réseau,  $a(\text{Å})$  et  $c(\text{Å})$  ; rapport  $c/a$  ; paramètre interne  $z$  ; module de compressibilité  $B(\text{Gpa})$  ; et première dérivée du module compressibilité  $B'$  du  $\text{YM}'_2\text{Ge}_2$** 

|    |     | $\text{YM}'_2\text{Ge}_2$ |                    |                     |        |        |      |
|----|-----|---------------------------|--------------------|---------------------|--------|--------|------|
|    |     | $c/a$                     | $a$                | $c$                 | $Z$    | $B$    | $B'$ |
| Cu | CAL | 2.56551                   | 3.959              | 10,159              | 0.3824 | 121.05 | 4.52 |
|    | EXP |                           | 4.035 <sup>a</sup> | 10.303 <sup>a</sup> | /      | /      | /    |
| Ir | CAL | 2.50523                   | 4.082              | 10.228              | 0.3832 | 197.01 | 4.3  |
|    | EXP |                           | /                  | /                   | /      | /      | /    |
| Pd | CAL | 2.15839                   | 4.419              | 9.538               | 0.3634 | 134.33 | 4.4  |
|    | EXP |                           | /                  | /                   | /      | /      | /    |
| Rh | CAL | 2.55812                   | 4.115              | 10.526              | 0.3627 | 164.28 | 4.27 |
|    | EXP |                           | 4.103 <sup>a</sup> | 10.207 <sup>a</sup> | /      | /      | /    |
| Ru | CAL | 2.26867                   | 4.322              | 9.805               | 0.3572 | 164.14 | 4.28 |
|    | EXP |                           | 4.225 <sup>a</sup> | 9.837 <sup>a</sup>  | /      | /      | /    |

a :Ref. [8].

**Tableau4.5: d'équilibre : constante du réseau,  $a(\text{Å})$  et  $c(\text{Å})$  ; rapport  $c/a$  ; paramètre interne  $z$  ; module de compressibilité  $B(\text{Gpa})$  ; et première dérivée du module compressibilité  $B'$  du  $\text{CaM}'_2\text{Ge}_2$** 

|    |     | $\text{CaM}'_2\text{Ge}_2$ |       |       |        |        |      |
|----|-----|----------------------------|-------|-------|--------|--------|------|
|    |     | $c/a$                      | $a$   | $c$   | $Z$    | $B$    | $B'$ |
| Cu | CAL | 2.448                      | 4.06  | 9.93  | 0.374  | 99.82  | 4.47 |
|    | EXP |                            | /     | /     | /      | /      | /    |
| Ir | CAL | 2.53                       | 4,1   | 10,37 | 0.3735 | 168.93 | 4.41 |
|    | EXP |                            | /     | /     | /      | /      | /    |
| Pd | CAL | 2.5                        | 4,12  | 10.31 | 0.385  | 125.26 | 4.3  |
|    | EXP |                            | /     | /     | /      | /      | /    |
| Rh | CAL | 2.52                       | 4.095 | 10.31 | 0.3755 | 149.18 | 4.26 |
|    | EXP |                            | /     | /     | /      | /      | /    |
| Ru | CAL | 2.43                       | 4.14  | 7.83  | 0.3572 | 158.18 | 4.12 |
|    | EXP |                            | /     | /     | /      | /      | /    |

Nos résultats calculés par la méthode *FP-LAPW* implémenté dans le code *Wien2k* [1] sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux [8], cependant on retrouve le comportement habituel de la surestimation du paramètre du réseau ; généralement l'approximation de la densité locale *LDA* [9] sous-estime la valeur du paramètre de maille et surestime le module de compressibilité. Nos résultats ont donc une cohérence interne.

En outre ; le faible désaccord entre la théorie et l'expérience peut être attribuée aux [12] :

- erreurs qui peuvent se produire lors de l'expérience
- la pureté (qualité) des échantillons utilisés lors de l'exploration des propriétés structurales.
- L'environnement dans lequel les expériences ont été effectuées, généralement la température et la pression présentent des impacts importants sur les différents paramètres structuraux.

Pour les composés à base de calcium, nous n'avons trouvés aucune valeur expérimentale pour la comparaison, cependant le bon accord trouvé pour les autres composés représente une solide indication de cohérence.

Dans tous les cas, nous attestons que nos résultats tiennent la bonne route au sein d'une erreur raisonnable.

L'analyse des données des trois Tableaux (4.3 - 4.5) permet de faire quelques conclusions que l'on peut résumer comme suit :

Les paramètres structuraux obtenus dans notre investigation ne suivent pas une règle claire (*constante*) lors de l'évolution (*changement*) des entités atomiques constitutives de nos composés, attestant ainsi les différentes corrélations et interactions existant dans cette classe de composé ; vue l'antisymétrie existant entre les axes (*x,y*) et (*z*) ; et vue l'existence d'un paramètre interne variable d'une composition à l'autre ; donc l'utilisation du caractère évolutionnaire des entités atomiques ne peut pas être utilisé lors de l'exploration du comportement de ces intermétalliques ; cependant on note que:

- Le module de compressibilité des intermétalliques  $MM'_2Ge_2$  subit une augmentation remarquable lors de l'augmentation du numéro atomique du métal de transition.

- Le paramètre interne  $z$  générant les positions atomiques du germanium augmente lors de l'augmentation du numéro atomique du métal de transition au sein d'une même ligne du Tableau périodique.
- Généralement, les composés à base de *Néodyme* présentent un paramètre de maille «  $a$  » plus grand et un paramètre de maille «  $c$  » plus petit par rapport aux composés à base de *calcium* et *yttrium*.

### 4.3.2 La densité d'états

Dans la méthode des ondes planes linéairement augmentées (*LAPW*) [1], la densité d'état total peut être décomposée en deux parties : la partie interstitielle ( $N_I(\varepsilon)$ ) et la partie des harmoniques sphériques ( $N_{MT}(\varepsilon)$ ). Si on part de l'équation maîtresse de la densité totale :

$$N(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \quad (4.3)$$

L'expression de la densité partielle est obtenue à partir de l'Eq. (4.3) par insertion de l'identité ( $1 = \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle$ ). En divisant cette intégrale en deux : une sur le domaine ( $MT$ ) (harmonique sphérique) et une autre sur le domaine Interstitielle. Notamment à l'intérieur de la sphère  $MT$  l'équation des orbitales *Kohn-Sham* peut être élargie de la manière suivante :

$$| \psi_{i\vec{k}} \rangle = \sum_{lm} \phi_{lm}^{i\vec{k}}(r) Y_{lm}(\vec{r}) \quad (4.4)$$

L'équation (4.3) devient :

$$N(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \left( \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_{MT} + \langle \psi_{i\vec{k}} | \psi_{i\vec{k}} \rangle_I \right) = N_{MT}(\varepsilon) + N_I(\varepsilon) \quad (4.5)$$

En utilisant l'expansion (4.4) la partie  $MT$  de l'équation (4.5) est exprimée en tant que:

$$N_{MT}(\varepsilon) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) \sum_{\alpha} \sum_{lm} \int_0^{R_{\alpha}} \left| \phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r) \right|^2 r^2 dr = \sum_{\alpha} \sum_{lm} N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) \quad (4.6)$$

$$N_{MT}^{\alpha lm}(\varepsilon) = \sum_{i\vec{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i\vec{k}}) C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} \quad \text{et} \quad C_{lm}^{\alpha i\vec{k}} = \int_0^{R_{\alpha}} \left| \phi_{lm}^{\alpha i\vec{k}}(r) \right|^2 r^2 dr$$

est dite «la bande des caractères» avec  $R_{\alpha}$  est le rayon  $MT$ ,  $N_{MT}(\varepsilon)$  est ainsi appelée le nombre d'état disponible par unité d'énergie dans une cellule unité à l'énergie  $\varepsilon$  relative à la sphère  $MT$  présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal ( $l$ ).

De la même façon,  $NI(\varepsilon)$  est la densité d'état dans la région interstitielle où les ondes sont de nature plane et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$ . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative [13].

Dans ce manuscrit ; nous avons décidé de calculé quelque densité d'état pour chaque terre rare ( $M=Ca, Nd$  et  $Y$ ) afin de :

- voir l'allure générale de la densité d'états
- extraire quelques caractères fondamentaux des intermétalliques  $MM'2Ge_2$
- analyser les différentes contributions atomiques et extraire les entités atomiques directrices du comportement électronique de ces composés.

Dans les figures 4.4 - 4.10, nous présentons les différentes contributions à la densité d'états totale des systèmes intermétalliques sous investigation. Les contributions qualifiées de densités d'états partielles caractérisent l'apport à la densité d'états totale des différentes orbitales atomiques.



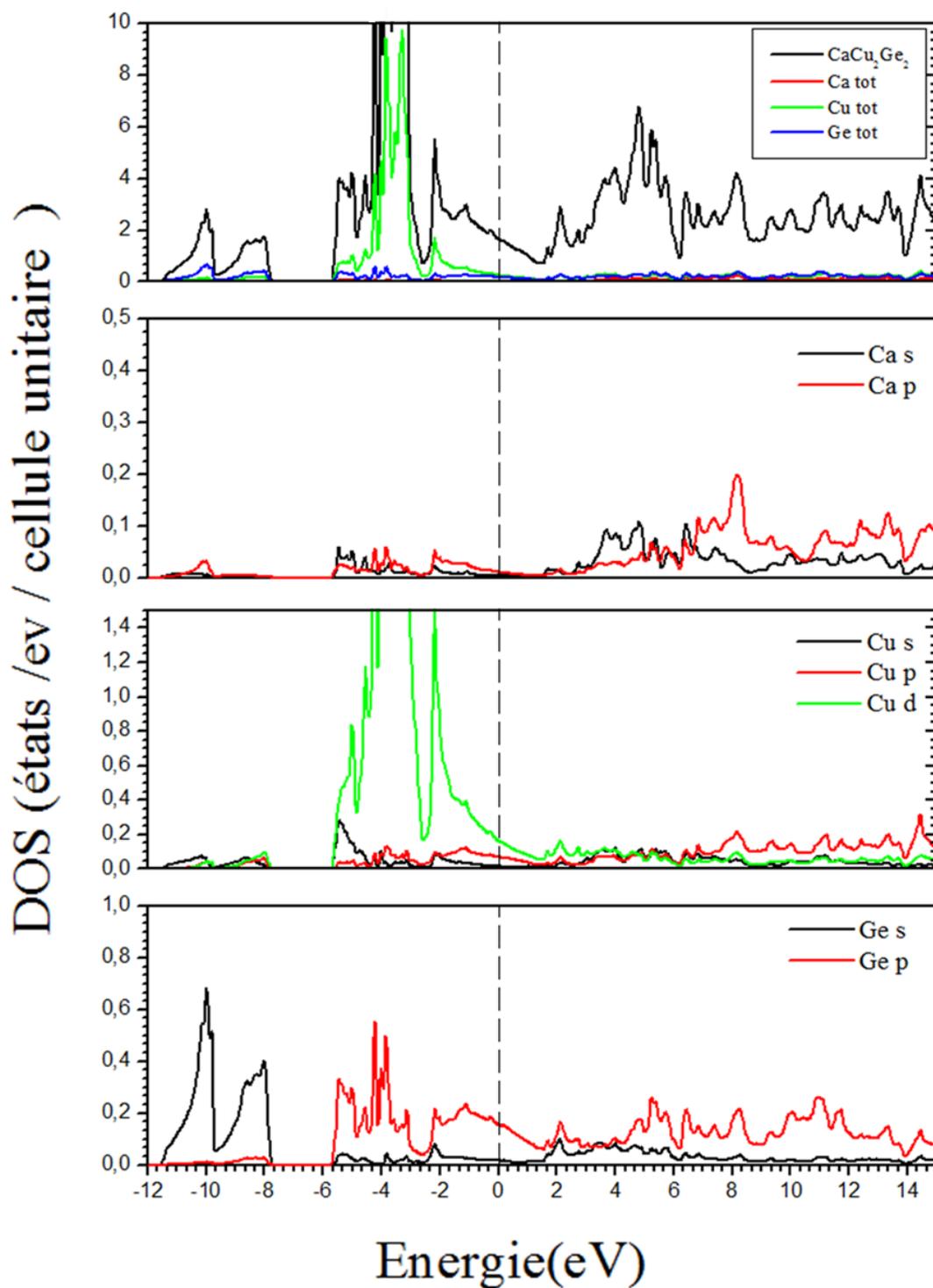


Figure 4.4 Densité d'état totale et partielle de  $CaCu_2Ge_2$

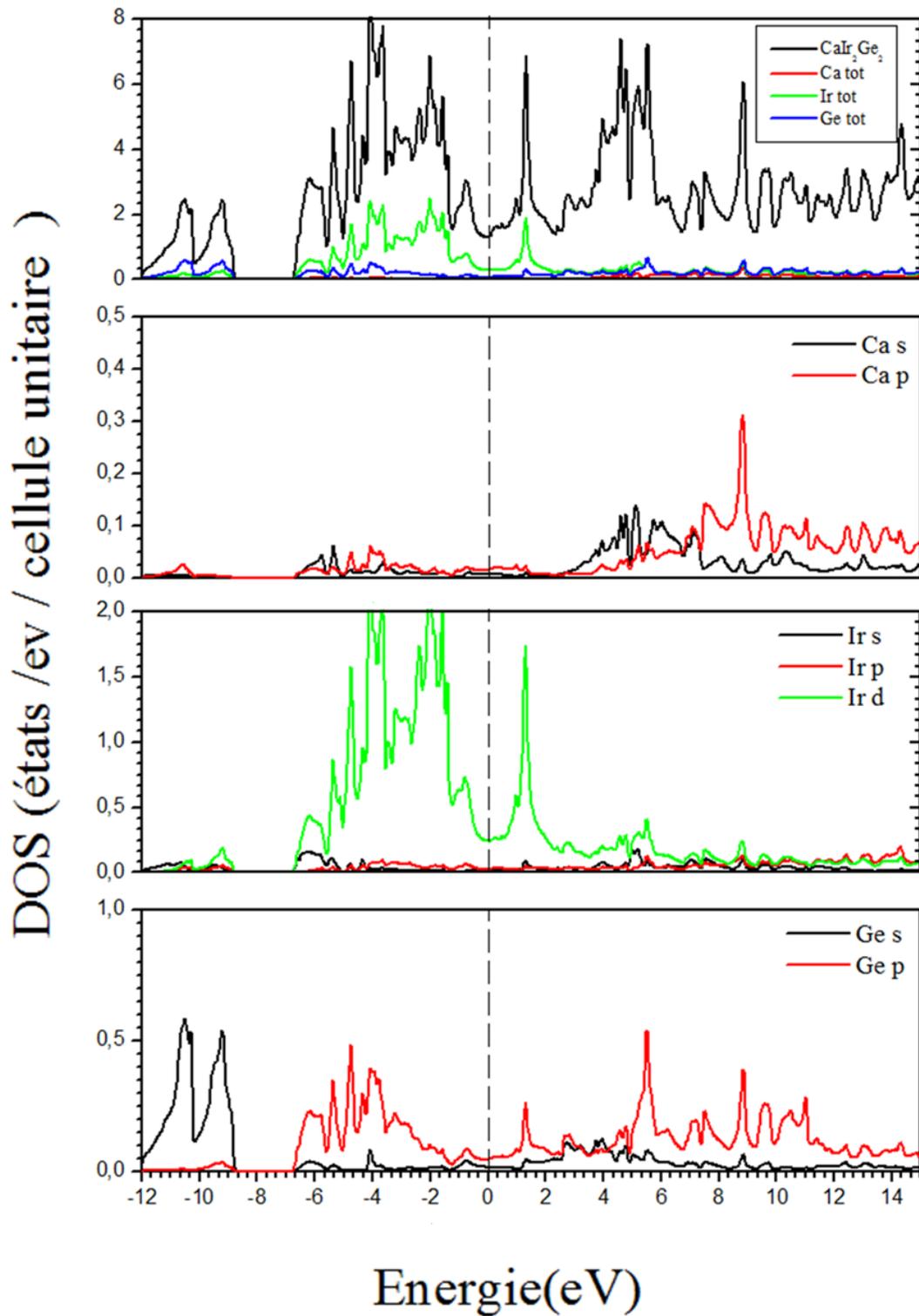


Figure 4.5 Densité d'état totale et partielle de  $CaIr_2Ge_2$

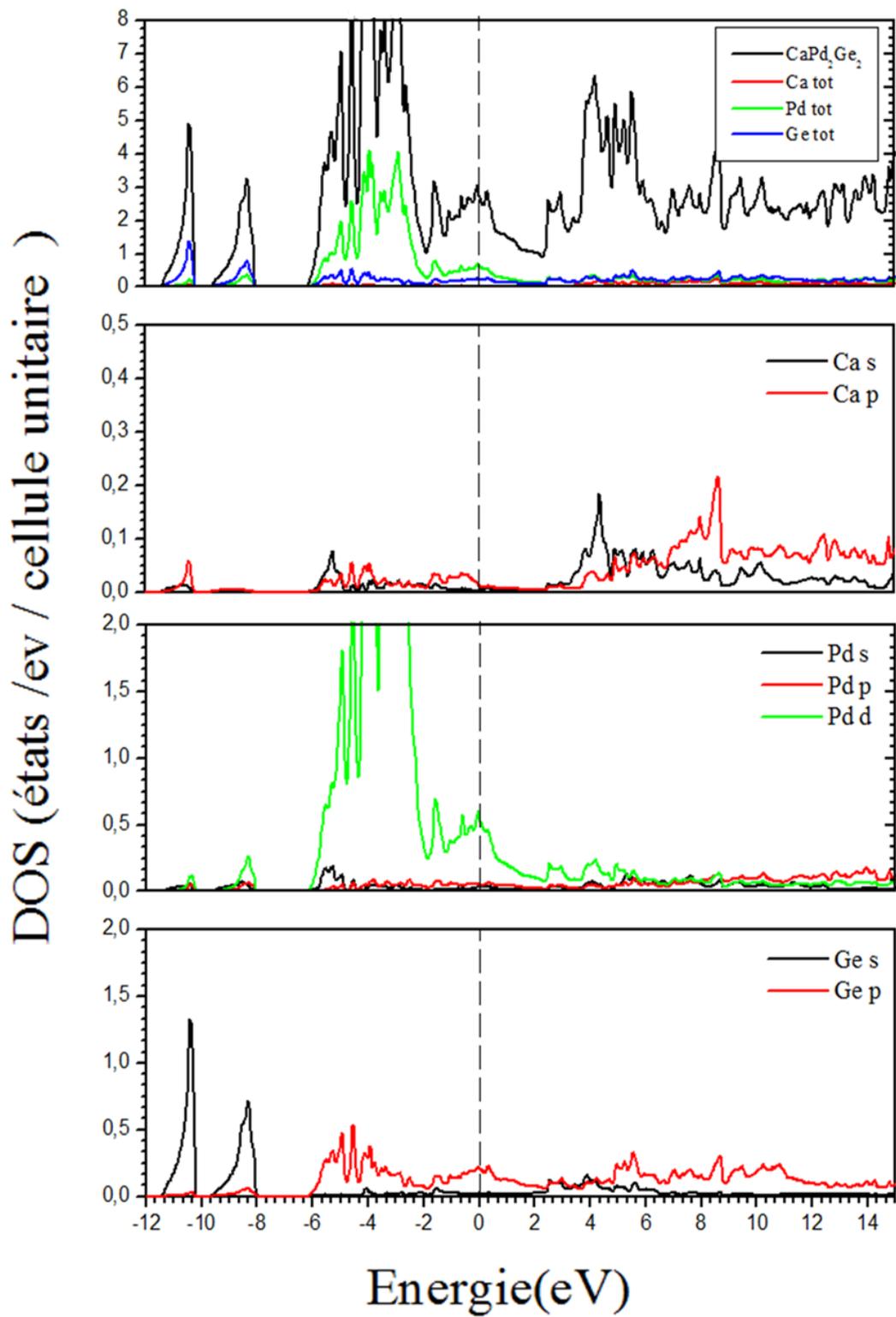


Figure 4.6 Densité d'état totale et partielle de  $CaPd_2Ge_2$

Les densités d'états partielles représentées sur les *figures* (4.4 - 4.6) montrent bien que la densité totale de nos composés est divisée en trois régions.

Nous avons analysé la contribution des entités atomiques constitutifs à chaque intervalle, en décomposant la densité totale (*Total Dos*) en contributions orbitales *s*, *p*, et *d*.

De toute évidence, pour les composés  $CaM_2Ge_2$ , la densité totale entre -12 à -8 eV, est due aux orbitales *Ge-s*. La densité intermédiaire dans la gamme de -6 à 2 eV est issue des orbitales *d* de l'atome de transition. En plus On remarque encore que la densité est non nulle au niveau de fermi, déclarant ainsi le caractère métallique de ces matériaux.

On note ainsi que la densité aux niveaux de fermi provient essentiellement de l'élément de transition, ce qui nous permet de dire que la conduction électronique de ces intermétallique est régit essentiellement par les électrons *d* de l'élément de transition.

En fin, nous signalons qu'au delà de 2eV la densité d'états résulte d'une hybridation des trois éléments constitutifs.

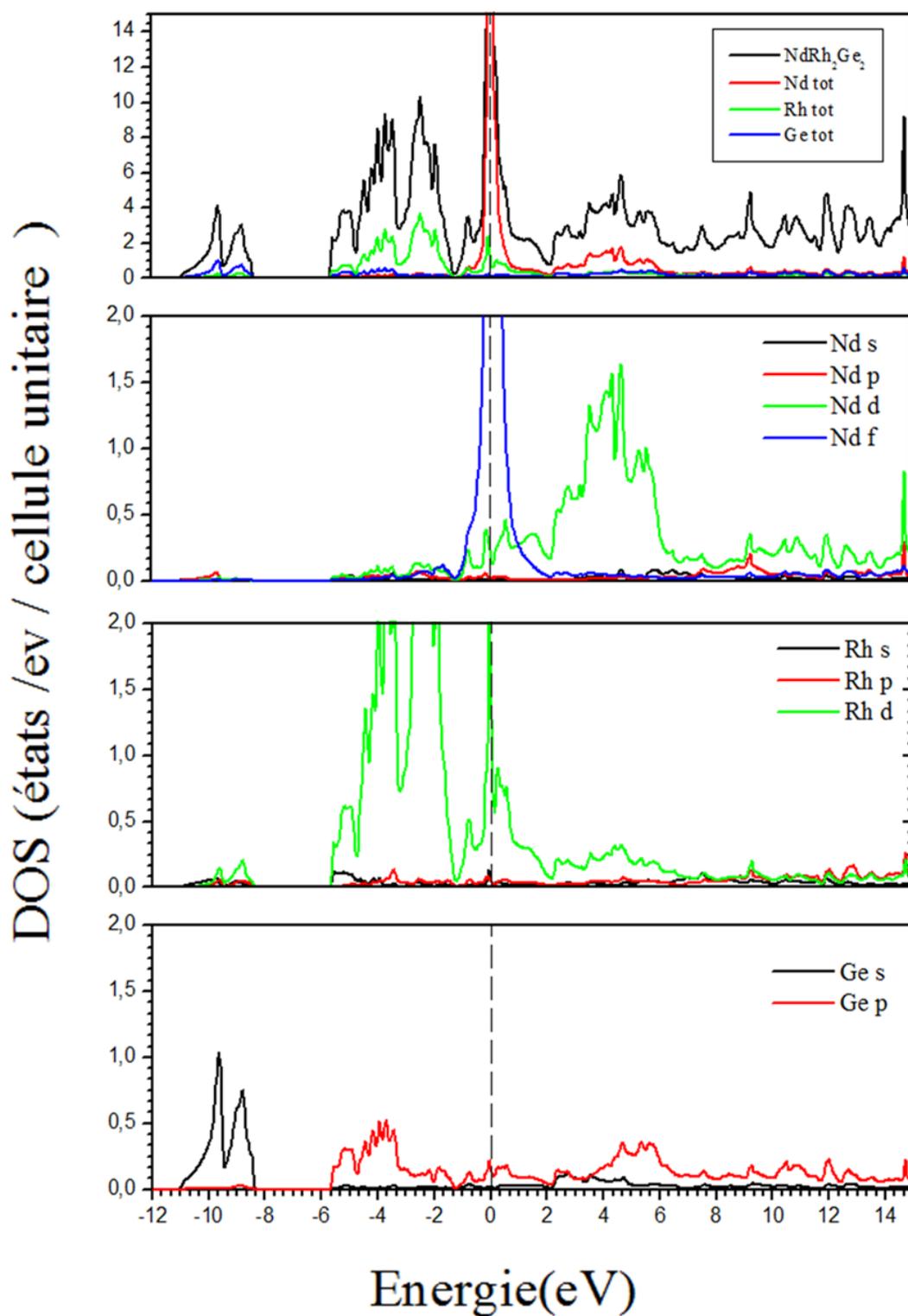


Figure 4.7 Densité d'état totale et partielle de  $NdRh_2Ge_2$

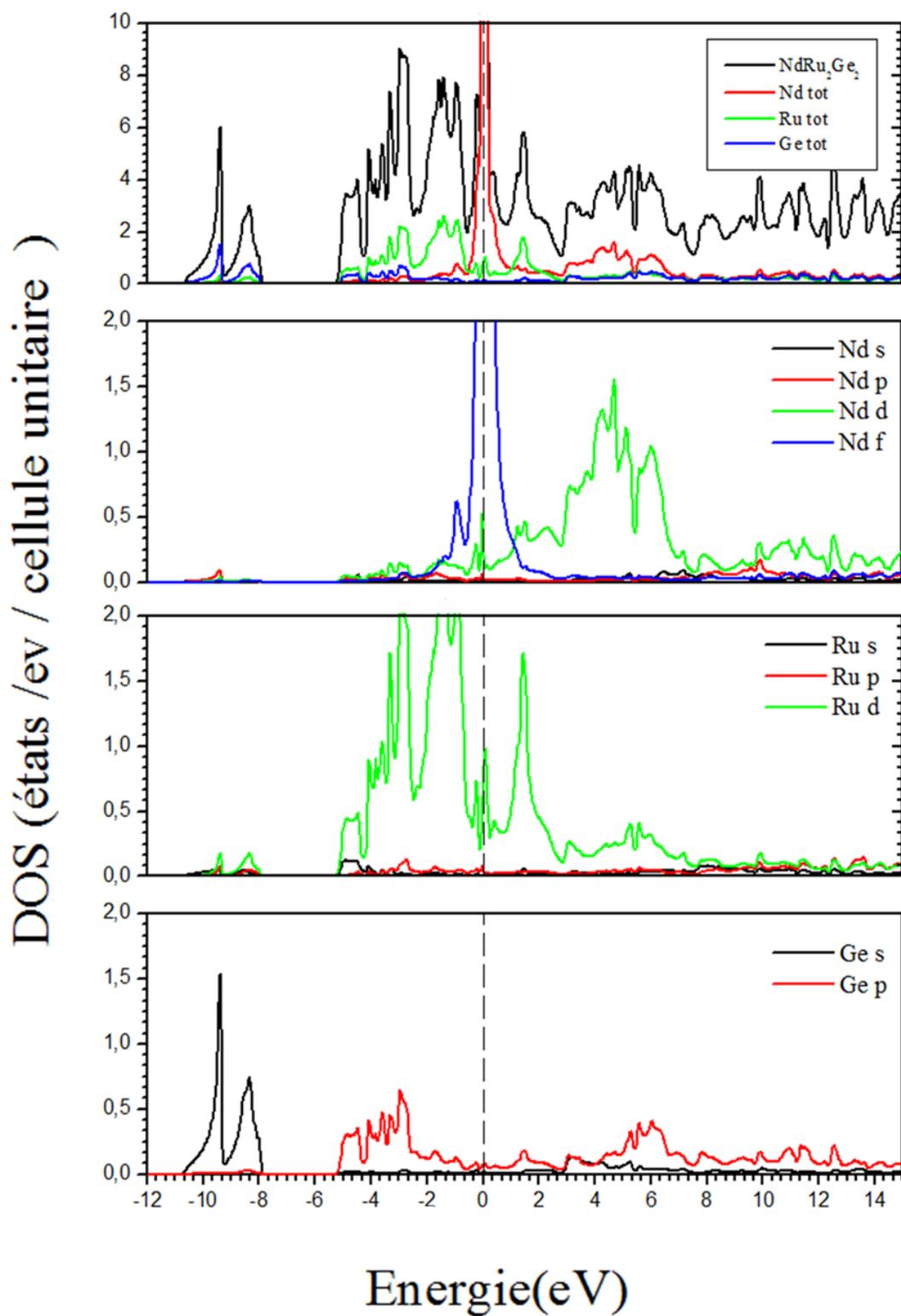


Figure 4.8 Densité d'état totale et partielle de  $NdRu_2Ge_2$

En ce qui concerne les intermétalliques  $NdM_2Ge_2$  (figure (4.7 – 4.8)), l'ensemble des états énergétiques de bandes de valence entre (-12 et -8) eV proviennent des orbitales  $s$  de l'atome de Germanium. Les densités intermédiaires (de -6 eV jusqu'au niveau de fermi) sont dues aux orbitales  $d$  du métal de transition avec une faible contribution de l'orbitale  $d$  de celui du  $Nd$ . cependant, la partie supérieure de bandes de conduction peut être subdivisée en deux sous-bandes.

La densité entre le niveau de fermi à -2.5 eV est formée par les bandes  $d$  et  $f$  du  $Nd$  avec celle  $d$  du métal de transition. La deuxième sous-bande au delà de 3 eV est formé par une hybridation des orbital  $d$  du  $Nd$  et du métal de transition ; avec une petite contribution de l'orbitale  $p$  du Germanium.

En fin, on note qu'au niveau de fermi on est face à une large densité d'états qui pourrait être responsable d'une grande conductivité électrique.

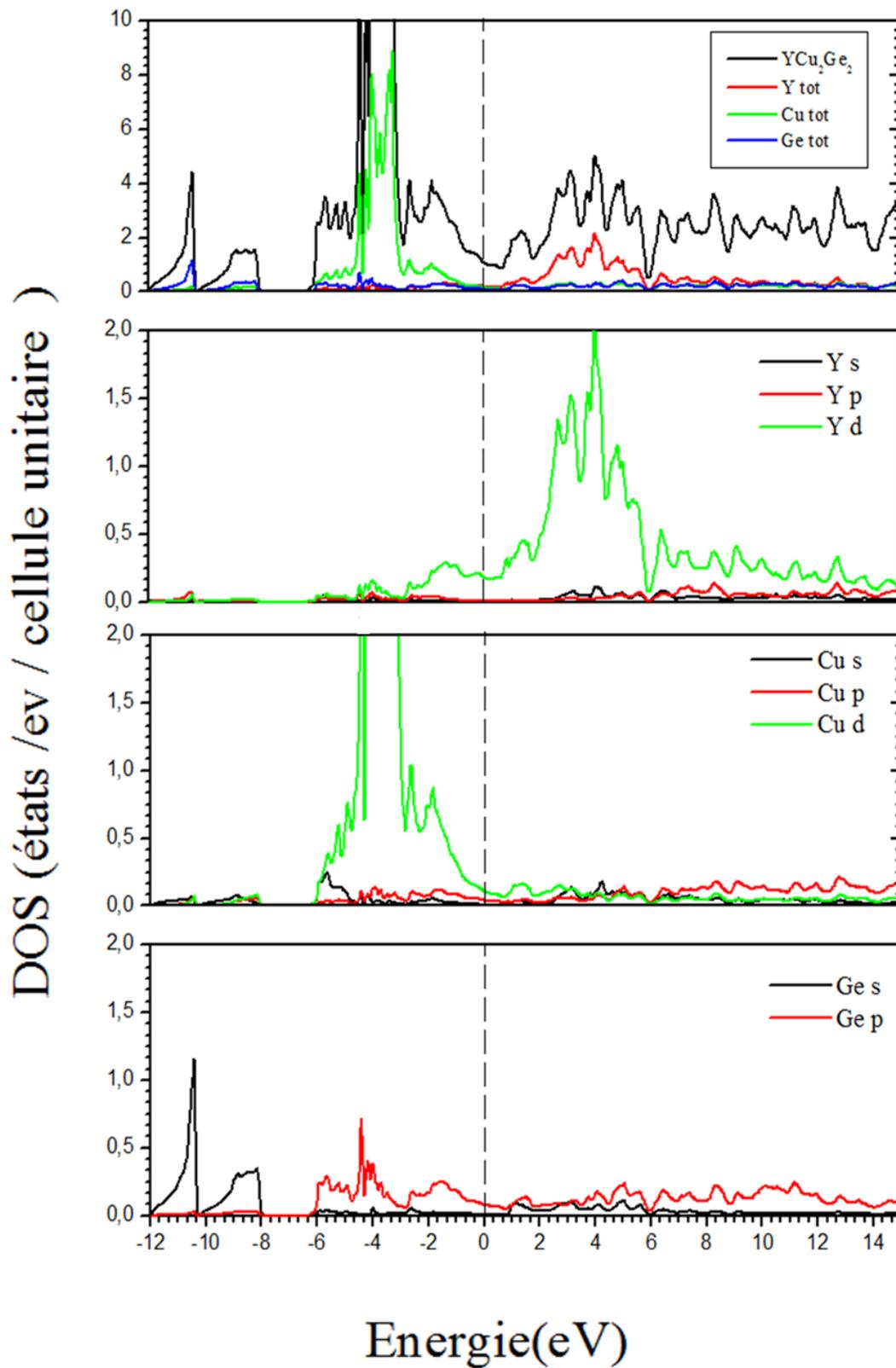


Figure 4.9 Densité d'état totale et partielle du  $YCu_2Ge_2$



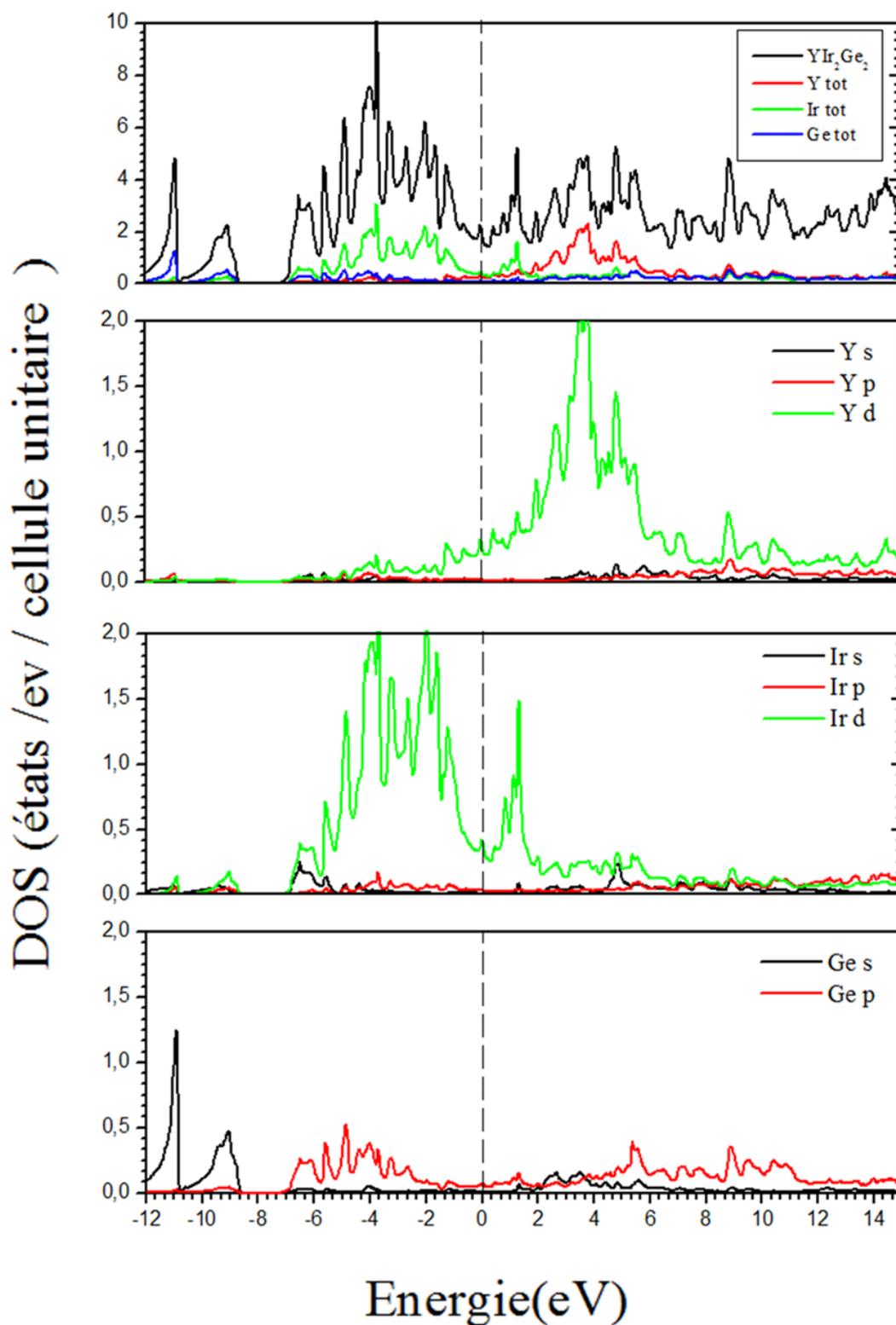


Figure 4.10 Densité d'état totale et partielle du  $YIr_2Ge_2$

En ce qui concerne les composés  $YM_2Ge_2$  nous pouvons décrire la densité d'état en la décomposant en 3 parties :

Entre (-12 et -8) eV la majorité de la densité d'état est due aux orbitales  $s$  de l'atome du *Germanium*.

De (-12 jusqu'au niveau de fermi) la densité d'états provient essentiellement des orbitales  $d$  de l'atome de transition.

Cependant ; au delà du niveau de fermi la contribution majeure provient des orbitales  $d$  de la terre rare.

En fin on note que la densité d'état au niveau de fermi est faible ; ce qui peut être la cause d'une faible conductivité électrique dans ces composés.

## Bibliographie

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ViennaUniversity of Technology, Vienna, Austria, (2001).
- [2]W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3]S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4
- [4]Karl A. Gschneidner, Jr. and LeRoy Eyring Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 12, Elsevier, 1989
- [5]H. Hanspeter, Chem Phy Lett **62**, (1979) 95.
- [6]M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, Comput. Phys. Commun. **158**, (2004)57.
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, (1947) 244 ; J.R. Macdonald and D.R. Powell, J. Res. Nat. Bur. Stand. **A 75**, (1971) 441.
- [8]Karl A. Gschneidner, Jr. and LeRoy Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 12 Elsevier, 1989
- [9]Perdew J P, Wang.Y Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [10]J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 18.
- [11] Z.Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B **73**, (2006) 235116.
- [12] M. Hachemaoui et al, Solid State Communications 150 (2010) 1869.
- [13] T. Ouahrani, calcul des propriétés structurale thermique et optique des composés chalcopyrite par la méthode FP-LAPW, thèse de doctorat, université Abou Bakr Belkaid ,Tlemcen,2011.

## CHAPITRE 5

Etude approfondie des  
intermétalliques

$MMn_2Ge_2$  (M=Y ;Nd ;Ca)

## 5. Etude approfondie des propriétés structurale, électroniques, magnétiques et thermoélastiques des intermétalliques $MMn_2Ge_2$ :

Dans la deuxième partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement magnétique du sous-réseau de manganèse (seul métal de transition porteur d'un moment magnétique dans ces matériaux) [1].

En effet, les travaux sur cette classe de matériaux ont révélé l'existence d'une variété de comportements magnétiques, dont les éléments constitutifs peuvent avoir divers couplages magnétiques colinéaires et non colinéaires ; cependant on note que le manganèse est le seul parmi les éléments du bloc «  $D$  » à pouvoir avoir un moment permanent dans cette classe de composés [2].

Les résultats de diffraction neutronique mettent en évidence dans la famille des isotopes de  $ThCr_2Si_2$  une grande variété d'arrangements magnétiques des sous-réseaux de lanthanoïdes [3] :

- ferromagnétique colinéaire:  $F$  (composés du manganèse)
- quatre types d'antiferromagnétiques colinéaires:  $AFI$ ,  $AFII$ ,  $AFIII$  et  $AFIV$ , (composés du fer, cobalt, rhodium, iridium, cuivre, or)
- quatre types de structures magnétiques incommensurables et modulées en amplitude:  $LSWI$ ,  $LSWII$ ,  $LSWIII$  et  $LSWIV$  (composés du ruthénium, nickel, palladium, fer, argent, osmium) montrant clairement que les arrangements magnétiques dépendent non seulement de  $R$  mais aussi de la nature du métal de transition.

Les notations  $F$ ,  $AF$  et  $LSW$  se rapportent à la nomenclature proposée par A. Szytula et correspondent aux différentes structures magnétiques représentées sur la figure 4.1.

Concernant les corrélations entre la structure cristallographique et le comportement magnétique, nous signalons ici que l'examen des propriétés magnétiques de l'ensemble des phases  $MMn_2X_2$  a permis de mettre en évidence l'existence d'une distance  $Mn-Mn$  'critique' corrélée aux valeurs du moment magnétique du manganèse et au couplage magnétique dans ce sous-réseau [1].

Plus ou moins, Comme citer dans l'introduction Le thème de ce chapitre s'articule autour de la Caractérisation structural et électronique (magnétique aussi, mais dérivant de composés a base de  $Mn$ ) des composés ternaires quadratiques qui ont la caractéristique principale d'être structurés en couche.

La mise en corrélation entre les propriétés structurales et physiques (magnétiques) de ces matériaux par la résolution de leurs structures cristallines et électroniques et l'analyse fine de leurs caractéristiques d'aimantation nous permet de poursuivre un triplet but :

- Approche fondamentale de la liaison chimique dans ce type de matériaux.
- Analyse des couplages magnétiques  $R-R$ ,  $R-T$  et  $T-T$ .
- Déterminations et classifications des structures magnétiques de ces matériaux.

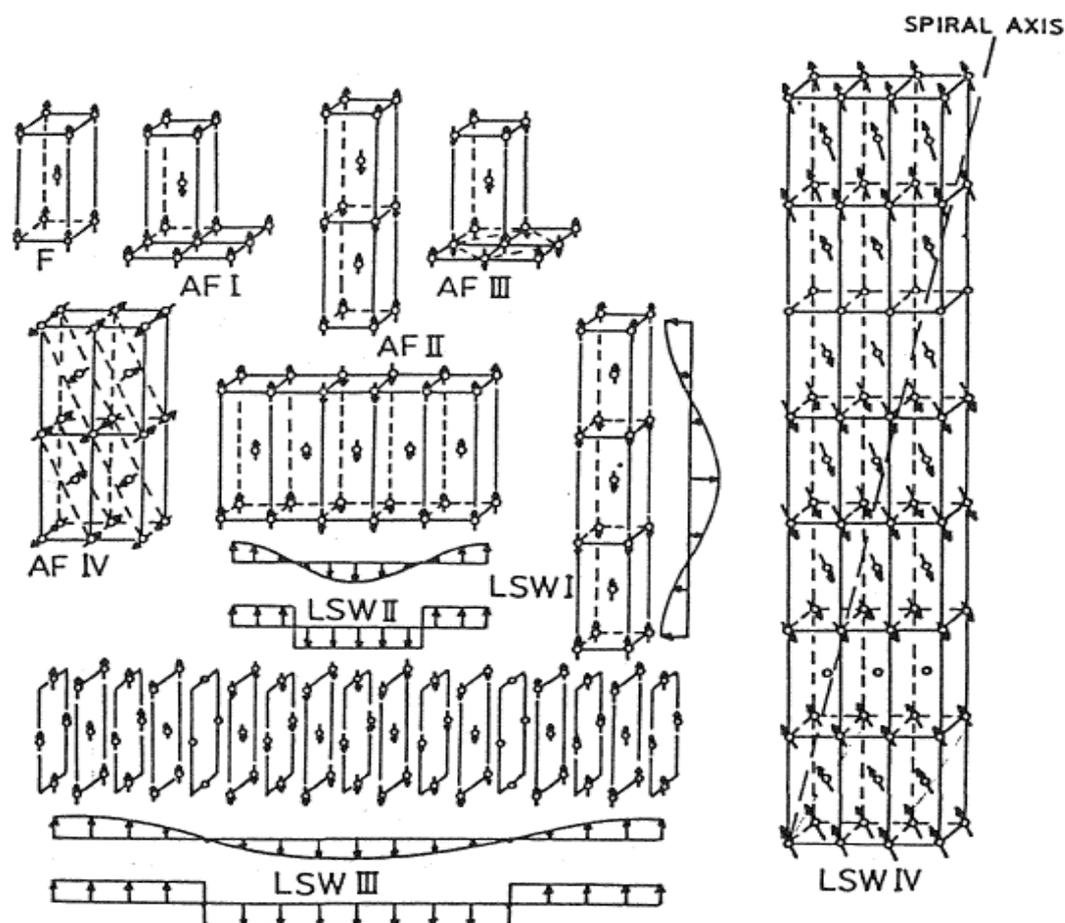


Figure 5.1 structure magnétiques des intermétalliques  $MM'_2Ge_2$

De nos jours, Il nous est désormais possible de calculer avec précision les propriétés électroniques et structurales des solides à partir du premier principe du calcul

quantique. Le développement dans les simulations informatiques a favorisé d'intéressantes études dans le domaine de la matière condensée. Par exemple, il est maintenant possible d'expliquer et de prévoir les propriétés des solides dont les expérimentations étaient impossibles avant.

cependant, vu que ces matériaux présentent un comportement très varié et un diagramme de phase très compliqué, on a entrepris une étude sur trois configurations magnétiques : *para* ; *Ferro* et *antiferromagnétique* comme mentionné par les résultats expérimentaux [3 - 4].

### 5.1 Propriétés structural et magnétiques :

Les calculs ont été effectués avec et sans spins polarisés (selon le cas) en adoptant l'approximation de la densité de spins locale (*LSDA*) qui utilise la fonctionnelle de *Perdew et Wang* [5] pour le potentiel d'échange-corrélation.

Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans cette partie sont : 2.2, 2.2, 2.0, 2.0 et 2.2 pour les atomes *Y*, *Nd*, *Ca*, *Mn* et *Ge* respectivement. Les valeurs des paramètres principaux sont de  $R_{min} \cdot K_{max} = 8$  (où  $R_{min}$  représente le plus petit rayon muffin tin et  $K_{max}$  le cut-off des ondes planes), et 1500 points spéciaux  $k$  dans la zone irréductible de Brillouin.

En premier lieu ; nous avons commencé notre simulation par une relaxation structurale du paramètre interne  $z$  de nos composés, par le biais de la tâche « *MINI* » implémenté dans le code *wien2k* [6], afin d'avoir les positions atomiques d'équilibre.

Après avoir calculé les paramètres internes d'équilibre de nos structures, on s'est concentré à l'optimisation des paramètres de maille ( $a$  et  $c$ ) par l'application de certaines dilatations et compressions à la cellule unitaire, permettant ainsi - par un simple traitement des données obtenues ( $E$  [V],  $c/a$ ) - d'extraire les paramètres structuraux externes de nos composés.

Les propriétés structurales des intermétalliques  $MMn_2Ge_2$  ont été étudiées dans les trois phases sous lesquelles ils peuvent exister [3 - 4]: la phase *paramagnétique*, la phase *ferromagnétique*, et enfin la phase *antiferromagnétique* (Figures 5.2).

**Tableau 5.1:** le paramètre de maille  $a$ (Å) et  $c$ (Å), le paramètre interne  $z$ , le module de compressibilité  $B$ (Gpa) et sa dérivé première  $B'$  de  $MMn_2Ge_2$  comparé avec les résultats expérimentaux des Refs. [7,4].

|              |            | $a$                | $c$                 | $z$                | $B$              | $B'$ |
|--------------|------------|--------------------|---------------------|--------------------|------------------|------|
| $CaMn_2Ge_2$ | NM         | 3,8549             | 10,7529             | 0.3695             | 136.074          | 4.44 |
|              | F          | 3,8939             | 10,7625             | 0.3725             | 117.097          | 4.46 |
|              | AF         | 3.8689             | 10.3356             | 0.380              | 96.061           | 4.34 |
|              | EXP        | 4.153 <sup>a</sup> | 10.864 <sup>a</sup> | 0.381 <sup>a</sup> | /                |      |
|              |            | 4.16 <sup>c</sup>  | 10.82 <sup>c</sup>  |                    |                  |      |
|              |            | 4.17 <sup>d</sup>  | 10.88 <sup>d</sup>  | 0.381 <sup>d</sup> |                  |      |
|              | autre calc | 3.975 <sup>e</sup> | 11.098 <sup>e</sup> |                    | 134 <sup>e</sup> |      |
| $YMn_2Ge_2$  | NM         | 3,9402             | 10,2468             | 0.3676             | 163.289          | 3.64 |
|              | F          | 3,8582             | 10,623              | 0.3763             | 147.25           | 4.12 |
|              | AF         | 3.833              | 10.11               | 0.3802             | 109              | 4.29 |
|              | EXP        | 3.995 <sup>a</sup> | 10.886 <sup>a</sup> | 0.386 <sup>a</sup> | /                |      |
|              |            | 3.98 <sup>c</sup>  |                     |                    |                  |      |
|              |            | 3.975 <sup>d</sup> | 10.76 <sup>d</sup>  | 0.39 <sup>d</sup>  |                  |      |
|              | autre calc | 3.913 <sup>e</sup> | 11.02 <sup>e</sup>  |                    | 111 <sup>e</sup> |      |
| $NdMn_2Ge_2$ | NM         | 3,95781            | 10,10558            | 0.3708             | 160.78           | 3.55 |
|              | F          | 3,87419            | 10,90812            | 0.3732             | 125.041          | 4.31 |
|              | AF         | 3.8766             | 9.84944             | 0.380              | 130.77           | 4.96 |
|              | EXP        | 4.102 <sup>b</sup> | 10.908 <sup>b</sup> | 0.385 <sup>b</sup> | /                |      |

a :Ref. [4].

b :Ref. [7].

c :Ref. [8]

d:Ref. [9]

e: Ref. [10]



**Tableau 5.2:** les énergies totales ( $Ry$ ) et les moments magnétiques ( $\mu_B$ ) calculés avec les paramètres structuraux optimisés

|                                |                   | <b>ENERGIE</b> | <b>M</b>                 | <b>M « R »</b>     | <b>M « Mn »</b>          | <b>M « Ge »</b> |
|--------------------------------|-------------------|----------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|-----------------|
| <b>TOTAL</b>                   |                   |                |                          |                    |                          |                 |
| <b><math>YMn_2Ge_2</math></b>  | <i>NM</i>         | -19774.93145   | /                        | /                  | /                        | /               |
|                                | <i>F</i>          | -19774.96482   | 3.46283                  | /                  | 1.82484                  | /               |
|                                | <i>AF</i>         | -19774.93426   | /                        | /                  | 1.58789                  | /               |
|                                | <i>EXP</i>        |                | 3.8 <sup>a'</sup>        |                    | 2.95 <sup>a'</sup>       |                 |
|                                | <i>autre calc</i> |                | 3.34 <sup>b'</sup>       |                    | 2.23 <sup>b'</sup>       |                 |
|                                |                   |                | 4.45,4.25 <sup>xd,</sup> |                    | 2.39,2.29 <sup>xd,</sup> |                 |
|                                |                   |                |                          |                    | 2.16,2.19 <sup>xe,</sup> |                 |
| <b><math>NdMn_2Ge_2</math></b> | <i>NM</i>         | -32257.3267    | /                        | /                  | /                        | /               |
|                                | <i>F</i>          | -32257.4337    | 6.703                    | 3.1124             | 1.76025                  | /               |
|                                | <i>AF</i>         | -32257.3318    | /                        | /                  | 1.98422                  | /               |
|                                | <i>EXP</i>        |                | 6 <sup>a,b'</sup>        | 2.35 <sup>a'</sup> | 2.7 <sup>a'</sup>        |                 |
|                                | <i>autre calc</i> |                |                          |                    | 1.55 <sup>a'</sup>       |                 |
| <b><math>CaMn_2Ge_2</math></b> | <i>NM</i>         | -14368.5579    |                          |                    |                          |                 |
|                                | <i>F</i>          | -14368.5981    | 3.7695                   | /                  | 1.96918                  | /               |
|                                | <i>AF</i>         | -14368.5848    | /                        | /                  | 2.17461                  | /               |
|                                | <i>EXP</i>        |                |                          |                    | 2.67 <sup>c'</sup>       |                 |
|                                | <i>autre calc</i> |                | 4.53 <sup>xd,</sup>      |                    | 2.44 <sup>xd,</sup>      |                 |
|                                |                   |                |                          |                    | 2.27,2.8 <sup>xe,</sup>  |                 |

a :Ref. [4].

b :Ref. [10].

c :Ref. [12].

d: Ref. [10].

e: Ref. [8].

**Table 5.3:** les énergies totales ( $Ry$ ) et les moments magnétiques ( $\mu_B$ ) calculés avec les paramètres structuraux expérimentaux

|  |                   | <i>ENERGIE</i> | <i>M</i>               | <i>M « R »</i> | <i>M « Mn »</i>        | <i>M « Ge »</i>        |
|--|-------------------|----------------|------------------------|----------------|------------------------|------------------------|
| <i>TOTAL</i>                                 |                   |                |                        |                |                        |                        |
| <b><i>YMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub></i></b>  | <i>NM</i>         | -19774.87713   | /                      | /              | /                      | /                      |
|  | <i>F</i>          | -19774.93459   | 4.1344                 | /              | 2.0311                 | /                      |
|  | <i>AF</i>         | -19774.95786   | /                      | /              | 2.19                   | /                      |
|  | <i>EXP</i>        |                | 3.8 <sup>a</sup>       |                | 2.95 <sup>a</sup>      |                        |
|  | <i>autre calc</i> |                | 3.34 <sup>b</sup>      |                | 2.23 <sup>b</sup>      |                        |
|  |                   |                | 4.45,4.25 <sup>d</sup> |                | 2.39,2.29 <sup>d</sup> | 2.16,2.19 <sup>e</sup> |
| <b><i>CaMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub></i></b> | <i>NM</i>         | -14368.47469   |                        |                |                        |                        |
|  | <i>F</i>          | -14368.539     | 4.6053                 | /              | 2.2859                 | /                      |
|  | <i>AF</i>         | -14368,55086   | /                      | /              | 2.813                  | /                      |
|  | <i>EXP</i>        |                |                        |                | 2.67 <sup>c</sup>      |                        |
|  | <i>autre calc</i> |                | 4.53 <sup>d</sup>      |                | 2.44 <sup>d</sup>      |                        |
|  |                   |                |                        |                | 2.27,2.8 <sup>e</sup>  |                        |

a :Ref. [4].

b :Ref. [10].

c :Ref. [12].

d: Ref. [10].

e: Ref. [8].

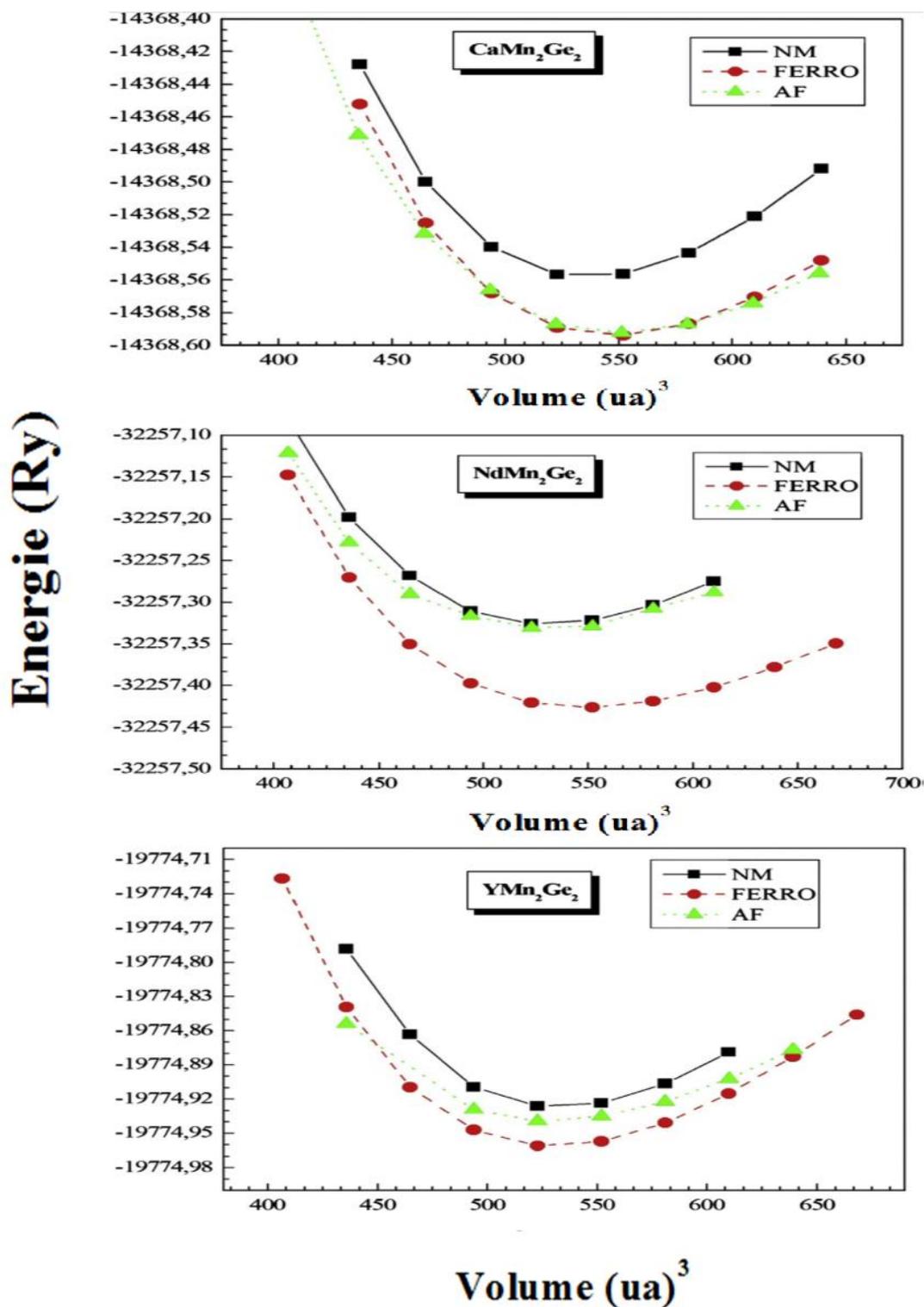


Figure 5.2 variation de l'énergie totale de  $YMn_2Ge_2$ ,  $NdMn_2Ge_2$  et  $CaMn_2Ge_2$  en fonction du volume.

La *Figure 5.2* représentent les variations de l'énergie totale du système en fonction du volume  $V$ , en utilisant la *LSDA* [5], et ceci pour trois phases magnétiques.

D'après ces *figures* on voit clairement que notre investigation théorique prédit que la phase la plus stable est la phase *ferromagnétique* ; ce qui n'est pas conforme avec les résultats expérimentaux portant sur le  $CaMn_2Ge_2$  et le  $YMn_2Ge_2$  [3- 4].

Dans le but d'expliquer ce désaccord entre la théorie et l'expérience, on a entrepris un autre calcul auto cohérent en utilisant les paramètres structuraux expérimentaux disponibles.

Effectivement, le désaccord est dû à la sous-estimation des paramètres structuraux par notre travail théorique, l'utilisation des paramètres structuraux expérimentaux reproduit le comportement trouvé lors de l'expérience (voir *tableau 5.3*), ce qui permet d'attester l'existence d'une distance  $Mn-Mn$  critique corrélée aux valeurs du moment magnétique du manganèse et à la nature du couplage  $Mn-Mn$ .

Le *tableau 5.1* résume les paramètres structurales d'équilibre ( $a$  et  $c$ ), le paramètre interne ( $z$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa première dérivée ( $B'$ ), calculée pour les intermétalliques  $RMn_2Ge_2$  avec ( $R=Y, Nd$  et  $Ca$ ). On retrouve le comportement habituel de la sous-estimation du paramètre du réseau. Nos résultats ont donc une cohérence interne. D'autre part, les géométries prédites par nos calculs *FP-LAPW* sont raisonnablement proches des valeurs prédites par d'autres calculs.

Concernant les propriétés magnétiques, les moments magnétiques obtenus sont en très bon accord avec ceux expérimentaux (voir les *tableaux 5.2* et *5.3*), cependant on note que la configuration magnétique préférée par ces intermétalliques ne peut être comprise sans la considération des distances  $Mn-Mn$  ; qui fut trouvé responsable du couplage magnétiques.

Concernant l'aspect prédictif des propriétés structurales dans ces matériaux, on remarque que les valeurs prédites du *paramètre interne* sont intimement liées au type de couplage magnétique du sous-réseau du manganèse ; le couplage *antiferromagnétique* donne des résultats plus compatibles à ceux expérimentaux ; ce qui permet d'attester l'existence d'une forte corrélation entre le *paramètre interne* générant les positions atomiques du germanium et le couplage magnétique du sous-réseau du manganèse. En plus nous remarquons que ces *composés intermétalliques*

occupent un plus grand volume dans l'état *ferromagnétique* ; ce qui peut être attribué aux corrélations entre spins ; et qui semblent être plus importantes lors d'un alignement équivalents que lors d'un alignement opposé.

D'autre part, nous signalons l'existence d'une importante variation du *module de compressibilité* lors du changement des configurations magnétiques ; les matériaux investis dans ce chapitre présentent une grande dureté dans la phase non magnétique comparée à ceux magnétiques.

## 5.2- Structure électronique :

Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

Les figures 5.3 ; 5.4 et 5.5 représentent les courbes des densités d'états totales (*DOS*) des intermétalliques  $MMn_2Ge_2$  ( $R=Y, Nd$  et  $Ca$ ) pour trois configurations magnétiques.

D'après ces résultats, il est clair que les trois composés présentent la même allure.

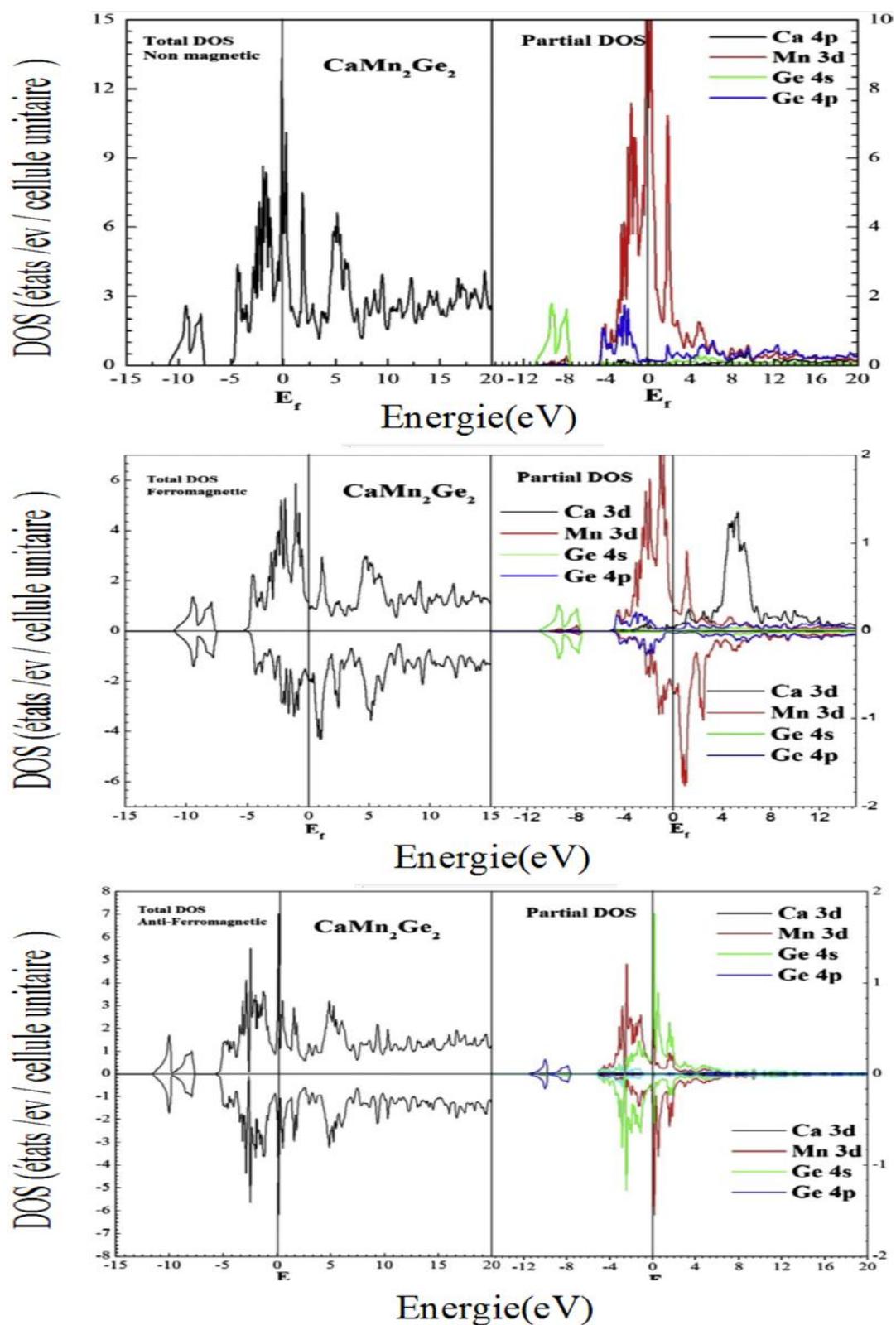


Figure 5.3 Densité d'état totale et partielle du  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  dans l'état paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique

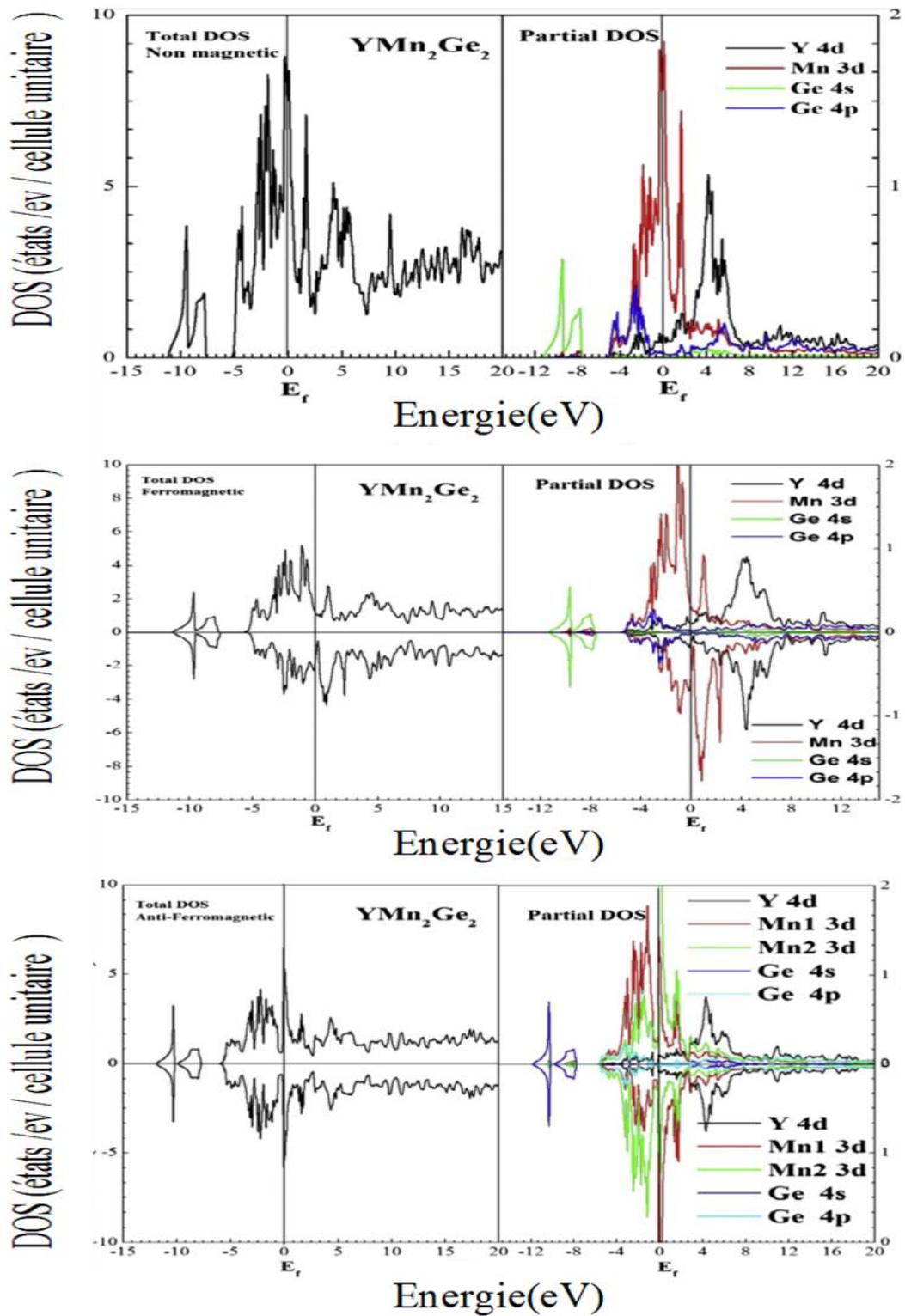


Figure 5.4 Densité d'état totale et partielle du  $YMn_2Ge_2$  dans l'état paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique

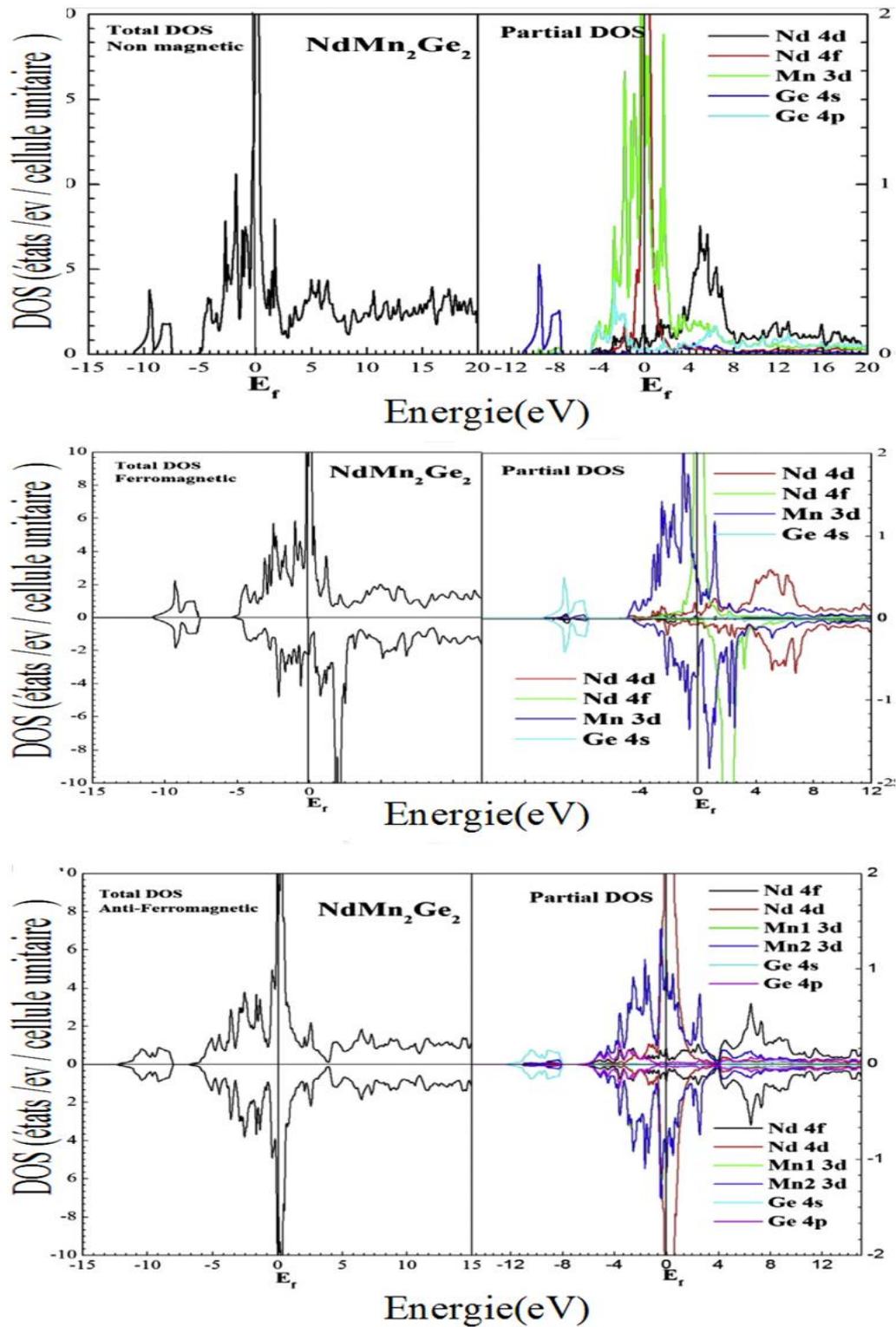


Figure 5.5 Densité d'état totale et partielle du  $NdMn_2Ge_2$  dans l'état paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique



L'analyse des densités d'états totales et partielles révèle quelques conclusions qu'on peut résumer comme suit :

- La densité d'état dans ces matériaux est non nulle au *niveau de fermi* ; attestant ainsi le caractère *métallique* de cette classe de matériaux.
- En comparant les densités d'états des trois composés, nous remarquons que le *manganèse* représente la plus importante contribution autour du *niveau de fermi*, ce qui permet à dire que le *manganèse* serait l'élément directeur des propriétés électriques dans ces composés.
- La présence d'une densité très élevée d'états au *niveau de fermi* (selon le critère de *Stones*) présente une forte indication de l'existence d'un caractère magnétique dans ces composés.
- Les densités d'états dans l'état *ferromagnétique* présente une antisymétrie entre les spins up et les spins down, attestant ainsi l'existence d'un moment totale permanent, cependant dans l'état *antiferromagnétique* la densité d'état suit une allure symétrique indiquant ainsi l'absence d'un moment magnétique résultant.
- En ce qui concerne les différentes contributions atomiques nous pouvant décrire la densité d'état en la décomposant en 3 parties :
  - Entre (-12 et -8) eV la majorité de la densité d'état est due aux orbitales *s* de l'atome de *Germanium*.
  - De (-6 jusqu'au niveau de fermi) la densité d'états provient essentiellement des orbitales *d* de l'atome de *transition*.
  - Cependant ; au delà du niveau de fermi la contribution majeure provient des orbital *d* du *Y (Nd ; Ca)*.

- Le Néodyme est la Seule terre rare présentant une remarquable contribution au *niveau de fermi*, ce qui permet de prévoir une notable participation du néodyme aux propriétés électriques du  $NdMn_2Ge_2$ .

### 5.3 Étude des propriétés élastiques et thermiques :

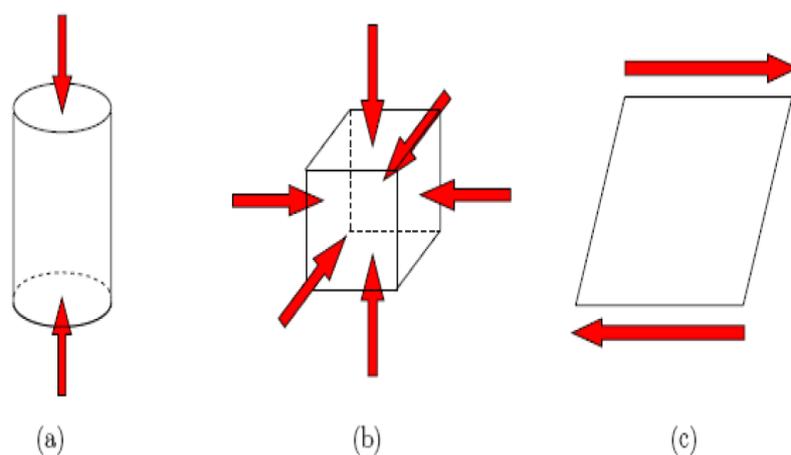
Dans le contexte d'une caractérisation structurale approfondie, La détermination des propriétés *thermoélastique* représentent une tâche indispensable ; vue les fortes corrélations existant entre les grandeurs élastiques et le comportement mécanique [13].

Sans la connaissance plus ou moins détaillé de la nature mécanique d'un composé, on ne peut guère comprendre ces capacités, ni son utilité dans un environnement réel.

L'*élasticité* des solides peut être considérée comme étant la réponse du matériau aux différentes contraintes ou forces appliquées. Les forces sont décrites généralement par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en terme de changements relatifs en dimension ou en forme sont appelées déformations et sont également décrites par des tenseurs. Le rapport *contrainte / déformation* est appelé module élastique. Pour des petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et revient aux conditions initiales une fois les contraintes supprimées. Pour des contraintes importantes, l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée *compression* ; lorsque les forces agissent selon toutes les dimensions, on parle de *contrainte hydrostatique* (voir *figure 5.6*). Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide ; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans d'atomes les uns par rapport aux autres. C'est la manière la plus aisée pour un solide de changer de forme, et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence de défauts cristallins.

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique, comme le module d'élasticité  $C_{ij}$  par exemple. Les paramètres  $C_{ij}$  déterminent la réponse du cristal aux forces externes et

fournissent des informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.



**Figure 5.6 : (a) une contrainte monodimensionnelle (compression), (b) une contrainte hydrostatique, (c) la contrainte de cisaillement**

D'autre part, on note que Les variations en température des propriétés d'un cristal peuvent être décrites au moyen des vibrations de réseau quantifiées (*les phonons*). Ces vibrations prennent la forme de modes collectifs qui se propagent dans le matériau. De telles vibrations du réseau peuvent être considérées comme des ondes acoustiques, et leur vitesse de propagation est celle du son dans le matériau. Pour pouvoir décrire ces effets on considère le *modèle de Debye*, ce modèle décrit d'abord les vibrations du cristal comme des ondes élastiques dans un milieu continu, et ensuite il a été immédiatement reformulé par *Born et von Kàrmàn* [14] pour étudier ces vibrations comme un cas particulier de la dynamique des réseaux. En vertu de ce modèle, il est primordial de commencer par étudier les propriétés macroscopiques comme l'élasticité pour pouvoir soulever le problème de l'étude des propriétés thermiques à partir d'une base plus rigoureuse.

### 5.3.1 Calcul des Propriétés Élastiques

Afin de déterminer les constantes élastiques d'un cristal à l'aide du calcul de l'énergie totale, on déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée  $R = (a, b, c)$  en une autre déformée  $R' = (a', b', c')$  et cela en utilisant une matrice de contrainte  $\delta$  [15].

$$\mathcal{R}' = \mathcal{R} \cdot \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{1}{2}\delta_6 & \frac{1}{2}\delta_5 \\ \frac{1}{2}\delta_6 & 1 + \delta_2 & \frac{1}{2}\delta_4 \\ \frac{1}{2}\delta_5 & \frac{1}{2}\delta_4 & 1 + \delta_3 \end{pmatrix}. \quad (5.1)$$

Les constantes élastique peuvent être extraite a l'aide d'un développement de Taylor de l'énergie totale du système  $E(v, \delta)$ , ou  $\delta$  représente la faible déformation appliqué au Cristal.

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_{i=1}^6 \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + \mathcal{O}(\delta^3) \right) \quad (5.2)$$

Généralement, Les constantes élastique d'une *symétrie tétragonale* forment un tenseur de rang quatre, qui peut être réduit à une matrice  $6 \times 6$ . En tenant compte de la symétrie des directions de la déformation ainsi qu'en utilisant la notation de Voigt [16, 17], et, selon le principe de Neumann, la symétrie particulière d'une cellule cristalline peut imposer des restrictions supplémentaires sur les éléments de la matrice élastique. le tenseur des constantes élastiques prend la forme suivante : [16] :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

En fait, il existe un grand nombre de méthodes *ab-initio* dans la littérature pour le calcul du module d'élasticité [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26]. Dans cette section, nous adoptons une approche fondée sur les travaux de Mehl [20, 21].

Dans cet approche nous utilisons six contraintes afin d'avoir les six constantes élastiques émergentes dans un environnement *tétragonale*.

Les trois premières contraintes peuvent être écrites comme suit :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

et

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

Ces contraintes modifient les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  sans changer la symétrie du cristal, par conséquent les énergies du système pour chaque déformation peuvent être développés comme suit :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} + C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)) \quad (5.7)$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{ZZ})\delta^2 + O(\delta^3)) \quad (5.8)$$

$$C_{ZZ} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (5.9)$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0\left(\frac{C_{33}}{2} + O(\delta^3)\right) \quad (5.10)$$

Contrairement aux précédentes, les trois contraintes restantes sont *orthorhombiques* et *monocliniques* et peuvent être présentés comme suit :

$$D_4 = \begin{pmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & \delta \\ \delta & \delta & 1 + \delta^2 \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

Et

$$D_6 = \begin{pmatrix} (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} & \delta & 0 \\ \delta & (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

Les énergies pour ces déformations sont données par :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)) \quad (5.14)$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(4(C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)) \quad (5.15)$$

Et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2(C_{66})\delta^2 + O(\delta^4)) \quad (5.16)$$

Dans le tableau (5.4), nous résumons les résultats ( $C_{ij}$ ) trouvé pour les composés intermétalliques  $RMn_2Ge_2$ . À notre connaissance, aucune valeur expérimentale des constantes élastiques n'est apparue dans la littérature, ce qui nous conduit à considérer nos résultats comme des critères de comparaison pour d'éventuelles recherches

expérimentales. Toutefois, malgré qu'il n'y a pas de résultats expérimentaux ou théoriques concernant les propriétés mécaniques de nos *intermétalliques*, nous signalons que dans tous nos calculs, l'énergie de déformation est définie positive ; comme le prouve la réalisation des critères de stabilité de *Born* [14] :

$$C_{11} > |C_{12}|; (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2; C_{44} > 0; C_{66} > 0. \quad (5.17)$$

Ces relations indiquent que les composés *RMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>* sont stables contre les déformations élastiques.

D'après les résultats du *tableau 5.4* on remarque que pour les trois composés, la  $C_{11}$  est plus importante que la  $C_{33}$  et que la  $C_{44}$  est plus grande que la  $C_{66}$ , ce qui montre clairement le caractère *anisotropique* dans ces matériaux.

Les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$  représentent la dureté du matériau face à une contrainte uniaxiale selon les axes 'a' et 'c', les résultats obtenus nous permettent de dire que ces composés seraient plus résistants lors d'une déformation selon les axes 'a' et 'b' que lors d'une déformation selon l'axe 'c'. En plus, on mentionne que vu que  $C_{44}$  est plus grande que  $C_{66}$ , les déformations selon les plans [100] (010) seraient plus aisées qu'une déformation selon [100] (001).

Afin de vérifier la cohérence de la relaxation effectuée pour l'obtention des constantes élastiques, nous pouvons comparer le module d'élasticité isostatique ("*bulk modulus*" en anglais) donné dans le *tableau (5.1)* avec ceux calculés via les  $C_{ij}$  par l'approche de *Voigt* (hypothèse de déformation uniforme) [28, 29],

$$B = \frac{1}{9}\{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\} \quad (5.18)$$

ainsi que par celui de *Reuss* (contrainte uniforme) [30], qui se trouve être normalement équivalentes pour l'étude d'un cristal en volume.

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (5.18)$$

$$\text{Ou } C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (5.19)$$

$$\text{et } M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (5.20)$$

Nous pouvons remarquer que la marge entre  $[B_R, B_V]$  est constante et faible.

Ceci peut être vu comme une estimation très conservatrice de l'erreur dans nos constantes élastiques.

Les approximations de *Voigt* et de *Reuss* fournissent, en effet, une estimation du comportement élastique d'un matériau isotrope pour le cas d'un échantillon polycristallin.

Un tel milieu aurait un cisaillement simple et constant,  $G$ , majoré par

$$G_V = \frac{1}{30}(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (5.21)$$

$$G_R = 15\left(\frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{(C_{11}-C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}\right)^{-1} \quad (5.22)$$

**Tableau 5.4:** les constantes élastiques  $C_{ij}$ , les bulk ( $B_V;B_R$ ) et ( $G_V;G_R$ ) dans l'approximation de *Voigt–Reuss–Hill*, des intermétalliques  $YMn_2Ge_2$ ,  $CaMn_2Ge_2$  et  $NdMn_2Ge_2$  ( tous les données du tableau sont en *GPa*).

|              | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{66}$ | $B_V$   | $B_R$   | $G_V$  | $G_R$ |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|--------|-------|
| $YMn_2Ge_2$  | 249.87   | 93.41    | 105.4    | 196.66   | 125.75   | 100.32   | 144.984 | 143.785 | 96.512 | 86.41 |
| $CaMn_2Ge_2$ | 199.29   | 64.90    | 88.66    | 170.86   | 104.95   | 77.82    | 117.101 | 117.082 | 79.359 | 70.75 |
| $NdMn_2Ge_2$ | 224.58   | 74.33    | 102.32   | 151.93   | 112.28   | 79.25    | 128.783 | 126.493 | 82.237 | 66.39 |

Nous pouvons voir aussi que la gamme de  $G$  est grande par rapport à celle du module de compressibilité. Quoi qu'il en soit, les limites de *Voigt et Reuss* peuvent être en moyenne, proposées par *Hill* [31], pour produire une estimation du module de cisaillement d'un polycristal.

$$B_{VRH} = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (5.23)$$

$$G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (5.24)$$



Ces valeurs peuvent être utilisées pour déterminer le coefficient de *Poisson*:

$$\sigma = \frac{3B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})} \quad (5.25)$$

Le coefficient de Poisson est intimement lié aux changements volumique de la cellule unitaire et aux forces interatomique entre les atomes constituant le cristal, si  $\sigma = 0.5$  on aspecte qu'aucun changement volumique va se produire, cependant si  $\sigma$  est inferieur a 0.5 on s'attend a un considerable changement volumique associé lors d'une déformation élastique.

Tous les coefficients de *Poisson* obtenu (*tableau 5.5*) sont inferieur à 0.5, ce qui nous permet de prédire un considerable changement volumique dans ces intermétalliques lors d'une déformation élastique.

Enfin on note que le module de *Young*, [constante reliant la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation du matériau isotrope]; a été calculé selon l'équation :

$$Y = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})} \quad (5.26)$$

**Tableau 5.5:** les bulk ( $B_{VRH}$ ) et ( $G_{VRH}$ ) dans l'approximation de *Voigt–Reuss–Hill*, le facteur de Poisson ( $\sigma$ ) et le module de Young ( $Y$ ) des intermétalliques  $YMn_2Ge_2$ ,  $CaMn_2Ge_2$  et  $NdMn_2Ge_2$  (tous les données du tableau sauf le facteur de Poisson ( $\sigma$ ) sont en *GPa*).

|              | $B_{VRH}$ | $G_{VRH}$ | $Y$     | $\sigma$ | $B/G$ |
|--------------|-----------|-----------|---------|----------|-------|
| $YMn_2Ge_2$  | 144.384   | 91.462    | 226.549 | 0.238    | 1.58  |
| $CaMn_2Ge_2$ | 117.091   | 75.054    | 185.522 | 0.235    | 1.56  |
| $NdMn_2Ge_2$ | 127.638   | 74.31     | 186.70  | 0.256    | 1.71  |

Nos résultats (*tableau 5.5*) montrent bien que l' $YMn_2Ge_2$  est légèrement plus dure que le  $NdMn_2Ge_2$  et  $CaMn_2Ge_2$ , avec un *Bulk*, un module de *cisaillement* et un module de *Young* plus grands. Les coefficients de *Poisson* des les trois composés restent proche

de la valeur de *Cauchy*, 0.25. Selon le critère de *Pugh* [32], un matériau est fragile si le rapport  $B/G$  est inférieur ou égale à 1.75. Notre investigation montre que la valeur de  $B/G$  se trouve aussi bien dans la limite de *la ductilité* que de *la fragilité*.

### 5.3.2 Propriétés thermodynamique :

L'accès aux propriétés thermodynamique d'un composé représente un outil précieux immergent dans de nombreux champs scientifique, y compris la géophysique [33], la métallurgie et la science des matériaux [34, 35]. Un des avantages principaux du calcul des propriétés thermodynamiques dépendantes de pression et de température est la facilité avec laquelle des conditions extrêmes et inaccessibles par des moyens expérimentaux, peuvent être modelées.

En effet, à condition qu'il n'y ait aucune difficulté technique (de calcul), les effets de pression peuvent être expliqués simplement par la compression de la géométrie du cristal. Cependant, l'inclusion des effets de température est un peu plus sensible vue qu'elles sont principalement liées aux degrés de liberté vibratoires du cristal.

Il y a essentiellement deux manières traditionnelles d'incorporer la température dans un calcul théorique : les simulations de *dynamique moléculaires* [36, 37] et *l'approximation quasiharmonique*.

Dans ce contexte, on note que L'équation d'état (*EOS*) et le potentiel chimique sont les propriétés thermodynamiques principales d'un solide.

L'*EOS* d'une phase cristalline donnée détermine son comportement en ce qui concerne principalement les changements de la pression ( $p$ ) et de la température macroscopiques ( $T$ ). Des mesures expérimentales sont quotidiennement effectuées pour déterminer *l'EOS* de nouveaux matériaux afin de la prolonger à des intervalles de pression et/ou de température plus large. Les résultats sont habituellement exprimés en termes de nombre réduit de paramètres en adaptant les données expérimentales pression-volume à une équation empirique. Le potentiel chimique  $\mu$  (équivalent à la fonction de *Gibbs molaire*,  $GM$ ) est cependant la grandeur essentielle gouvernant la stabilité de phase ainsi que les divers changements.

Bien que ses mesures ne soient pas aussi communes, leurs effets en termes de transition de phase et gammes de stabilité sont une partie très importante en science expérimentale.

Du côté théorique, la détermination de l'*EOS* et du potentiel chimique à partir des méthodes de premiers principes est également l'un des objectifs principaux de la physique et de la chimie du solide. Pour les obtenir, on doit prêter une attention particulière au concept de l'état d'équilibre thermodynamique.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe et souffre d'une pression hydrostatique constante, l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs hors équilibre de la phase cristalline [38].

$$G_{static}(X; p, T) = E(X) + pV(X) + A_{VIB}(X; T) \quad (5.27)$$

Pour une configuration donnée, tous les paramètres internes sont recueillis dans le vecteur  $X$  de configuration, incluent ainsi toute les caractéristiques géométriques de la structure envisagés, c.-à-d. les longueurs de la cellule unitaire, les angles indépendants de la phase, et les coordonnées cristallographiques libres des atomes (positions non-fixes de Wyckoff). Cependant,  $E(x)$  est l'énergie totale (ou l'énergie cohésive, si nous plaçons l'énergie zéro aux composants infiniment séparés) du cristal, Le second terme «  $PV$  », correspond à l'état constant produit par une *pression hydrostatique*, et le troisième terme  $A_{vib}$  représente l'énergie libre de *Helmholtz*, qui inclut la contribution vibratoire à l'énergie interne. Le calcul rigoureux de  $A_{vib}$  exige la connaissance des niveaux vibratoires exacts, mais il est usuel d'utiliser l'approximation *quasiharmonique* [38] :

$$A_{VIB} = \int_0^{\infty} \left[ \frac{1}{2} \hbar\omega + KT \ln(1 - e^{-\hbar\omega/KT}) \right] g(X; \omega) d\omega \quad (5.28)$$

Où  $g(x; \omega)$  représente les phonons ou la densité des états vibratoires.

La limite *quasi-harmonique* est différente de l'approximation *harmonique* rigide, elle permet à la *densité des états* de varier avec la configuration du cristal, et elle permet d'inclure les contributions *anharmoniques* dans une certaine mesure.

A partir de l'équation (5.27), Il est clair que le calcul des états d'équilibre  $(p, T)$  exige la connaissance de  $E(x)$ ,  $V(x)$ , et  $g(x; \omega)$ .

Et Puisque  $V(x)$  peut aisément être calculé pour n'importe quelle phase donnée, une première approche dans laquelle les effets vibratoires (pour une température finie et au zéro absolu) sont négligés est généralement utilisée.

Dans cette approche statique, l'énergie statique de Gibbs hors équilibre, devient :

$$G_{statique}(x,p) = E(x) + pV(x) .$$

Une fois que  $G_{statique}$  est entièrement ou partiellement minimisé par rapport à  $X$ , l'*EOS* statique du solide est récupérée comme  $V(p) = V[x_{opt}(p)]$ , et son potentiel chimique comme  $G(p) = G_{statique}(x_{opt}(p), p)$ .

Récemment, Quelques méthodes ont été développées pour minimisé entièrement  $G(x; p, T)$  par rapport à  $X$  dans l'approximation *quasi-harmonique* ; dont on utilise des simples paires de potentiels dans la simulation [39]. Cependant, lors d'une étude de premier principe, la minimisation de  $G(x;p,T)$  est infaisable. Ce fait a motivés les chercheurs pour développer un *modèle non-empirique* pour inclure les effets thermiques d'une manière générale après un calcul probablement cher de la surface d'énergie potentielle d'une phase cristalline [40-45]. Maintenant, on possède des techniques permettant l'exploitation des propriétés thermodynamique en se basant sur une quantité minimale de données, (par exemple un ensemble de paires d'énergies et de volumes par formule unitaire). La simplicité des conditions rend ces techniques complètement général, bien qu'on s'attende à ce que sa fonctionne mieux pour les cristaux fortement symétriques.

#### a. Le modèle quasi-harmonique de Debye

Supposons qu'un algorithme *ab initio* [46-50] approprié est disponible pour calculer la surface  $E(x)$ . Alors, avant que le *modèle quasi-harmonique de Debye* puisse être correctement appliqué, cette surface multi variable doit être transformée en une courbe  $E(V)$ .

Ceci peut être fait de deux manières équivalentes :

*D'une part*, puisque le volume est habituellement une fonction simple des paramètres de réseau, on peut minimiser  $E(x)$  pour un ensemble de volumes fixes, par exemple, optimisant les coordonnées, les angles, et les rapports internes de longueur de cellules ( $c/a$  et  $b/a$ ) ; écrivant  $V = abc f(\alpha, \beta, \gamma) / Z = a^3 g(\alpha, \beta, \gamma, b/a, c/a)$ , où  $Z$  est le nombre de molécules par cellule unitaire,  $f$  et  $g$  dépendent du système cristallin et du réseau de Bravais de la phase.

la longueur de cellules est alors défini sans équivoque pour chaque volume comme étant  $a = [V/ g(\alpha, \beta, \gamma, b/a, c/a)]^{1/3}$ .

Ceci produit une courbe  $E(V) = E(x_{opt}(V))$  qui contient les points de la surface qui ont la plus basse énergie pour différents hyperplans equivolumentiques.

*D' autre part*, on peut exécuter des optimisations statiques à plusieurs pressions constantes, en utilisant la fonction  $G_{statique}(x; p) = H_{statique}(x, p) = E(x) + pV(x)$  pour obtenir  $x_{opt}(p)$ . Comme nous avons montré dans ce qui a précédé, ceci mène à l'EOS statique  $V(p) = V(x_{opt}(p))$ , qui permet par la suite d'obtenir  $E(p) = E(x_{opt}(p))$ , et permet d'obtenir ainsi  $E(p) = E(x_{opt}(p))$ .

Puisque l'EOS sera un tableau de valeurs  $(V, p)$ , nous pouvons l'inverser pour obtenir des paires  $(E, V)$ , comme on veut.

Les deux procédures sont équivalentes, et les deux courbes  $E(V)$  sont les mêmes, ainsi le choix d'une de ces procédures changera seulement les points sélectionnés à partir de la courbe simple.

Puisque, la courbe  $E(V)$  est l'ingrédient principal pour les différentes procédures numériques de minimisation, les points  $V$  devraient être utilisés d'une façon homogène, et ils devraient enjamber des valeurs au-dessus et au-dessous du volume d'équilibre  $V_0$  (à pression nulle). Ainsi, si aucune information précédente sur l'EOS de  $V(p)$  n'est disponible, les optimisations à volume fixes sont préférées, employant une grille appropriée de volume. Ceci évite le choix d'une grille de pression qui devrait engendrer des pressions négatives (physiquement non acceptable).

Un mot important devrait être donné ici. Puisque nous choisissons une correspondance univoque  $X(V)$  entre les configurations et les volumes, donnés par le

calcul statique, nous supposons effectivement que les effets thermiques sur les configurations peuvent être réduits aux effets thermiques sur le volume.

Ayant  $X = X_{opt}(V)$  (dans le cas d'un calcul statique), et vu qu'habituellement les effets induits de pression à température constante sont bien traités, ça peut aussi être une bonne approximation pour reproduire les effets induits de température, mais ça sera seulement vrai quand les effets vibratoires agissent en tant que limite hydrostatique, c.-à-d qu'ils soient isotrope.

Après le calcul statique, l'équation (5.27) peut être réécrite comme suit :

$$G_{static}(X_{opt}(V); p, T) = E(X_{opt}(V)) + pV + A_{VIB}(X_{opt}(V); T) \quad (5.29)$$

Du fait que  $G$  est fonction de  $(V ; p, T)$  seulement. La prochaine étape consistera à utiliser le modèle de Debye de la densité d'états de phonon pour écrire la contribution vibratoire  $A_{vib}$

$$A_{VIB}(\Theta; T) = nKT \left[ \frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T) \right] \quad (5.30)$$

Où  $\Theta$  est la température de Debye,  $n$  est le nombre d'atomes par cellule unitaire, et  $D$  est l'intégrale de Debye définie comme :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (5.31)$$

La température de Debye du solide  $\Theta$  dans l'équation (5.30), est liée à la vitesse moyenne du son, puisque dans la théorie de Debye les vibrations du solide sont considérées comme des ondes élastiques. Assumant un solide isotrope, avec  $\sigma$  le coefficient de Poisson [51],  $\Theta$  peut être calculé à partir de [40] :

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} (6\pi^2 V^{1/2} r)^{1/3} \sqrt{\frac{B_s}{M}} \mathcal{F}(\sigma) \quad (5.32)$$

Où  $M$  est la masse moléculaire par cellule unitaire,  $B_s$  est le module de compressibilité adiabatique et  $\mathcal{F}(\sigma)$  est donnée par [42,43] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (5.33)$$

$\Theta$  est ainsi une fonction de  $x$  à l'égard de sa dépendance de  $V$ ,  $B_S$  et  $\sigma$ .

En outre, le coefficient de poisson peut être considéré comme constante pour tous les solides à une bonne approximation. Et comme  $B_S$  mesure la compressibilité du cristal, il peut être rapproché par la compressibilité statique, et en outre de sa dépendance en  $x$ , il peut être simplifié comme :

$$B_S \simeq B_{static}(X) \simeq B_{static}(X_{opt}(V)) = V \left( \frac{d^2 E(X_{opt}(V))}{dV^2} \right) = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (5.34)$$

Ainsi, la dépendance de  $\Theta$  en  $x$  peut être transformée en une dépendance en  $V$ , et qui exige seulement le calcul de dérivés de la courbe  $E(V)$ .

Nous sommes maintenant en mesure d'obtenir les paires  $(p, T)$  d'équilibre par la minimisation de

$$G(V; p, T) = E(V) + pV + A_{VIB}(\Theta(V); T) \quad (5.35)$$

Par rapport à «  $V$  », ce qui est équivalent à écrire :

$$\left( \frac{\partial G(V; p, T)}{\partial V} \right)_{p, T} = 0 \quad (5.36)$$

De cette façon, les volumes  $V(p, T)$  qui minimise  $G$  donnent à l'équation d'état thermique,  $V(p, T) = V_{opt}(p, T)$ , et le potentiel chimique,  $\mu(p, T) = G(V_{opt}(p, T))$ .

En plus vue nos prétention sur la configuration interne, nous pouvons également obtenir  $x(p, T) = x(V(p, T))$ .

En conclusion, le module de compressibilité isotherme est défini par la relation thermodynamique d'équilibre suivante :

$$B_T(p, T) = -V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (5.37)$$

Où  $V$  est le volume d'équilibre.

En vertu de la condition (5.36) qui définit le volume d'équilibre on peut réécrire le module de compressibilité isotherme comme suit :

$$B_T(p, T) = \left[ V \left( \frac{\partial^2 G(V; p, T)}{\partial V^2} \right)_{p, T} \right]_{V_{opt}(p, T)} = 0 \quad (5.38)$$



Dans ce travail, Les propriétés thermiques de nos composés ont été déterminés en utilisant le modèle quasi-harmonique dans le quelle la température de Debye ne dépend que du volume du cristal :  $\Theta_D(V)$ . Cette méthode, mise en œuvre dans le code *GIBBS*, où son implémentation est décrite avec tous ses détails dans la réf. [52]. Elle requiert seulement un ensemble de points  $\{V, E(V)\}$  autour de la géométrie d'équilibre.

La courbure de la fonction  $E(V)$  change avec le volume. Elle augmente considérablement à mesure que le volume du cristal baisse, et diminue lorsque le cristal se dilate.

Cette asymétrie entre la courbure à gauche et à la droite du volume d'équilibre est à l'origine de la dépendance du volume en  $\Theta_D$  (voire équation (5.34)), et c'est la principale raison de la capacité du modèle quasi harmonique de Debye à prédire le comportement à basse température du cristal, y compris la dépendance de  $V(T)$ .

**Tableau 5.6:** Sélection des propriétés thermiques à 300 K : coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$  en  $10^{-5} K^{-1}$ ) ; capacités calorifiques ( $C_v$  et  $C_p$  en  $J/mol K$ ) ; Bulk isotherme et adiabatique ( $B$  et  $B_s$ , en  $GPa$ ) et la température de Debye ( $\Theta_D$  en  $K$ ).

|                                       | $\alpha$ | $C_p$  | $C_v$  | $B$    | $B_s$  | $\Theta_D$ |
|---------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|------------|
| <i>YMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub></i>  | 3.75     | 114.58 | 111.77 | 138.58 | 142.06 | 449.43     |
| <i>CaMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub></i> | 4.56     | 116.08 | 112.68 | 109.87 | 113.18 | 432.19     |
| <i>NdMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub></i> | 4.42     | 118.34 | 114.89 | 118.36 | 121.91 | 387.65     |

Le tableau (5.6) contient une sélection des propriétés thermiques prévues pour les trois composés intermétalliques (*YMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>*, *NdMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>* et *CaMn<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>*) à température ambiante (300K). Le principal aspect de ces résultats constitue l'étroite ressemblance des trois composés.

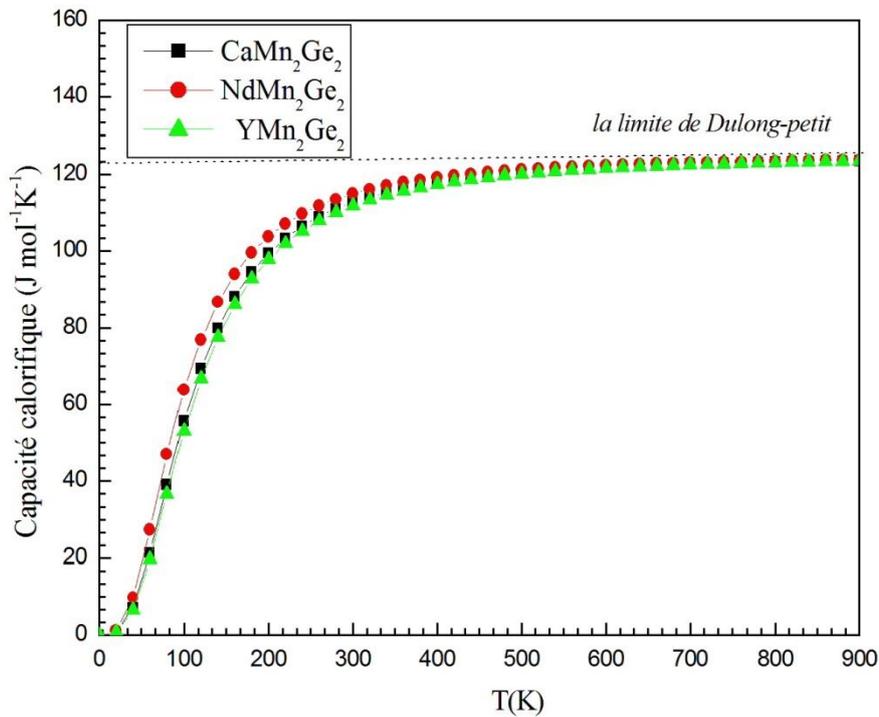
Cependant, le composé à base de d'*Yttrium* est un peu plus compact et possède néanmoins un plus grand module de compressibilité. En conséquence, les cristaux à

base de *Calcium* et *Néodyme* montrent des coefficients de *dilatation thermique* légèrement plus grands, amenant ainsi à des températures de *Debye* plus petites.

Les valeurs de capacité calorifiques à pression constante sont toujours plus grandes que celle a volume constant, prouvant ainsi la relation bien établie entre  $C_p$  et  $C_v$  :

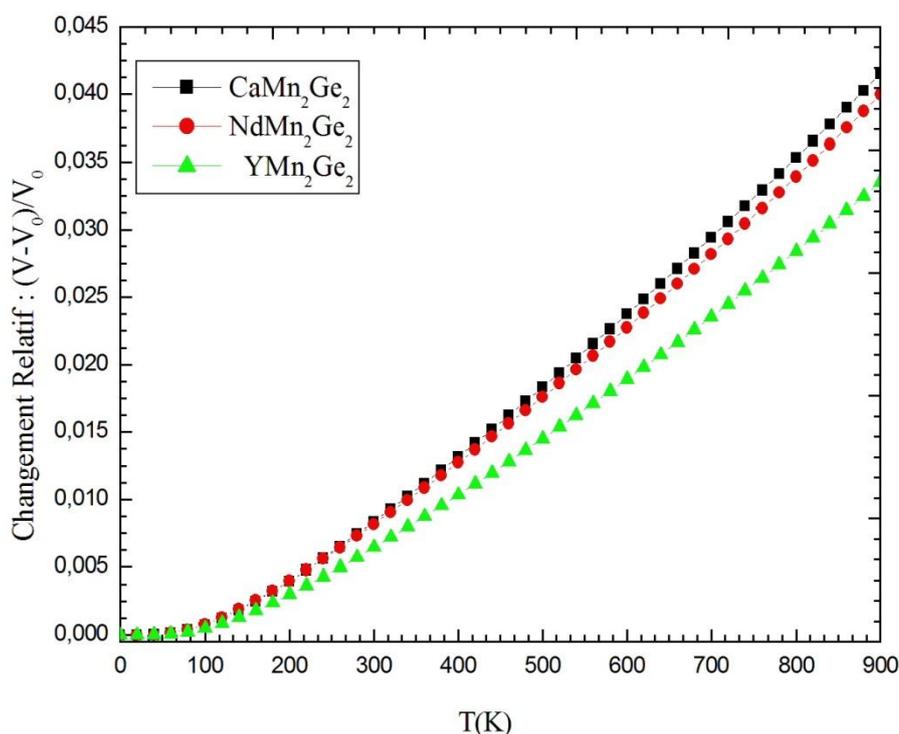
$$C_p - C_v = \alpha^2 (T)BVT \quad (5.39)$$

Ou  $\alpha$  est le coefficient de dilatation thermique,  $B$  le module de compressibilité,  $V$  le volume et  $T$  la température absolue.



**FIG. 5.5:** Variation de la capacité calorifique à volume constant des cristaux  $RMn_2Ge_2$  avec la température.

La capacité calorifique à volume constant  $C_v$  des trois cristaux présentent des comportements similaires sous l'effet de la température : à très basse température en est face à une dépendance en  $T^3$ , cependant au-delà de  $400\text{K}$   $C_v$  est assez proche de la limite classique de Dulong-Petit  $3rR = 15R$  ( $123.5 \text{ J/mol K}$ ) (voir la figure (5.5)).



**FIG. 5.6:** Variation de la dilatation thermique relative  $(V-V_0/V_0)$ , des cristaux  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$ ;  $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$  et  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  avec la température.

La figure (5.6) représente la dilatation thermique relative  $((V-V_0)/V_0)$ , où  $V_0$  décrit l'état d'équilibre) en fonction de la température pour les trois composés.

Nos composés montrent un comportement similaire en fonction de  $T$ . À très basse température la dilatation est négligeable et la courbe commence avec une pente nulle, puis elle augmente fortement entre 100 et 200 K, et au delà de 200 K, la dilatation thermique arrive à un régime linéaire.

## Bibliographie

- [1] Khalid HALICH, Contribution à la synthèse et à l'étude des propriétés magnétiques de phases intermétalliques  $RTX$  et  $RT_2X_2$  (R = Ca, La et lanthanoïdes, T = métaux de transition, X = métalloïdes) de symétrie quadratique, thèse de doctorat, université Louis Pasteur de Strasbourg, 2004.
- [2] Karl A. Gschneidner, and LeRoy Eyring Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 12, Elsevier, 1989.
- [3] Richard WELTER, propriétés structurales et magnétiques de siliciures et germaniures ternaires  $RTX$  et  $RT_2X_2$  : R:: Ca, Ba, Sc, Y, La et lanthanoïdes; T :: Mn et métaux des groupes 8 à 10, thèse de doctorat, université Nancy I, 1994.
- [4] N. P. Kolmakova and A. Sidorenko, low temperature physics, 28 (2002) 8.
- [5] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [7] Y.Q. Chen, J. Luo, J.K. Liang, J.B. Li, G.H. Rao, J. Alloys Comp. 489 (2010) 13.
- [8] S. Di Napoli, A.M. Llois, G. Bihlmayer, S. Blügel, Phys. Rev. B 75 (2007) 104406.
- [9] G. Just, P. Paufler, J. Alloys Comp. 232 (1996) 1.
- [10] S. Soliman, J. Alloys Comp. 571 (2013) 69.
- [11] A. Szytula, J. Leciejewicz, Handbook Phys. Chem. Rare Earths 12 (1989) 133.
- [12] G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche, B. Malaman, J. Alloys Comp. 210 (1994) 213.
- [13] Emmanuel betranhandy, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : Modélisation des propriétés physico-chimiques, l'université bordeaux I, 2005.
- [14] M. Born and T. von Kármán. "Vibrations in space-gratings (Molecular frequencies)." *Phys. Z.* **13**, (1912) 297.

- [15] Morteza Jamal, Tetra-elastic: a Package for calculating elastic tensors of tetragonal Phases by using second-order derivative with Wien2k Package, 2013.
- [16] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices (Oxford Univ. Press, Oxford, USA, 1985).
- [17] S. Bhagavantam, Crystal symmetry and physical properties (Academic Press, London, New York, 1996).
- [18] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 174103.
- [19] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* **65**, (2002) 104104.
- [20] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47**, (1993) 2493.
- [21] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al., *Phys. Rev. B* **41**, (1990) 10311.
- [22] F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev. B* **63**, (2001) 094113.
- [23] L. Fast and J. M. Wills, *Phys. Rev. B* **51**, (1995) 17431
- [24] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* **41**, (1985) 494.
- [25] M. Catti, *Acta Crystallogr. A* **45**, (1989) 20 .
- [26] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña and B. Amrani *Comput Mater. Sci.* **47** (2010) 655.
- [27] M. Catti, A. Pavese, R. Dovesi, C. Roetti, and M. Causà, *Phys. Rev. B* **44**, (1991) 3509.
- [28] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, (1928).
- [29] I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *Scripta Materialia* **59**, (2008) 1099–1102.
- [30] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, (1929) 49–58.
- [31] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* **65**, (1952) 349–354.
- [32] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, (1954) 823–843.
- [33] R.M. Wentzcovitch, Y.G. Yu, Z. Wu, Thermodynamic properties and phase relations in mantle minerals investigated by first principles quasiharmonic theory, in: Theoretical and Computational Methods in Mineral Physics: Geophysical Applications, in: Reviews in Mineralogy & Geochemistry, vol. 71, Mineral. Soc. Amer., Chantilly, VA, 2010, pp. 59–98.
- [34] D. Errandonea, C. Ferrer-Roca, D. Martinez-Garcia, A. Segura, O. Gomis, A. Muoz, P. Rodriguez-Hernandez, J. Lopez-Solano, S. Alconchel, F. Sapina, High-pressure x-ray diffraction and ab initio study of  $Ni_2Mo_3N$ ,  $Pd_2Mo_3N$ ,  $Pt_2Mo_3N$ ,

Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N, and Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N: Two families of ultra-incompressible bimetallic interstitial nitrides, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 174105.

[35] B. Alling, E.I. Isaev, A. Flink, L. Hultman, I.A. Abrikosov, Metastability of fcc-related Si–N phases, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 132103

[36] D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, 2009.

[37] M. Allen, D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, 1989.

[38] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, 1971.

[39] M.B. Taylor, G.D. Barrera, N.L. Allan, T.H.K. Barron, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 14380.

[40] M.A. Blanco, PhD Thesis, Universidad de Oviedo, 1997, URL <http://web.uniovi.es/qcg/mab/tesis.html>.

[41] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Molec. Struct. Theochem* 368 (1996) 245.

[42] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.

[43] E. Francisco, G. Sanjurjo, M.A. Blanco, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.

[44] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.

[45] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, V. Luaña, *Comput. Phys. Comm.* 103 (1997) 287.

[46] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, V. Luaña, *Comput. Phys. Comm.* 103 (1997) 287.

[47] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, *Comput. Phys. Comm.* 59 (1990) 399.

[48] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, M. Causà, N.M. Harrison, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL98 User's Manual*, 1998;

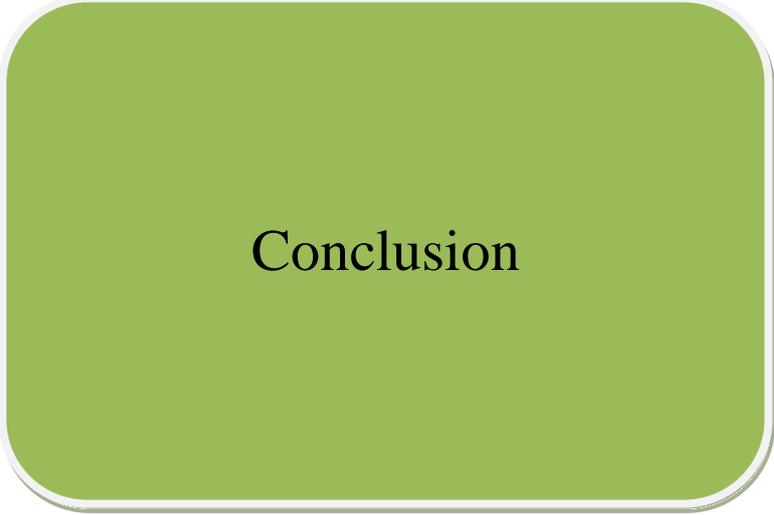
See: <http://www.chimifm.unito.it/teorica/crystal/crystal.html>.

[49] X. Gonze, et al., *Comput. Mater. Sci.* 25 (2002) 478.

[50] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.

[51] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, 1991

[52] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, (2004) 57.



**Conclusion**



En définitive, ce travail apporte quelques informations inédites sur les propriétés structurales, électronique et magnétiques des phases équiatomiques  $MM'_2Ge_2$  isotypes de  $ThCr_2Si_2$  où  $M=Ca, Y, Nd$  ;  $M'=Mn, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir$ .

Cette étude a été motivée par la diversité des propriétés physiques existant dans cette classe de matériaux (magnétisme itinérant, valences intermédiaires, fermions lourds, supraconductivité ...) avec des diagrammes de phase très compliqués, ainsi que par les relations cruciales existant entre le comportement magnétique et les propriétés structurales.

Dans notre travail, nous avons déterminé en premier lieu les propriétés structurales des intermétalliques  $MM'_2Ge_2$  où  $M'=Cu, Ru, Rh, Pd, Ir$  dans leur phase paramagnétique en utilisant la méthode *FP-LAPW*, avec l'approximation de la densité locale (*LDA*).

Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales avec une légère sous-estimation des paramètres structuraux.

Cependant, nous avons remarqué que la géométrie de nos composés ne suit pas une règle claire (constante) lors de l'évolution (changement) des entités atomiques constitutives, attestant ainsi les fortes corrélations ainsi que la variété d'interactions existant dans cette classe de composés.

Les valeurs calculées des modules d'élasticité des systèmes étudiés confirment la rigidité importante de ces composés. Ce qui peut leur conférer des propriétés de stabilité intéressantes.

Nous avons également étudié les propriétés électroniques de notre composé en déterminant les densités d'états totales et partielles. Les résultats ont montré que la densité est non nulle au niveau de *fermi*, déclarant ainsi le caractère métallique de ces matériaux.

Dans la deuxième partie de notre travail on s'est intéressé à l'étude des intermétalliques ternaires  $MMn_2Ge_2$  où  $M=Ca, Y$  et  $Nd$ .

L'investigation des propriétés magnétiques des composés à base de manganèse (seul métal de transition porteur d'un moment magnétique dans ces matériaux) a permis d'attester l'existence d'une distance *Mn-Mn* critique corrélée aux valeurs du moment magnétique du manganèse et à la nature du couplage *Mn-Mn*.

L'analyse de la densité d'états illustre bien le caractère métallique de ces composés et montre que le manganèse joue un rôle important dans leurs conductivités électriques. Enfin, Une analyse des propriétés thermo-élastiques à montrer le caractère ductile dans cette classe de matériaux.



Publications



# Ab initio study of the structural, electronic, elastic and thermal properties of $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$ (R = Ca, Nd and Y) intermetallic compounds



O. Miloud Abid<sup>a</sup>, A. Yakoubi<sup>a</sup>, A. Tadjer<sup>b</sup>, R. Khenata<sup>c,\*</sup>, R. Ahmed<sup>d</sup>, G. Murtaza<sup>e</sup>, S. Bin Omran<sup>f</sup>, Sikander Azam<sup>g</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Etudes des Matériaux et Instrumentations Expérimentales, Université Djilali Liabes de Sidi Bel-Abbes, 22000, Algeria

<sup>b</sup> Modeling and Simulation in Materials Science Laboratory, Physics Department, University of Sidi Bel-Abbes, Sidi Bel-Abbes, Algeria

<sup>c</sup> Laboratoire de Physique Quantique de la Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000, Algeria

<sup>d</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, UTM Skudai, 81310 Johor, Malaysia

<sup>e</sup> Materials Modeling Laboratory, Department of Physics, Islamia College University, Peshawar, Pakistan

<sup>f</sup> Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

<sup>g</sup> New Technologies – Research Center, University of West Bohemia, Univerzitni 8, 306 14 Pilsen, Czech Republic

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 5 April 2014

Received in revised form 18 July 2014

Accepted 18 July 2014

Available online 27 July 2014

### Keywords:

Intermetallic compounds

Ab initio calculations

Magnetic properties

Elastic properties

Mechanical properties

Thermal properties

## ABSTRACT

Intermetallic  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  ternary compounds have attracted considerable attention from researchers in recent years because they show strong indications for novel magnetic characteristics and they have the potential to reveal the mechanism of superlattices. The study of the paramagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic phases affirms the strong dependence to the distance between atomic species in these compounds. In this study, we investigated the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of the intermetallic  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  (R = Ca, Nd and Y) compounds. To carry out this study, we used the full potential (FP) linearized (L) augmented plane wave plus local orbitals (APW + lo), a scheme of calculations developed within the frame work of density functional theory (DFT). To incorporate the exchange correlation (XC) energy and corresponding potential into the total energy calculations, local density approximation (LDA) parameterized by Perdew and Wang is taken into account. Analysis of the density of states (DOS) profile illustrates the conducting nature of these intermetallic compounds; with a predominantly contribution from the R and Mn-d states. At ambient conditions, calculations for elastic constants ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{33}$  and  $C_{66}$ ) are also performed, which point to their brittle character. In addition, the quasi harmonic Debye model was used to predict the thermal properties, together with relative expansion coefficients and heat capacity.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In the recent past, intermetallic ternary compounds, particularly  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$ , where R indicates rare earth metal elements, have been considered in several studies [1–8] owing to their captivating novel physical properties, which have a fundamental role in their practical use. These novel physical properties are primarily attributed to the inclusion of a third element. The addition of the third element in the formula of intermetallic ternary compounds and the presence of transition metals, such as Mn, results in the transformation of their crystal structure, conduction electrons concentration, inter-atomic distance, among other properties.

Consequently, the possibility of new materials with novel magnetic properties is envisaged.

$\text{RMn}_2\text{Ge}_2$ , a class of intermetallic compounds, exhibits the tetragonal BaA14 type of crystal structure and its variations. To date, a limited number of these compounds have been synthesized and their properties investigated.  $\text{RT}_2\text{X}_2$  is their general chemical formula, where R indicates rare earth metals, T indicates transition metals (3d, 4d or 5d) and X indicates silicon/germanium [9].

Although ternary intermetallic compounds of the  $\text{RT}_2\text{X}_2$  family have been investigated, including a number of research reports published in scientific journals,  $\text{RT}_2\text{X}_2$  with X = Ge or Si has become a steady field of interest among scientific researchers [5–7,10,11]. This is because the  $\text{RT}_2\text{X}_2$  (X = Ge or Si) family manifests a large variety of intriguing physical properties, including superconductivity, variable-valence effects and heavy fermions system [5]. Among  $\text{RT}_2\text{X}_2$ , manganese featuring  $\text{RMn}_2\text{X}_2$  intermetallic compounds are

\* Corresponding author. Address: LPQ3M-Laboratory, Faculty of Science and Technology, Mascara University, 29000 Mascara, Algeria. Fax: +213 45802923.

E-mail address: [khenata\\_rabah@yahoo.fr](mailto:khenata_rabah@yahoo.fr) (R. Khenata).

of particular interest because they display magnetic ordering at high temperatures, in contrast to other compounds of this class [5]. Neutron diffraction data indicates that the rare earth sublattices in ternary intermetallic compounds exhibit a large variety of ordering schemes (see Fig. 1):

- (i) In the  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$  compound there is a collinear antiferromagnetic structure of the *AFil* type below  $T_N = 437$  [5].
- (ii) In the  $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$  compound for temperatures above  $T_C = 336$  the Mn subsystem has a collinear antiferromagnetic structure of the *AFI* type in which the magnetic moment is perpendicular to the *c*-axis and below  $T_C$  this compound has a commensurate ferromagnetic structure of the *Fmc* type, with a ferromagnetic component along the *c* axis. At still lower temperatures (250 K) a helical ferromagnetic structure of the *Fmi* type arises in the Mn subsystem [5].
- (iii) The  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  has an *AFI* antiferromagnetic structure with an antiparallel impalement of Mn planes along *c*-axis [3].

In the literature, the crystal structure of the  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  compounds has been reported as a body-centred-tetragonal with a space group of *I4/mmm* consisting of a unit cell with two formula units. R, Ge and Mn atoms are stacked in layers in a sequence given as R–Ge–Mn–Ge–R–Ge–Mn–Ge–R along the *c*-axis [9]. From a magnetic viewpoint, these intermetallic compounds consist of two different subsystems with R and Mn atoms. These two different subsystems and their mutual interaction are the fundamental source of their unique magnetic properties [11]. Some important studies have been reported related to the magnetic properties of this class of materials. Although some studies have investigated the magnetic properties of  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  compounds, a comprehensive understanding of how their physical properties relate to their magnetic properties is lacking. Therefore, further studies associated with their physical properties for the exploitation of their potential and understanding of their underlying science is urgently needed.

In this regard, atomistic first-principles calculations of their geometrical parameters and electronic band structure will aid our understanding of  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  ( $\text{R} = \text{Ca}, \text{Nd}$  and  $\text{Y}$ ) compounds. This is because a better understanding of their electronic structure will provide insight view to improve their mechanical as well as

physical properties. Moreover, first-principles calculations will provide indications of their potential applications as well as predictions regarding their electronic and magnetic characteristics that are inaccessible to experiment.

In this study, we applied DFT with a plane-wave basis set to evaluate the structural, electronic, mechanical and bonding characteristics of  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  ( $\text{R} = \text{Ca}, \text{Y}$  and  $\text{Nd}$ ) intermetallic compounds. Using the FP-L(APW) + lo ab initio approach realized in WIEN2k, the lattice constants, total density of states (DOS), elastic constants and thermodynamics properties of  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  ( $\text{R} = \text{Ca}, \text{Nd}$  and  $\text{Y}$ ) were calculated at the level of LDA, and the obtained results were analyzed.

This paper has been divided into four parts. In Section 2, we briefly describe the computational techniques used in this study. The most relevant results obtained for the structural, elastic, electronic and thermodynamic properties for the studied compounds are presented and discussed in Section 3. Finally, in Section 4 we summarize the main conclusions of our work.

## 2. Computational details

The crystal structure of the  $\text{RT}_2\text{X}_2$  intermetallic compounds has been reported to be a body-centred-tetragonal with a space group of *I4/mmm*, first determined for  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  by Ban and coworkers [12]. For the  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  ( $\text{R} = \text{Ca}, \text{Nd}$  and  $\text{Y}$ ) compounds, in order to perform our calculations, two formula unit cells were simulated using experimental lattice parameters [3–5,9]. The R atoms ( $\text{Ca}, \text{Nd}$  and  $\text{Y}$ ),

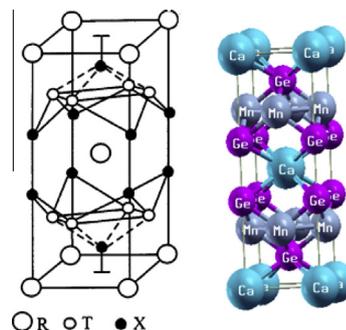


Fig. 2. Crystal structure of  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  in the  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  type phase.

Table 1

The lattice parameters, *a* and *c* (in Å), internal parameters *Z*, bulk modulus *B* (in GPa) and the pressure derivative of the bulk modulus *B'* for  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  ( $\text{R} = \text{Ca}, \text{Y}, \text{Nd}$ ) compounds. Experimental and theoretical data are quoted for comparison.

|                            |                    | <i>a</i>            | <i>c</i>            | <i>Z</i>            | <i>B</i>           | <i>B'</i> |   |
|----------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|-----------|---|
| $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$ | NM                 | 3.8549              | 10.7529             | 0.3695              | 136.074            | 4.44      |   |
|                            | F                  | 3.8939              | 10.7625             | 0.3725              | 117.097            | 4.46      |   |
|                            | AF                 | 3.8689              | 10.3356             | 0.380               | 96.061             | 4.34      |   |
|                            | Exp.               |                     | 4.153 <sup>a</sup>  | 10.864 <sup>a</sup> | 0.381 <sup>a</sup> | /         | / |
|                            |                    |                     | 4.16 <sup>c</sup>   | 10.82 <sup>c</sup>  |                    |           |   |
|                            |                    |                     | 4.17 <sup>d</sup>   | 10.88 <sup>d</sup>  | 0.381 <sup>d</sup> |           |   |
| Other calc.                | 3.975 <sup>e</sup> | 11.098 <sup>e</sup> |                     | 134 <sup>e</sup>    |                    |           |   |
| $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$  | NM                 | 3.9402              | 10.2468             | 0.3676              | 163.289            | 3.64      |   |
|                            | F                  | 3.8582              | 10.623              | 0.3763              | 147.25             | 4.12      |   |
|                            | AF                 | 3.833               | 10.11               | 0.3802              | 109                | 4.29      |   |
|                            | Exp.               |                     | 3.995 <sup>a</sup>  | 10.886 <sup>a</sup> | 0.386 <sup>a</sup> | /         | / |
|                            |                    |                     | 3.98 <sup>c</sup>   |                     |                    |           |   |
|                            |                    |                     | 3.975 <sup>d</sup>  | 10.76 <sup>d</sup>  | 0.39 <sup>d</sup>  |           |   |
| Other calc.                | 3.913 <sup>e</sup> | 11.02 <sup>e</sup>  |                     | 111 <sup>e</sup>    |                    |           |   |
| $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$ | NM                 | 3.95781             | 10.10558            | 0.3708              | 160.78             | 3.55      |   |
|                            | F                  | 3.87419             | 10.90812            | 0.3732              | 125.041            | 4.31      |   |
|                            | AF                 | 3.8766              | 9.84944             | 0.380               | 130.77             | 4.96      |   |
|                            | Exp.               | 4.102 <sup>b</sup>  | 10.908 <sup>b</sup> | 0.385 <sup>b</sup>  | /                  | /         |   |

<sup>a</sup> Ref. [5].

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

<sup>c</sup> Ref. [19].

<sup>d</sup> Ref. [20].

<sup>e</sup> Ref. [8].

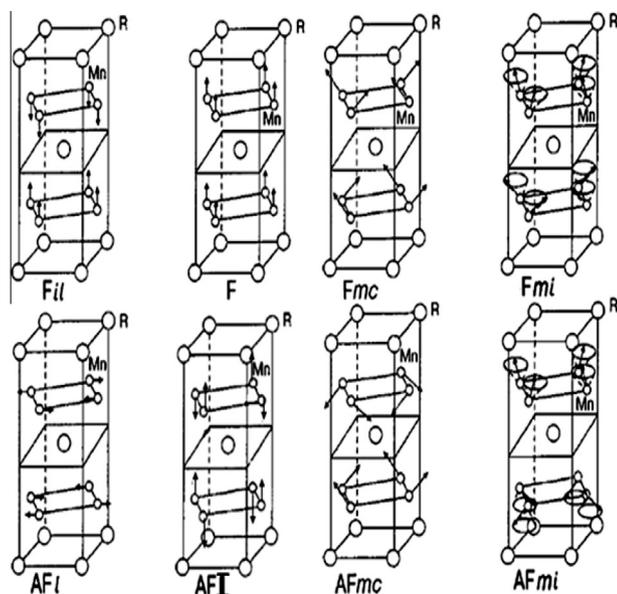


Fig. 1. Magnetic structures of the manganese subsystem observed in  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  intermetallic compounds.

Ge and Mn elements were found to be layered in a sequence (R–Ge–Mn–Ge–R–Mn–Ge–R) perpendicular to the *c*-axis [9] in the crystal unit cell. Following the  $I4/mmm$  space group, the R (Ca, Nd and Y), Mn and Ge atoms are located at (0, 0, 0), (0, 1/2, 1/4) and (0, 0, Z) sites of Wyckoff coordinates, respectively. The crystal structure of  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  is shown in Fig. 2.

To carry out the first-principles calculations FP-L(APW) + lo scheme implemented in WIEN2k, computational code was used [13]. This full potential approach does not make any shape approximation for charge density and potential. In this approach, the APW + lo basis set was used to depict the electronic structure for all atoms and their corresponding orbitals because this approach drastically reduces the computational time and efficiently meets the convergence criteria at lesser  $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}$  values. To utilize semi-core states, local orbital extensions were included.

To perform calculations in this scheme, the crystal unit cell is partitioned into two sections: non-overlapping muffin tin (MT) spheres and the interstitial space. To expand electronic wave functions inside the atomic spheres, a radial solution of the Schrödinger equation with spherical harmonics are used, whereas in the remaining space (called the interstitial space), plane waves are used. Alternatively,

for the expansion of charge density and potential, lattice harmonics are used inside MT spheres and a Fourier series is made operational outside these spheres. Exchange and correlation interactions are dealt with the local density approximation (LDA), as proposed by Perdew and Wang [14]. The total energy cutoff parameter that controls the convergence has chosen to be  $K_{\text{max}} = 8.0/R_{\text{MT}}$ . Inside the MT spheres, the maximum value of the quantum number  $l_{\text{max}}$  is set to 10 for atomic wave functions, whereas truncation of the Fourier expanded charge density is performed at  $G_{\text{max}} = 12 \text{ (Ryd)}^{1/2}$ .

A mesh of  $11 \times 11 \times 11$  *k*-points, resulting in 128 special *k*-points, has been used to perform integration over the first Brillouin zone, as in Monkhorst and Pack [15]. By making use of eigenvectors and the corresponding eigenvalues at these points, the tetrahedral integration scheme is implemented to determine the density of states (DOS). The values of the atomic radii ( $R_{\text{MT}}$ ) are 2.2 a.u for Y, 2.2 a.u for Nd, 2.0 a.u for Ca, 2.0 a.u for Mn and 2.2 a.u for Ge. The electronic configurations for Y, Nd, Ca, Mn and Ge are Y: [Kr]  $5s^2 4d^1$ , Nd: [Xe]  $6s^2 4f^4$ , Ca: [Ar]  $4s^2$ , Mn: [Ar]  $4s^2 3d^5$  and Ge: [Ar]  $4s^2 3d^{10} 4p^2$ . In our computations, inner-shell electrons (subshells of the noble gas cores) were explicitly differentiated from valence shell electrons.

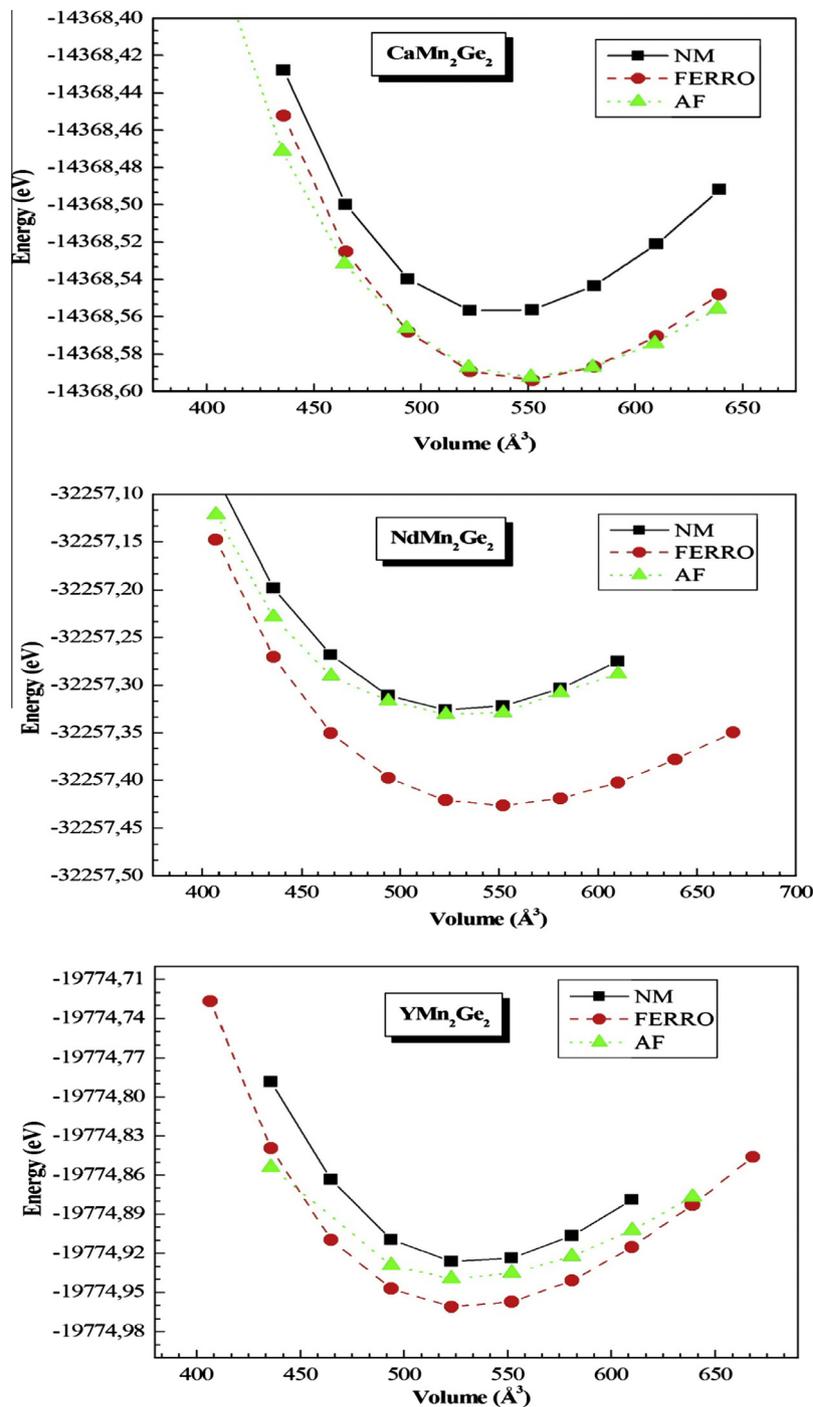


Fig. 3. Calculated total energies versus volume of intermetallic  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$ : (a)  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$ , (b)  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$ , and (c)  $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$ .

### 3. Results and discussions

As a starting point, values of the experimental lattice parameters [16,17] were used to model crystal unit cells for each compound, and then lattice parameters and atomic positions were allowed to vary until a force on the atoms of less than 1.0 mRyd/a.u was achieved. Afterwards, optimizations of the unit cell geometry were performed with respect to the external stress via total energy minimization. The obtained data is then fitted into the Murnaghan equation of state [18] for obtaining equilibrium structural parameters. A summary of the calculated results for structural parameters (lattice constants, bulk moduli and values of their pressure derivatives) is given in Table 1 for intermetallic  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$  compounds in paramagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic phases. Our calculated theoretical results predict that the ferromagnetic state, for all studied compounds, is more stable (see Fig. 3). Our results are in disagreement with the experimental

data which determine the antiferromagnetism nature for  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  compounds. In fact, many studies suggest that the physical properties of  $\text{RMn}_2\text{X}_2$  compounds are very sensitive to the interatomic distances and the overlapping between neighboring ions [21,22], and prove strong correlation between the magnetic properties and the separation between Mn layers [23–27]. So, in order to affirm this suggestion and to enhance our prediction of stability we have also done a self consistent calculation using experimental parameters ( $a$ ,  $c$  and internal free parameters  $Z$ ). The performed calculations predicts the antiferromagnetic structure to be the more stable (lower energy) for  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  compounds. The results are in great agreement with experiment, which leads to say that there is a strong dependence to the distance between atomic species in intermetallic compounds as suggested by anterior studies. In other words, the dominant factor determining the magnetic moments comes actually from the in-plane magnetic order and from the lattice constants.

**Table 2**  
Calculated total energies and magnetic moments for  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  (R = Ca, Y, Nd) compounds using the optimized parameters.

|                            |             | Energie      | M total                 | M "R"             | M "Mn"                  | M "Ge"                  |
|----------------------------|-------------|--------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$  | NM          | –19774.93145 | /                       | /                 | /                       | /                       |
|                            | F           | –19774.96482 | 3.46283                 | /                 | 1.82484                 | /                       |
|                            | AF          | –19774.93426 | /                       | /                 | 1.58789                 | /                       |
|                            | Exp.        |              | 3.8 <sup>a</sup>        |                   | 2.95 <sup>a</sup>       |                         |
|                            | Other calc. |              | 3.34 <sup>b</sup>       |                   | 2.23 <sup>b</sup>       |                         |
|                            |             |              | 4.45, 4.25 <sup>d</sup> |                   | 2.39, 2.29 <sup>d</sup> | 2.16, 2.19 <sup>e</sup> |
| $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$ | NM          | –32257.3267  | /                       | /                 | /                       | /                       |
|                            | F           | –32257.4337  | 6.703                   | 3.1124            | 1.76025                 | /                       |
|                            | AF          | –32257.3318  | /                       | /                 | 1.98422                 | /                       |
|                            | Exp.        |              | 6 <sup>a,b</sup>        | 2.35 <sup>a</sup> | 2.7 <sup>a</sup>        | 1.55 <sup>a</sup>       |
| $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$ | NM          | –14368.5579  |                         |                   |                         |                         |
|                            | F           | –14368.5981  | 3.7695                  | /                 | 1.96918                 | /                       |
|                            | AF          | –14368.5848  | /                       | /                 | 2.17461                 | /                       |
|                            | Exp.        |              |                         |                   | 2.67 <sup>c</sup>       |                         |
|                            | Other calc. |              | 4.53 <sup>d</sup>       |                   | 2.44 <sup>d</sup>       | 2.27, 2.8 <sup>e</sup>  |

<sup>a</sup> Ref. [9].

<sup>b</sup> Ref. [5].

<sup>c</sup> Ref. [3].

<sup>d</sup> Ref. [8].

<sup>e</sup> Ref. [19].

**Table 3**  
Calculated total energies and magnetic moments for  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  (R = Ca, Y, Nd) compounds using experimental parameters.

|                            |             | Energie      | M total                 | M "R" | M "Mn"                  | M "Ge"                  |
|----------------------------|-------------|--------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------------------------|
| $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$  | NM          | –19774.87713 | /                       | /     | /                       | /                       |
|                            | F           | –19774.93459 | 4.1344                  | /     | 2.0311                  | /                       |
|                            | AF          | –19774.95786 | /                       | /     | 2.19                    | /                       |
|                            | Exp.        |              | 3.8 <sup>a</sup>        |       | 2.95 <sup>a</sup>       |                         |
|                            | Other calc. |              | 3.34 <sup>b</sup>       |       | 2.23 <sup>b</sup>       |                         |
|                            |             |              | 4.45, 4.25 <sup>d</sup> |       | 2.39, 2.29 <sup>d</sup> | 2.16, 2.19 <sup>e</sup> |
| $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$ | NM          | –14368.47469 |                         |       |                         |                         |
|                            | F           | –14368.539   | 4.6053                  | /     | 2.2859                  | /                       |
|                            | AF          | –14368.55086 | /                       | /     | 2.813                   | /                       |
|                            | Exp.        |              |                         |       | 2.67 <sup>c</sup>       |                         |
|                            | Other calc. |              | 4.53 <sup>d</sup>       |       | 2.44 <sup>d</sup>       | 2.27, 2.8 <sup>e</sup>  |

<sup>a</sup> Ref. [9].

<sup>b</sup> Ref. [5].

<sup>c</sup> Ref. [3].

<sup>d</sup> Ref. [8].

<sup>e</sup> Ref. [19].

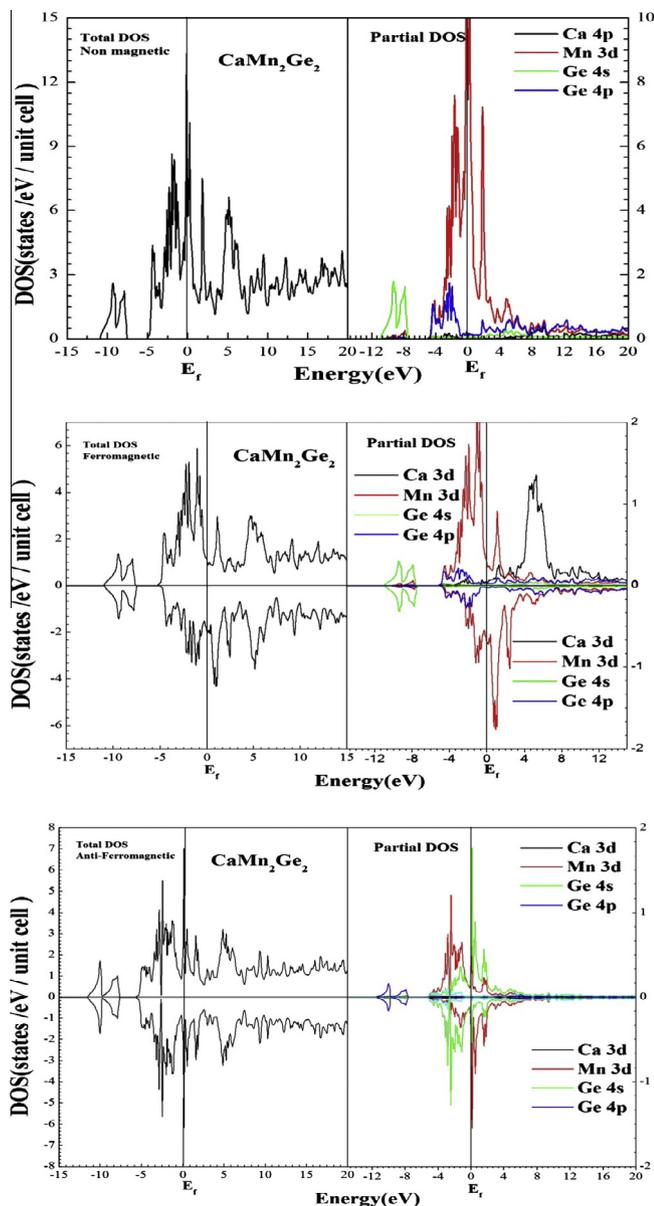


Fig. 4. Calculated total and partial densities of states of  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  in nonmagnetic, ferromagnetic, and antiferromagnetic phases.

In addition, in Tables 2 and 3 summarize the results of our calculation with theoretical and experimental parameters, respectively. The calculated values of magnetic parameters have been shown along with previously reported experimental results. From the comparison, it is clear that our first-principles calculations of magnetic parameters are in good agreement with experimental measurements.

To acquire a view of the nature of bonding in  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  ( $R = \text{Ca}$ ,  $\text{Nd}$  and  $\text{Y}$ ) intermetallic compounds, calculations of the total and partial electronic density of states (DOS) were performed, and the obtained results are displayed in Figs. 4–6. From the analysis of the DOS profile of the studied phases, it is noted that the electronic structure of the constitutional atoms influences their chemical bonding. This is because electrons with different energies in the region of Fermi energy ( $E_F$ ) influence it differently, and this results in the formation of different chemical bonds. However, in nonmagnetic, ferromagnetic, and antiferromagnetic phases of all of the compounds, similar DOS profiles were observed. Comparing the total DOS for  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  and local DOS for Mn, Ge and R ( $R = \text{Ca}$ ,

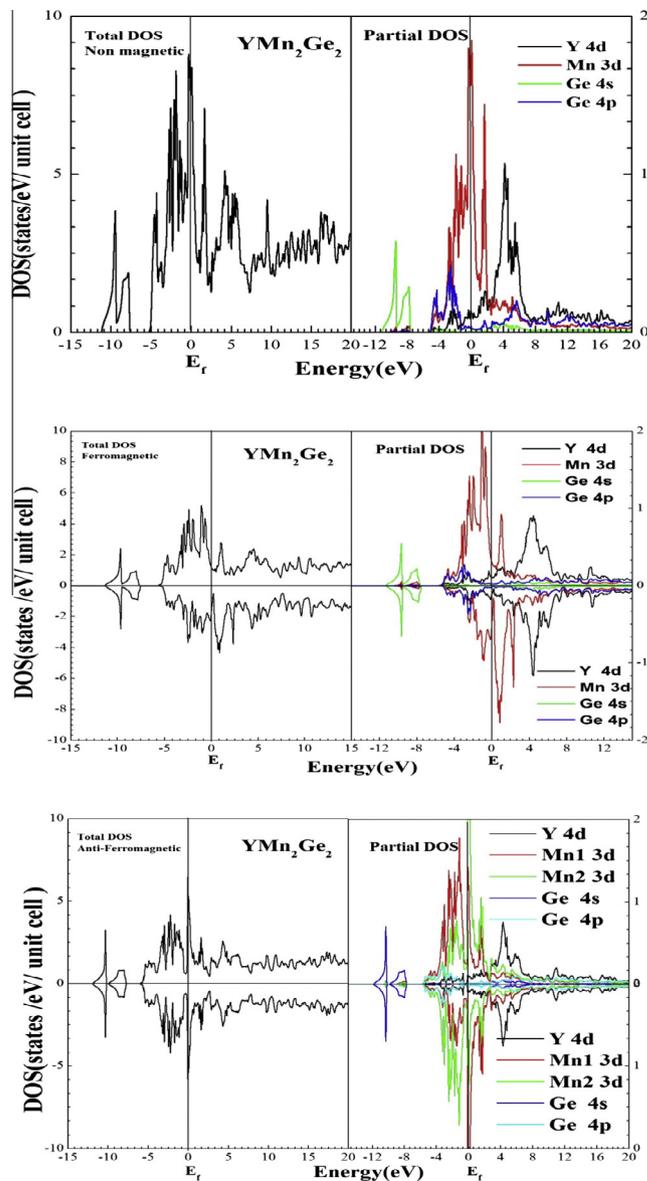


Fig. 5. Calculated total and partial densities of states of  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$  in nonmagnetic, ferromagnetic, and antiferromagnetic phases.

and  $\text{Y}$ ) (see Figs. 4–6), it is found that the main contribution to the conductivity of  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  compounds is due to the presence of Mn electrons. We also noted that the value of density of states is non-zero at the Fermi level and, correspondingly, shows no band gap for these compounds. This demonstrates the metallic character for these compounds (metallic bonding). Because of the similar crystal structures of  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  compounds and the same nature of chemical bonding, their properties are therefore expected to be comparable. Following this, Figs. 4–6 show that the states corresponding to Mn-3d and Ge-4s4p preserve similar features in these compounds. Similarly, peak structures in the DOS profile and their relative peak heights also exhibit, to some extent, similarity. However, distinctive differences were observed for the  $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$  compound, reflecting the notable contribution of Nd atoms at the Fermi level.

Elastic properties of solids play a fundamental role in determining the response of a material crystal to the external stresses and also provide sound knowledge about the stability of its structure. Moreover, elastic properties provide insight into the inter-atomic



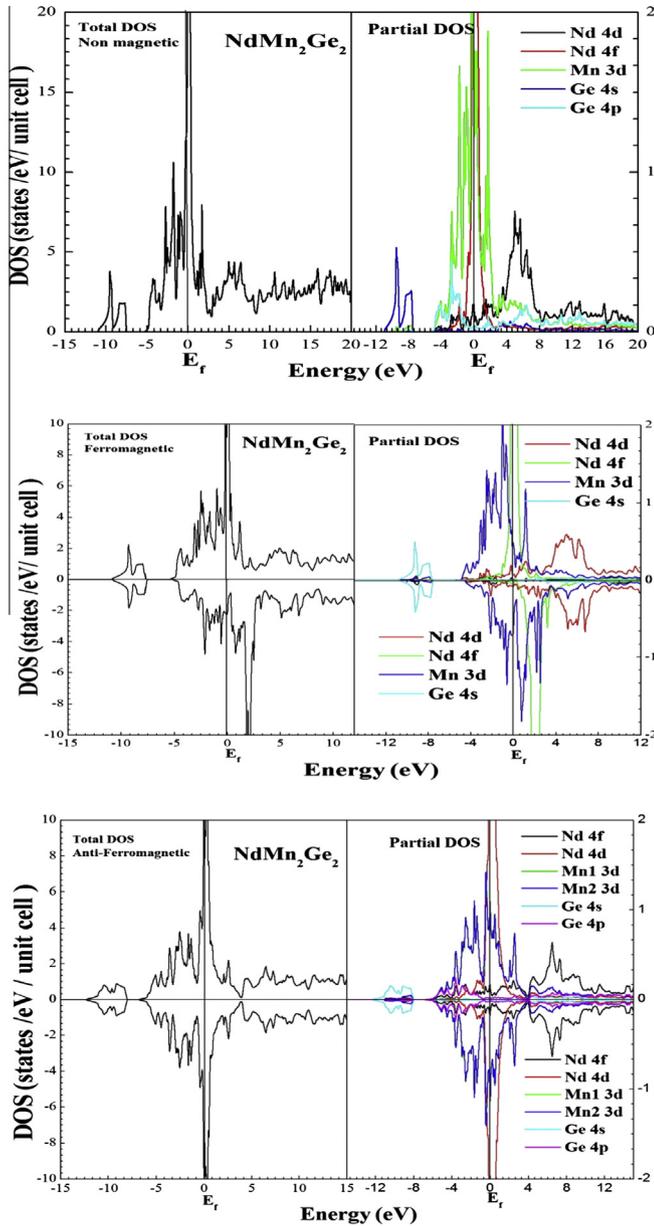


Fig. 6. Calculated total and partial densities of states of  $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$  in nonmagnetic, ferromagnetic, and antiferromagnetic phases.

bonding forces as well as the dynamical behavior of the crystal. From the elastic tensor of the single crystals, a great deal of the mechanical properties concerning polycrystalline materials can be calculated. Elastic properties are understood by knowing elastic constants well. To depict elastic behavior of a material, twenty-one independent elastic constants are required; however, by following the tetragonal symmetry approach as described by Mehl et al. [28], six independent elastic constants ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{46}$  and  $C_{66}$ ) are sufficient for their characterization. In this approach, to characterize the elastic constants, the lattice system is stressed by applying a small amount of strain, and the corresponding total energy of the distorted system is expressed via Taylor expansion. Six elastic constants require six different strains for their description, which makes the calculations difficult to handle. Fortunately, first-principles ground state total energy calculations can perform this job efficiently. In this work, we have performed the calculation of elastic constants with Morteza's package [29], based on the approach of Mehl et al. as incorporated in the WIEN2k code. After evaluating

the elastic constants, following the Voigt (V) [30] and Reuss (R) [31] scheme, bulk modulus ( $B$ ) and shear modulus ( $G$ ) of a single crystal are expressed in terms of elastic constants as in Ref. [32]:

$$B_V = \frac{1}{9} \{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}\} \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{30} (M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (2)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (3)$$

$$G_R = 15 \left( \frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)^{-1} \quad (4)$$

where

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (5)$$

and

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (6)$$

Obtained results for  $B$  and  $G$  calculated within relation 1–4 (for a single crystal) are used to approximate their values for polycrystalline material by employing the Voigt–Reuss–Hill (VRH) [33] approximation as follows:

$$B_{\text{VRH}} = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (7)$$

$$G_{\text{VRH}} = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (8)$$

To determine the Poisson ratio and Young modulus, the following relations were used:

$$\sigma = \frac{3B_{\text{VRH}} - 2G_{\text{VRH}}}{2(3B_{\text{VRH}} + G_{\text{VRH}})} \quad (9)$$

$$Y = \frac{9B_{\text{VRH}}G_{\text{VRH}}}{2(3B_{\text{VRH}} + G_{\text{VRH}})} \quad (10)$$

Calculated elastic constants for  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$ ,  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  and  $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$  are shown in Table 4. For all three compounds, the stability criteria:  $C_{11} > |C_{12}|$ ;  $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$ ;  $C_{44} > 0$ ;  $C_{66} > 0$  gives positive values confirming the stability of the crystal structure.

Our results show that  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$  is the hardest compound among the three investigated compounds because it shows higher values of bulk, shear and Young modulus than the other two compounds. The value of the calculated Poisson ratio is almost the same and closer to the Cauchy value, i.e., 0.25, for all three systems. Pugh's criterion [34] predicts the brittle/ductile nature of a material. This criterion is based on the  $B/G$  ratio. According to this criterion, if the  $B/G$  ratio is  $\leq 1.75$ , the material is considered to be brittle; otherwise, it is ductile. Our calculated results for the  $B/G$  ratio is 1.58 for  $\text{YMn}_2\text{Ge}_2$ , 1.56 for  $\text{CaMn}_2\text{Ge}_2$  and 1.72 for  $\text{NdMn}_2\text{Ge}_2$ , suggesting the brittle nature and expected failure of their ductile deformation for all three compounds.

Study of the thermal properties provides information about the phase stability, melting point, strength and bonding nature, among other properties. In this work, we examined the thermal properties of the intermetallic  $\text{RMn}_2\text{Ge}_2$  compounds using a DFT-based approach. To determine the thermal properties, we use the quasi-harmonic Debye model (realized in the form of GIBBS computer code and integrated in the WIEN2k computational package) in which Debye temperature ( $\theta_D$ ) is expressed as a function of crystal volume ( $V$ ), such as  $\theta_D(V)$ , and only entails minimum data of  $\{V, E(V)\}$  around the equilibrium position to give maximum thermo-

**Table 4**

Calculated elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus ( $B_{VRH}$ ), shear modulus ( $G_{VRH}$ ), the Young modulus ( $Y$ ) and Poisson ratio for  $RMn_2Ge_2$  ( $R = Ca, Y, Nd$ ) compounds. All the quantities, except for the Poisson ratio, are in GPa.

|              | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{66}$ | $B_{VRH}$ | $G_{VRH}$ | $Y$     | $\sigma$ |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|---------|----------|
| $YMn_2Ge_2$  | 249.87   | 93.41    | 105.4    | 196.66   | 125.75   | 100.32   | 144.384   | 91.462    | 226.549 | 0.238    |
| $CaMn_2Ge_2$ | 199.29   | 64.90    | 88.66    | 170.86   | 104.95   | 77.82    | 117.091   | 75.054    | 185.522 | 0.235    |
| $NdMn_2Ge_2$ | 224.58   | 74.33    | 102.32   | 151.93   | 112.28   | 79.25    | 127.638   | 74.31     | 186.70  | 0.256    |

dynamical information concerning the crystal phase. A complete description of this approach is given in Ref. [35].

$\theta_D$ , which performs a central role in determining thermal characteristics of materials as well as in the development and manufacturing of electronic devices, is given by following the assumption of an isotropic solid [35] as follows:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} (6\pi^2 V^{1/2} r)^{1/3} \sqrt{\frac{B_S}{M}} \mathcal{F}(\sigma) \quad (11)$$

where  $M$  represents molecular mass of the related material,  $r$  is used for the number of atoms/molecular  $B_{static}$  formula units,  $B_S$  is the adiabatic bulk modulus and  $\sigma$  is used for the Poisson ratio. Detail about the  $\mathcal{F}(\sigma)$  function can be seen in Ref. [35].

Although description of  $\theta_D$  is related to  $B_S(V, T)$ , it is typically described in terms of the static bulk modulus as  $B_S \approx B_{static} = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2}$  “since  $B_S$  measures the compressibility of the crystal for fixed quantum state populations, thereby it can be approximated by the static compressibility” [36].

As can be seen from the above relation of, dependence of the Debye temperature on the curvature of the  $E(V)$  function indicates that curvature sharply increases with the decrease of crystal volume from the equilibrium, but its value comparatively decreases less when the crystal expands. “This asymmetry between the curvature at left and at right of the equilibrium volume is the origin of the volume dependence of  $\theta_D$  and is the main reason behind the capability of the quasi-harmonic Debye model to predict the low temperature behavior of the crystal, including the  $V(T)$  dependency” [37,38]. Our calculated results for the thermal properties, at room temperature, for  $CaMn_2Ge_2$ ,  $YMn_2Ge_2$  and  $NdMn_2Ge_2$  ternary compounds are shown in Table 5. From our results, it can be noted that values of the thermal parameters are similar for all three investigated compounds, although the  $YMn_2Ge_2$  compound shows a comparatively larger bulk modulus value than the other two, which reflects its more compact nature. By contrast,  $CaMn_2Ge_2$  and  $NdMn_2Ge_2$  presented slightly larger thermal expansion coefficient values than the  $YMn_2Ge_2$  compound. However, at room temperature, the value of the heat capacity ( $C_V$ ) for all three crystal structure was near to the classical limit following the Dulong–Petit relation  $3rR = 15R$  (123.5 J/mol K) (see Fig. 7). Fig. 8 represents the relative expansion of the three crystals structure with respect to the temperature. Expansion is almost negligible at very low temperatures for each compound. At the start, the curve’s slope is nearly zero, and it increases sharply from 100 K to 200 K. However, after 200 K it follows linear behavior. Although we have not found experimental results for  $CaMn_2Ge_2$ ,  $YMn_2Ge_2$  and  $NdMn_2Ge_2$  for comparison, evenness in our results indicate their suitability.

**Table 5**

Selection of thermal properties at 300 K: thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ,  $10^{-5} K^{-1}$ ); vibrational contribution to the volume and pressure constant heat capacities ( $C_V$  and  $C_p$  in J/mol K); isothermal and adiabatic bulk moduli ( $B$  and  $B_S$ , in GPa); Debye temperature ( $\theta_D$  in K).

|              | $\alpha$ | $C_p$  | $C_V$  | $B$    | $B_S$  | $\theta_D$ |
|--------------|----------|--------|--------|--------|--------|------------|
| $YMn_2Ge_2$  | 3.75     | 114.58 | 111.77 | 138.58 | 142.06 | 449.43     |
| $CaMn_2Ge_2$ | 4.56     | 116.08 | 112.68 | 109.87 | 113.18 | 432.19     |
| $NdMn_2Ge_2$ | 4.42     | 118.34 | 114.89 | 118.36 | 121.91 | 387.65     |

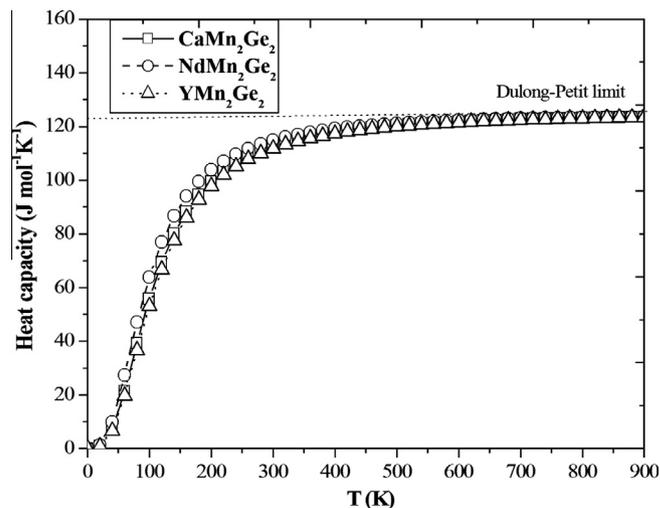


Fig. 7. The variation of the heat capacity as a function of temperature at different for  $RMn_2Ge_2$  ( $R = Ca, Y, Nd$ ) compounds.

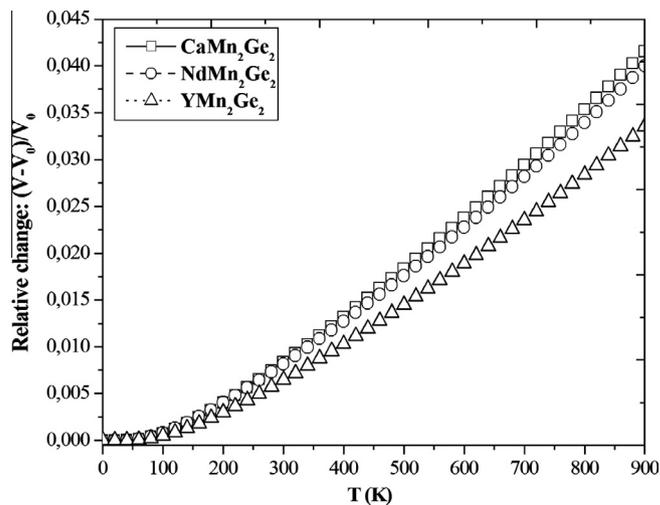


Fig. 8. The variation of the relative expansion as a function of temperature for  $RMn_2Ge_2$  ( $R = Ca, Y, Nd$ ) compounds.

#### 4. Conclusions

In this study, we have presented calculations regarding the structural, magnetic, electronic elastic and thermal properties for  $CaMn_2Ge_2$ ,  $YMn_2Ge_2$  and  $NdMn_2Ge_2$  intermetallic ternary compounds, employing FP-LAPW + lo state-of-the-art first-principles methodology at the level of LDA exchange and correlation energy functional. Our calculations of the equilibrium lattice constants are in good agreement with the experimental values wherever available. Results of our calculated elastic constants meticulously satisfy the criterion for mechanical stability of  $CaMn_2Ge_2$ ,  $YMn_2Ge_2$  and  $NdMn_2Ge_2$  being found in the tetragonal phase. Moreover,

according to the Pugh's criterion, our results confirm their brittle nature. From the analysis of TDOS and PDOS, nonmagnetic, ferromagnetic, and anti-ferromagnetic phases of all of the compounds were found to be similar in their DOS profiles. Our study of paramagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic phases affirms that the intermetallics are very sensitive to the interatomic distances between neighboring ions and shows strong correlation between the magnetic properties and the separation between Mn layers. It was also found that all materials are of metallic nature, and Mn atoms play a major role in their conductivity. Highly similar thermodynamic behavior was observed for all three compounds through our quasi-harmonic Debye model predictions. Our results also competently endorse the structure–property relationship.

### Acknowledgment

The authors (R.K. and S.B.O) acknowledge the support by the National Plan for Science, Technology and Innovation under the research project (#ADV-1498).

### References

- [1] E.V. Sampathkumaran, P.L. Paulose, R. Mallik, *Phys. Rev. B* 54 (6) (1996) R3710.
- [2] B. Malaman, G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche, *J. Alloys Comp.* 210 (1994) 209.
- [3] G. Venturini, R. Welter, E. Ressouche, B. Malaman, *J. Alloys Comp.* 210 (1994) 213.
- [4] R. Welter, G. Venturini, E. Ressouche, B. Malaman, *J. Alloys Comp.* 218 (1995) 204.
- [5] N.P. Kolmakova, A.A. Sidorenko, *Low Temp. Phys.* 28 (8–9) (2002) 653.
- [6] W. Bazela, *J. Alloys Comp.* 442 (2007) 132.
- [7] B. Penc, S. Baran, D. Kaczorowski, A. Hoser, A. Szytula, *J. Alloys Comp.* 503 (2010) L18.
- [8] S. Soliman, *J. Alloys Comp.* 571 (2013) 69.
- [9] A. Szytula, J. Leciejewicz, *Handbook Phys. Chem. Rare Earths* 12 (1989) 133.
- [10] J. Tobola, B. Malaman, G. Venturini, *Acta Phys. Pol. A* 97 (5) (2000) 761.
- [11] Guo Guang-Hua, Wu Ye, Zhang Hai-Bei, D.A. Filippov, R.Z. Levitin, V.V. Snegirev, *Chin. Phys. B* 11 (6) (2002) 608.
- [12] Z. Ban, M. Sikirica, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 594.
- [13] K.M. Wong, S.M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaikat, Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 034901.
- [14] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [15] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [16] R. Welter, *Propriétés Structurales et Magnétiques de Siliciures et Germaniures ternaires RTX et RT<sub>2</sub>X<sub>2</sub>*. Doctorate thesis, Nancy1, French, 1994.
- [17] Y.Q. Chen, J. Luo, J.K. Liang, J.B. Li, G.H. Rao, *J. Alloys Comp.* 489 (2010) 13.
- [18] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [19] S. Di Napoli, A.M. Lois, G. Bihlmayer, S. Blügel, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 104406.
- [20] G. Just, P. Paufler, *J. Alloys Comp.* 232 (1996) 1.
- [21] C. Godart, *J. Magn. Magn. Mater.* 527 (1987) 63.
- [22] D. McNally, J. Simonson, G. Smith, M. Aronson, in: *American Physical Society APS March Meeting 2012, February 27–March 2, 2012*, abstract B21.008.
- [23] G. Venturini, B. Malaman, *J. Alloys Comp.* 235 (1996) 201.
- [24] G. Venturini, *J. Alloys Comp.* 223 (1995) 101.
- [25] G. Venturini, *J. Alloys Comp.* 232 (1996) 133.
- [26] C. Kranenberg, D. Johrendt, A. Mewis, R. Pottgen, G. Kotzyba, H. Trill, B.D. Mosel, *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 107112.
- [27] D.J. Green, in: *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramic*, Cambridge University Press, 1998, 16.07.98.
- [28] M.J. Mehl, B.M. Barry, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, vol. 1, John Wiley and Sons, London, 1995, pp. 195–210.
- [29] M. Jamal, *Tetra-elastic*, 2012 <[http://www.wien2k.at/reg\\_user/unsupported/](http://www.wien2k.at/reg_user/unsupported/)>.
- [30] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [31] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [32] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Scr. Mater.* 59 (2008) 1099.
- [33] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London, A* 65 (1952).
- [34] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [35] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [36] M.B. Taylor, G.D. Barrera, N.L. Allan, T.H.K. Barron, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 14380. 16.
- [37] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña, B. Amrani, *Comput. Mater. Sci.* 47 (2010) 655.
- [38] O. Sahnoun, H. Bouhani-Benziane, M. Sahnoun, M. Driz, C. Daul, *Comput. Mater. Sci.* 77 (2013) 316.



# First-principles study of structural, electronic, elastic and thermal properties of intermetallic ternary compounds (RMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: R=Ce and Nd)



H. Louhab<sup>a</sup>, A. Yakoubi<sup>a</sup>, H. Khachai<sup>a</sup>, O. Miloud Abid<sup>a</sup>, R. Khenata<sup>b,\*</sup>,  
R. Ahmed<sup>c,\*</sup>, G. Murtaza<sup>d</sup>, S. Bin Omran<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire d'Étude des Matériaux & Instrumentations Optiques; Département Matériaux et Développement Durable, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, 22000, Algérie

<sup>b</sup> Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, 29000, Algeria

<sup>c</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, Skudai 81310, Johor, Malaysia

<sup>d</sup> Materials Modeling Laboratory, Department of Physics, Islamia College University, Peshawar, Pakistan

<sup>e</sup> Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Ab-initio calculations  
Density function theory (DFT)  
(FP-LAPW+lo) method  
Low-temperature superconductors  
Intermetallic ternary compounds

## ABSTRACT

In this study, the structural, magnetic, electronic, elastic and thermal properties of the ternary intermetallic, RMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (R=Ce and Nd), compounds are presented. The study is carried out by employing the full-potential (FP) linearized augmented plane wave (LAPW) plus local orbital (lo) approach based on the density functional theory (DFT). To depict the exchange-correlation energy (an important component of total energy calculations), the local-density approximation and the local spin density approximation (LDA/LSDA) are used. Our calculated results for equilibrium lattice parameters are in good agreement with the available experimental measurements. The total energy calculations reveal the strong dependence to the distance between atomic species in these compounds. The analysis of the partial and total densities of states (DOS) of both compounds (CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and NdMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>) demonstrates their metallic and magnetic character as well. Whereas the calculated values of Poisson's ratio and *B/G* present their brittle makeup. At the end, using a quasi-harmonic Debye model as implemented in GIBBS code, the thermal properties were calculated.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

In recent decades, the intermetallic compounds have attracted considerable attention because of showing a lot potential for technological applications at high temperature. More particularly they show an exceptional role in solid-state sciences, for example, often shapes extended families

of isostructural/nearly isostructural materials. Intermetallic compounds, in general, are characterized the compounds involving two or more elemental metals in a definite proportion. In line with their physical properties and building principles, intermetallic compounds are classified into five groups (Pearson's Handbook of Crystallographic Data). Among them one of the widely considered group is of the hybrid framed structured intermetallic compounds like BaAl<sub>4</sub> [1] or ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> [2]. The compounds belonging to this group are anticipated potential candidates for applications in magnetic refrigeration technology [3–6]. Particularly the materials showing ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-type crystal structure

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [khenata\\_rabah@yahoo.fr](mailto:khenata_rabah@yahoo.fr) (R. Khenata),  
[rashidahmed@utm.my](mailto:rashidahmed@utm.my) (R. Ahmed).

demonstrate a variety of rich and interesting physical phenomena, for example, superconductivity, exotic magnetism, heavy fermions behavior etc [7]. The general chemical formula of these compounds is  $RT_2X_2$ , where R is for rare earth metals, T represents (3d, 4d or 5d) transition metals and X is Si or Ge. In these compounds, atoms lying on certain sites provide structural framework, where the left over atoms by following geometrical packing principles, are lodged inside the wide voids [2].

The  $ThCr_2Si_2$ -type crystal structure is an illustrious crystal structure for many materials on account of providing opportunity for the adjustment of diverse atomic sizes together with broad assortment of electron counts as well. This leads to a variety of structures with wide range of elemental combinations including blend of covalent, metallic and covalent bonding. Amongst the most studied  $RT_2X_2$  compounds are  $RMn_2X_2$  compounds because their magnetic moments is piled up due to the rare earth elements (R) and Mn atoms present in the compound. However their magnetic properties largely count on the Mn–Mn intra-layer distance,  $d_{Mn-Mn}$ . The critical value of  $d_{Mn-Mn}$  is 2.87 Å. If the  $d_{Mn-Mn}$  value is below 2.87 Å, the coupling between Mn layers reflects antiferromagnetic behavior but if the value is above the critical value, then the coupling exhibits ferromagnetic nature of the compounds [8–10]. By inspired with ternary intermetallic compounds a typical characteristics, in this study we investigate theoretically the compounds with R=Ce and Nd within  $RMn_2X_2$  sub-family.  $CeMn_2X_2$  (X=Ge or Si) compounds demonstrate some very interesting facets like showing magnetic moment completely at Mn sites without involving Ce magnetic moment even at very low temperatures [11]. Moreover  $CeMn_2X_2$  compounds display different magnetic characters with different Mn–Mn intra-layer and inter-layer distances [12]. Similarly in  $NdMn_2Si_2$ , below 380 K, the Mn sublattice is known to order antiferromagnetically but below 33 K, the same compounds show ferromagnetic ordering with magnetic moments both at Nd and Mn sublattices [13]. The ferromagnetic and antiferromagnetic structures of the manganese sub-system observed in  $RMn_2Si_2$  compounds, is shown in Fig. 1

To carry out our study we use a first-principles technique based on DFT to understand the electronic and mechanical properties as well as the bonding characteristic of intermetallic  $RMn_2Si_2$  (R=Ce and Nd) compounds. It is because that the First-principles techniques are much more predictive, not being biased by any prior experimental input, and have demonstrated a considerable accuracy in a wide class of materials in variety of external conditions.

## 2. Computational details

In literature, the crystal structure of  $RMn_2Si_2$  (R=Nd and Ce) compounds is reported to be body centered tetragonal with space group  $I4/mmm$  similar to  $ThCr_2Si_2$ -type structure. Atoms of these compounds in their corresponding crystal structures occupy Wyckoff positions as R and Mn atoms are positioned at 2a (0, 0, 0) and 4d (0, 1/2, 1/4; 1/2, 0, 1/4) sites, respectively to give shape to a straightforward tetragonal sublattice, where the Si atoms settle down at 4e sites (0, 0, z; 0, 0, -z) position. Electronic configurations for Ce, Nd, Mn

and Si are Ce:  $[Xe] 4f^1 5d^1 6s^2$ , Nd:  $[Xe] 6s^2 4f^4$ , Mn:  $[Ar] 4s^2 3d^5$  and Si:  $[Ne] 3s^2 3p^2$ . To model their crystal unit cells, cores electrons have been distinguished from the valence electrons as noble gas electronic configurations. Crystal structure of these compounds is shaped by stacking the atomic layers in the direction of c-axis by follow a sequence of Mn–Si–R–Si–Mn atomic planes. In current work, the calculations were performed in the framework of density functional theory (DFT) by employing the full relativistic version of the full-potential linearized-augmented plane wave with the mixed basis FP-LAPW+lo method [14] as implemented in WIEN2k computer package. In this method, the crystal unit cell is partitioned into non-overlapping muffin-tin spheres (MT) surrounding each atomic and interstitial regions. Inside the muffin-tin spheres (MT), the electronic wave functions and crystal potential were expanded in spherical harmonics. For the interstitial region plane waves solutions are considered. The exchange and correlation part of the crystal potential was modeled by means of the local density LDA/LSDA approach as proposed by Perdew and Wang [15]. The muffin-tin radii,  $R_{MT}$ , were taken to be 2.0 a.u. (a.u.) for Mn and Si and 2.5 (a.u.) for Nd and Ce. The parameter of the plane wave cut-off ( $R_{MT}^*K_{max}$ ), which controls the number of basis functions, was set to 9.0 for both ternary compounds to ensure sufficient accuracy in our computed results. The spherical harmonics inside the muffin-tin spheres were expanded up to  $l_{max}=10$ , while the Fourier expanded charge density was expanded up to  $G_{max}=12$  (a.u.)<sup>-1</sup>. A mesh of 1500k points is considered in the irreducible part of the first Brillouin zone. Monkhorst and Pack approach was made operational to generate k-point mesh using a grid size of 11\*11\*11 for structural optimization as well as to determine the variation of the total energy versus volume for the studied compounds in this study. The self-consistent calculations were considered to be converged when the total energy of the system is stable within 10<sup>-4</sup> Ry.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural parameters and bulk modulus

In order to determine the structural parameters for the both ( $CeMn_2Si_2$  and  $NdMn_2Si_2$ ) compounds, as an initial step, a set of total energy calculations versus total volume as well as (c/a) ratio were carried out. To do so, firstly by taking start from the experimental lattice parameters, the internal parameters were optimized through relaxing z-coordinates of the Si atom, using the MINI task included in the standard WIEN2k code. The optimization of internal parameters is based on the calculation of the internal forces, acting on the atoms within the unit cell, and the displacement until the forces become negligible [16]. Then, using these obtained values of the optimized internal parameters, total energy calculations were performed as function of volume (V) and c/a ratio. The obtained relationship between primitive cell volume and corresponding total energy for non-magnetic (NM), anti-ferromagnetic (AF) and ferromagnetic (F) states for each structure is illustrated in Fig. 2. From this figure, it can be clearly seen that the ferromagnetic phase is a more stable phase for the both compounds at ambient conditions. The tabulated data of the ground state properties for both

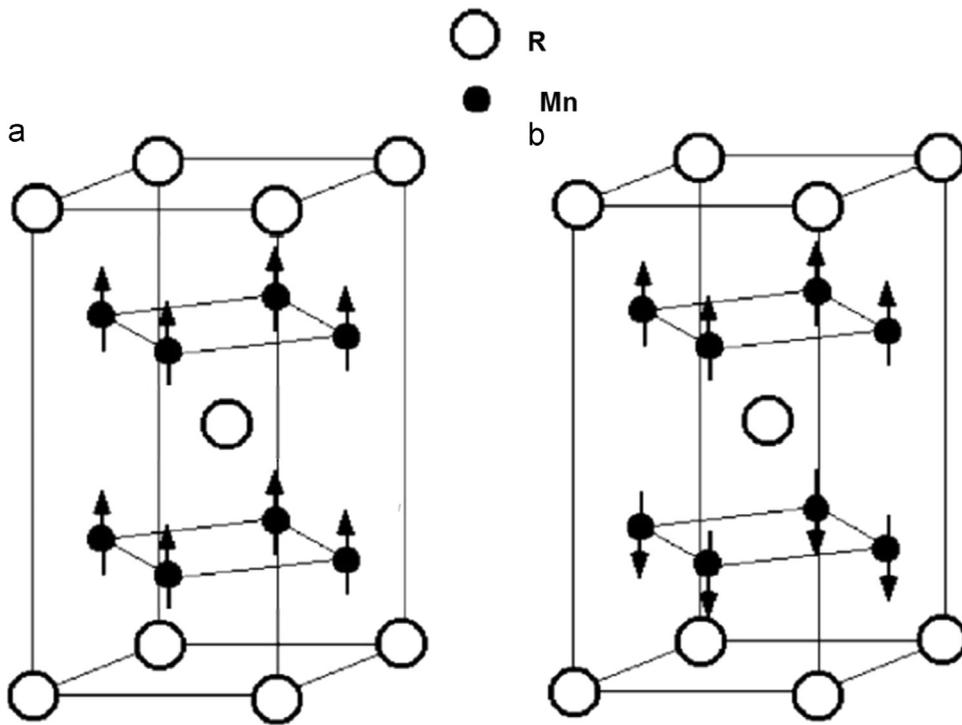


Fig. 1. Ferromagnetic (a) and antiferromagnetic (b) structures of the manganese subsystem observed in  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  compounds.

( $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  and  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$ ) compounds, as listed in Table 1, also show that our calculated results for lattice constants are in good agreement with the available experimental measurements. Moreover we predicate that the value of bulk modulus for  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  is much higher than  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$ , displaying it harder one in comparison with  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$  compound as one can see in Table 1. In addition, we investigate the magnetic properties by calculating the values of magnetic moments of ferromagnetic and antiferromagnetic state for the both compounds and those are listed in Table 2 together with the experimental data.

We have mentioned in the introduction part that the physical properties of  $\text{RMn}_2\text{X}_2$  compounds are very sensitive to the interatomic distances and the overlapping between neighboring ions; so in order to illustrate this statement we displayed the total energy per formula unit for the different magnetic configurations of both studied compounds as a function of the Mn–Mn distance as depicted in Fig. 3. Following this figure it is clear that there is a strong dependence between the Mn–Mn distance and the magnetic coupling between them. The transition from the antiferromagnetic to ferromagnetic states is due to the decrease in  $d_{\text{Mn–Mn}}$  value. The obtained results affirm that the herein studied compounds are very sensitive to the interatomic distances between neighboring ions and shows strong correlation between the magnetic properties and the separation between Mn layers.

### 3.2. Electronic densities of states (DOS)

To shed light on the bonding nature in  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  ( $\text{R}=\text{Nd}$  and  $\text{Ce}$ ) intermetallic compounds, the total and partial

densities of states (TDOS and PDOS) have been calculated. As the DOS performs a critical role at the Fermi level ( $E_F$ ) for certain important physical properties such as magnetism, superconductivity etc, therefore the precise position of  $E_F$  is crucial in determining trustworthy results for these properties. The calculated TDOS and PDOS for the both ( $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  and  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$ ) compounds are displayed in Figs. 4 and 5. From these figures one can see that DOS profile is almost similar for both the ferromagnetic and antiferromagnetic with a substantial contribution of Nd (Ce) atoms around the Fermi level. It is known that the Fermi level separates the occupied bonding states and the unoccupied anti-bonding states. From Figs. 4 and 5, it is seen that for the  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  compound the bonding states between  $-6$  and the Fermi level are dominated by the Mn-d states with a small contribution of Silicon, whilst the anti-bonding states situated between the Fermi level and  $3.0$  eV are dominated by the Mn-d and Ce-f states. The highest anti-bonding states show a small density formed by an hybridization of the three constituent elements. The density of state DOS spectrum for the  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$  compound has similar contribution that of  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ , except that above  $3.0$  eV the main contribution comes from Nd-d states for the anti-bonding states. Furthermore we note that there is hybridization between Mn-d and Ce/Nd-f states at the Fermi level, confirming the metallic nature of these compounds.

### 3.3. Elastic properties

A lot of mechanical and physical characteristics of the crystalline materials are associated with its elastic properties. In addition, knowledge of the elastic properties of the crystalline materials promotes the understanding concerning

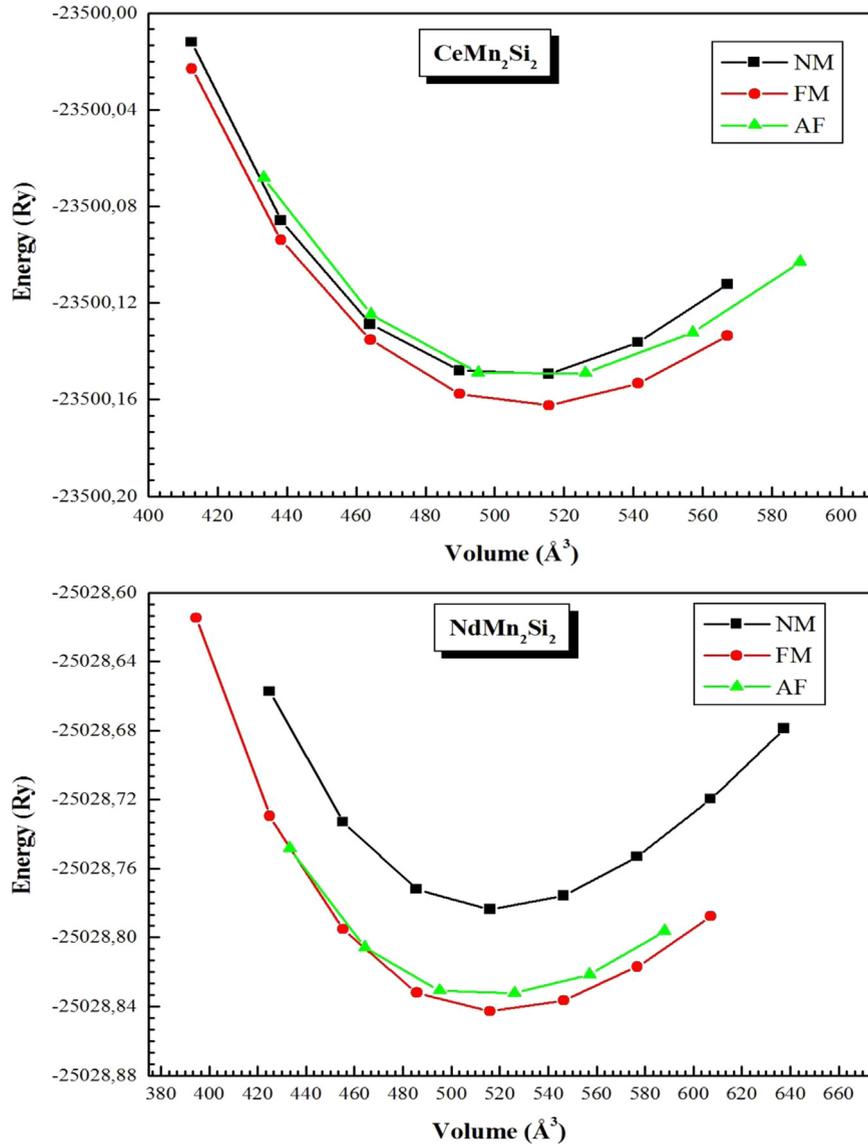


Fig. 2. Calculated total energies versus volume of intermetallic  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  and  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$ .

**Table 1**

The lattice constant "a" and "c" (in Å), the internal parameters z, the bulk modulus B (in GPa) and its first derivative B' of  $\text{RMn}_2\text{Si}_2$  compared to experimental values in Refs. [5,9].

|                                       |     | a                  | c                   | Internal parameter z | B      | B'   |
|---------------------------------------|-----|--------------------|---------------------|----------------------|--------|------|
| <b>CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub></b> | NM  | 3.92               | 9.71                | 0.3705               | 174.26 | 3.84 |
|                                       | FM  | 3.87               | 10.08               | 0.3755               | 158.24 | 3.3  |
|                                       | AF  | 3.835              | 10.28               | 0.382                | 154.75 | 4.25 |
|                                       | EXP | 4.054 <sup>a</sup> | 10.61 <sup>a</sup>  | 0.372 <sup>a</sup>   | /      |      |
| <b>NdMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub></b> | NM  | 3.96               | 9.79                | 0.3525               | 157.24 | 4.26 |
|                                       | FM  | 3.86               | 10.33               | 0.364                | 139.96 | 3.59 |
|                                       | AF  | 3.85               | 10.3                | 0.388                | 137.42 | 4.84 |
|                                       | EXP | 4.013 <sup>a</sup> | 10.554 <sup>a</sup> | 0.376 <sup>a</sup>   | /      |      |

<sup>a</sup> Ref. [5].

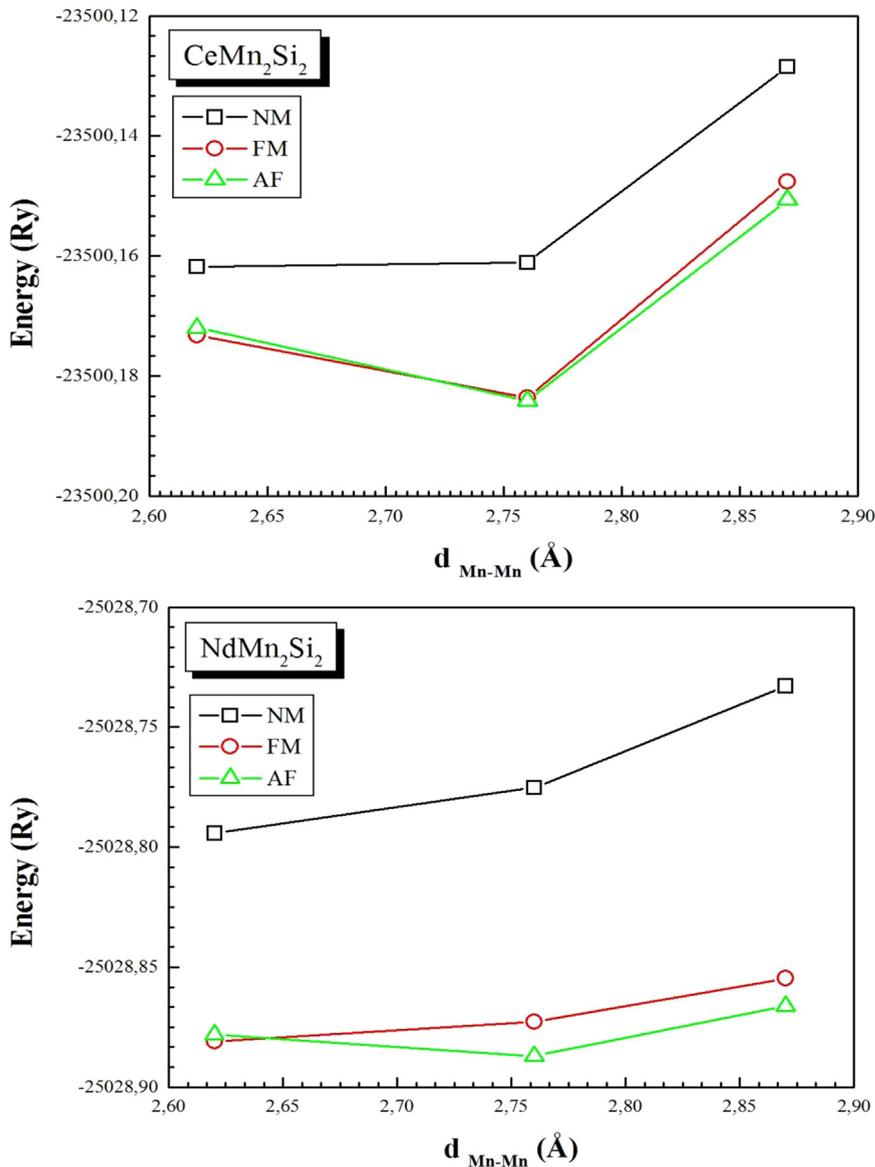
fundamental aspects of the mechanical deformation and structural properties (such as elasticity, stiffness and mechanical stability of crystals) as well. However, for the

thorough understanding their elastic and mechanical properties, calculations of the elastic constants are essential. To obtain the elastic constants of these compounds with tetragonal structure we have used the numerical first-principle calculation by computing the compounds stress tensor  $\delta$  for small stains, using the method developed recently by Reshak and Morteza and integrated in WIEN2k code. This technique is discussed in detail in Ref. [17]. By following this scheme, calculations of the elastic constants and the mechanical properties such as bulk modulus ( $B_{VRH}$ ), shear modulus ( $G_{VRH}$ ), Young modulus ( $Y$ ) and Poisson ratio ( $\sigma$ ) of both ( $CeMn_2Si_2$  and  $NdMn_2Si_2$ ) compounds has been carried out and are shown in Table 3. So far, no experimental or theoretical data about elastic stiffness is found in the literature for comparison.

**Table 2**  
Total energies and magnetic moments within optimized parameters.

|                                       |     | Energies (Ry) | M total | M«R» | M«Mn»             | M«Si» |
|---------------------------------------|-----|---------------|---------|------|-------------------|-------|
| <b>CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub></b> | FM  | -23500.15141  | 3.36    | 0.15 | 1.51              | /     |
|                                       | AF  | -23500.16246  | /       | /    | 1.45              | /     |
|                                       | EXP | /             | /       | /    | 2.3 <sup>a</sup>  | /     |
| <b>NdMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub></b> | FM  | -25028.84279  | 6.69    | 3.13 | 1.58              | /     |
|                                       | AF  | -25028.83436  | 6.49    | 3.02 | 1.29              | /     |
|                                       | EXP | /             | /       | /    | 2.57 <sup>a</sup> | /     |

<sup>a</sup> Ref. [1].



**Fig. 3.** Total energy per formula unit of different magnetic configurations of  $RMn_2Si_2$  as a function of the  $d_{Mn-Mn}$  distance. The lattice parameter  $c$  has been kept fixed at the experimental value.



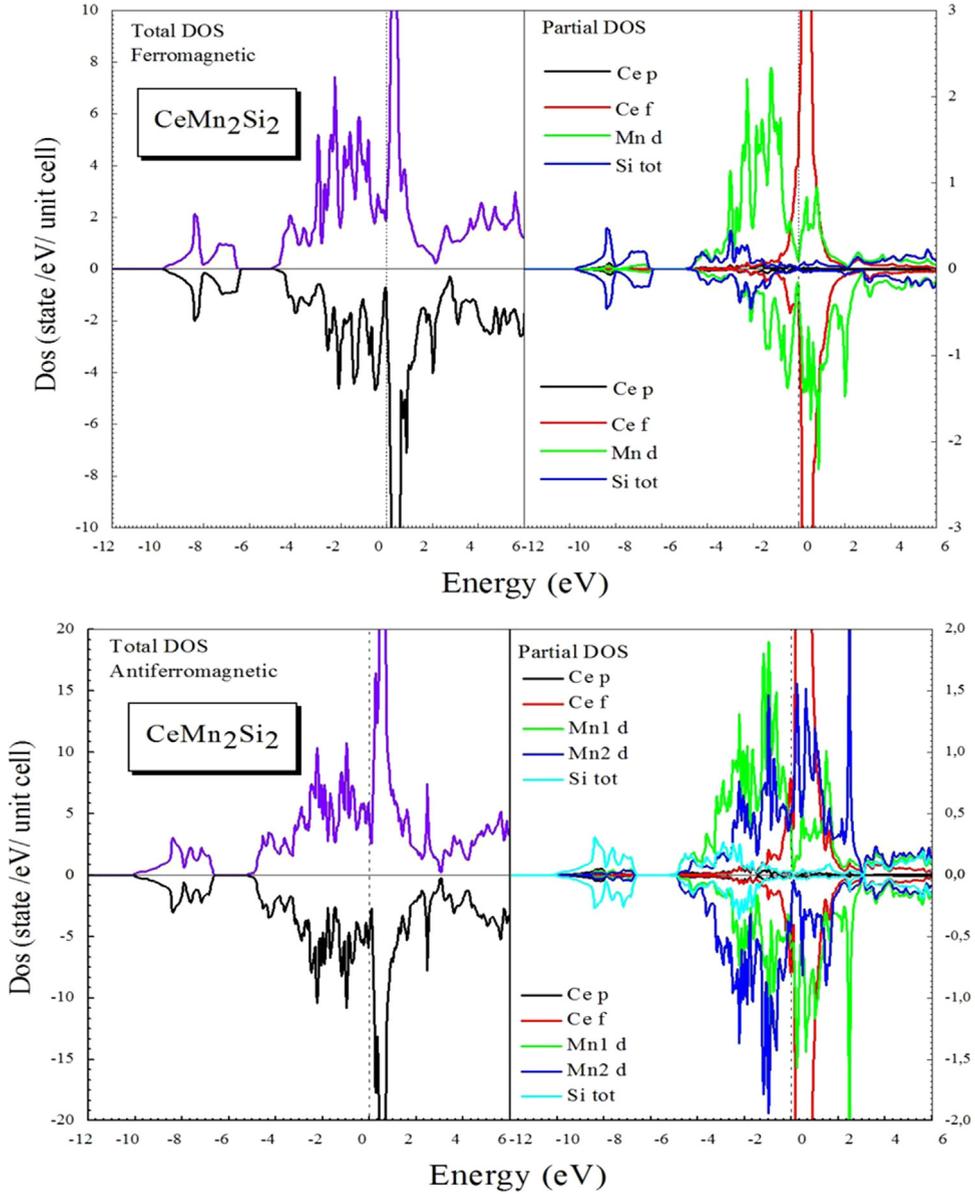


Fig. 4. Calculated total and partial densities of  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  in ferromagnetic and antiferromagnetic states.

To satisfy the conditions of the mechanical stability following criteria [18]:  $C_{11} > |C_{12}|$ ;  $(C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2$ ;  $C_{44} > 0$ ;  $C_{66} > 0$  on the elastic constants must be fulfilled. As our calculated results for elastic constants reasonably satisfy aforesaid criteria for the both compounds which indicate that these compounds are mechanically stable.

To define true polycrystalline constants, the values for their upper and lower limits were given by Hill [19] in terms of Voigt and Reuss equations. By following the Hill scheme, bulk modulus (in GPa) is evaluated as follows:

$$B_{\text{VRH}} = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (1)$$

$$B_V = \frac{1}{9}(2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}) \quad (2)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3)$$

where  $B_{\text{VRH}}$ ,  $B_V$  and  $B_R$  are denoted for Hill, Voigt and Reuss bulk modulus, respectively.

Similarly value of shear modulus is evaluated as:

$$G_{\text{VRH}} = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (4)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{33} - 2C_{13} + 2C_{11} - C_{12} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (5)$$

$$G_R = 15 \left( \frac{18B_V}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)^{-1} \quad (6)$$

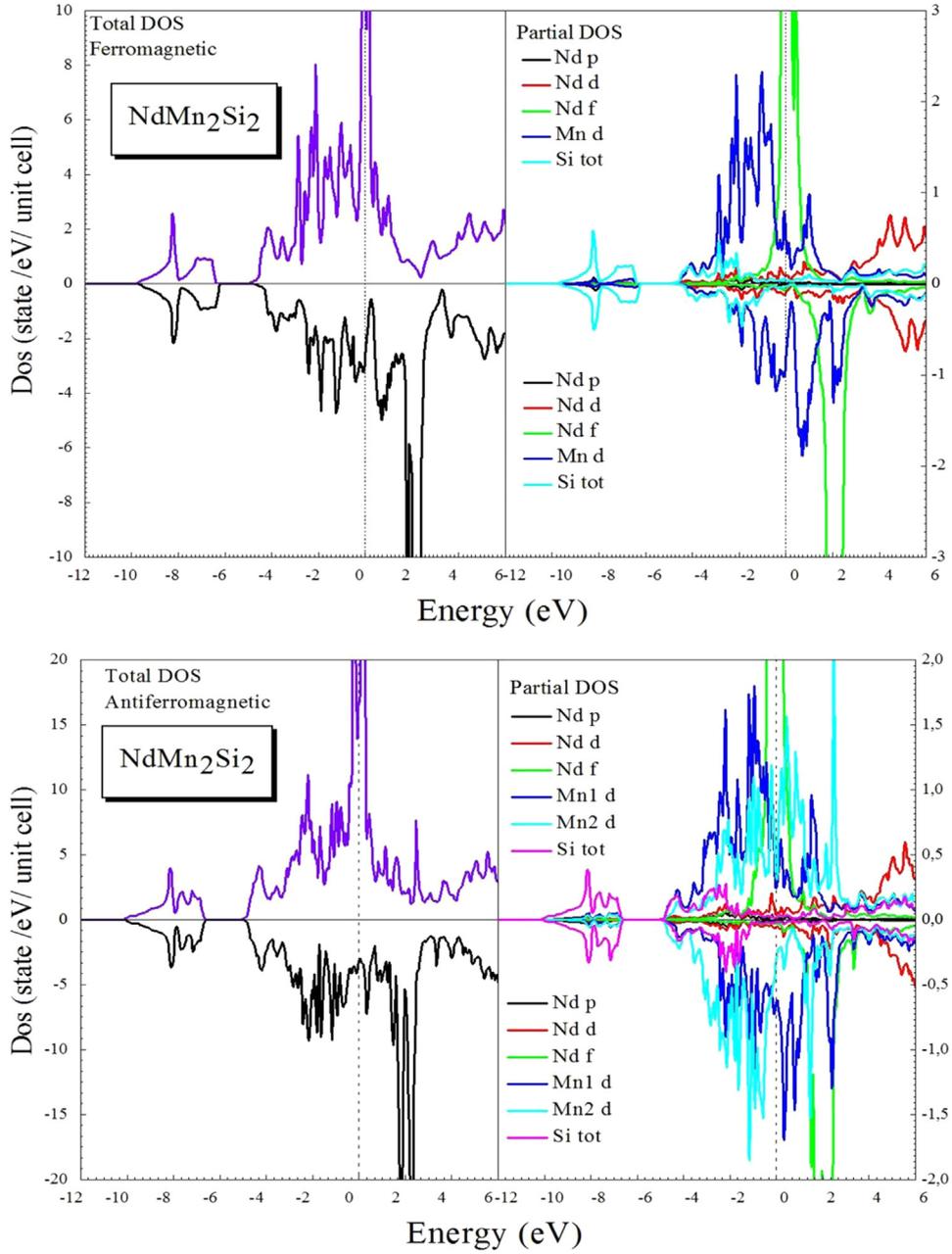


Fig. 5. Calculated total and partial densities of  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$  in ferromagnetic and antiferromagnetic states.

Table 3

The calculated elastic constants  $C_{ij}$  (in GPa), Voigt–Reuss–Hill bulk modulus  $B_{VRH}$  (in GPa), shear modulus  $G_{VRH}$  (in GPa), Young modulus  $Y$  (in GPa),  $B/G$  ratio and Poisson's ratio ( $\sigma$ ) of  $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$  and  $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$ .

|                            | $C_{11}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{66}$ | $B_{VRH}$ | $G_{VRH}$ | $B/G$ | $Y$    | $\sigma$ |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-------|--------|----------|
| $\text{CeMn}_2\text{Si}_2$ | 277.39   | 101.94   | 109.11   | 178.86   | 128.89   | 97.56    | 149.42    | 92.32     | 1.62  | 229.66 | 0.243    |
| $\text{NdMn}_2\text{Si}_2$ | 326.06   | 114.38   | 104.03   | 122.65   | 124.17   | 84.99    | 138.91    | 85.97     | 1.61  | 213.51 | 0.243    |

where  $G_{VRH}, G_V$  and  $G_R$  are for Hill, Voigt and Reuss shear modulus, respectively. Further details about the Voigt and Reuss expressions can be found in Ref. [20] and the references therein.

In structural engineering, the most common choice is the pair of Young's modulus and Poisson's ratio ( $Y, \sigma$ ). The value of the Young's modulus ( $Y$ ) is calculated by taking a ratio between stress and strain, and is used to assess the stiffness of a solid, where the Poisson ratio ( $\sigma$ ) supplies information related to mechanical properties of a material. Young modulus and Poisson ratio are obtained by:

$$Y = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{3B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})} \quad (8)$$

Our calculations for Young modulus indicate that  $CeMn_2Si_2$  is stiffer than  $NdMn_2Si_2$ . Moreover their stiffer nature also confirms their covalent bonding [21]. Because, according to Frantsevich et al.[22], if a metal have a Poisson's ratio around 1/3, material is ductile, however if it is not so the material behavior is considered to be brittle ( $\sigma < 1/3$ ). Thus, the value of Poisson's ratio, for the compounds considered in this study, designate their brittle behavior.

Another parameter used for the study of brittleness and ductility of a material is ( $B/G$ ) ratio. As suggested by Pugh [23], if  $B/G$  ratio value is less than 1.75 for material it

**Table 4**

Selection of thermal properties at 300 K: thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ,  $10^{-5} K^{-1}$ ); vibrational contribution to the volume and pressure constant heat capacities ( $C_v$  and  $C_p$  in  $J/mol K$ ); isothermal and adiabatic bulk moduli ( $B$  and  $B_s$ , in GPa); Debye temperature ( $\theta_D$ , K).

|              | $\alpha$ | $C_p$  | $C_v$  | $B$    | $B_s$  | $\theta_D$ |
|--------------|----------|--------|--------|--------|--------|------------|
| $CeMn_2Si_2$ | 2.77     | 114.12 | 112.51 | 151.15 | 153.31 | 435.44     |
| $NdMn_2Si_2$ | 3.40     | 115.93 | 113.72 | 135.82 | 138.45 | 411.64     |

means that the material is predicted to be ductile; otherwise the material demonstrates its brittle behavior. Based on the calculated  $B/G$  ratio, it is also found that  $CeMn_2Si_2$  and  $NdMn_2Si_2$  compounds exhibit brittle nature. These results are in complete agreement with the results estimated by Poisson's ratio.

### 3.4. Thermal properties

The study of the materials thermodynamic properties is very important to get right information about their behavior; particularly, for their applications in an environment of high pressures and temperatures. Furthermore, thermal properties endow with the information as regards the melting point, bonding nature, phase stability and strength as well. In order to perform calculations regarding thermal properties, a quasi-harmonic Debye model [24], as realized in the GIBBS code and incorporated in WIEN2k computational package, has been used. This approach deal with the problem so straightforward that there only a set of  $\{V, E(V)\}$  data points about the equilibrium position is required to furnish information's related to the dynamical behavior of a crystal structure [24].

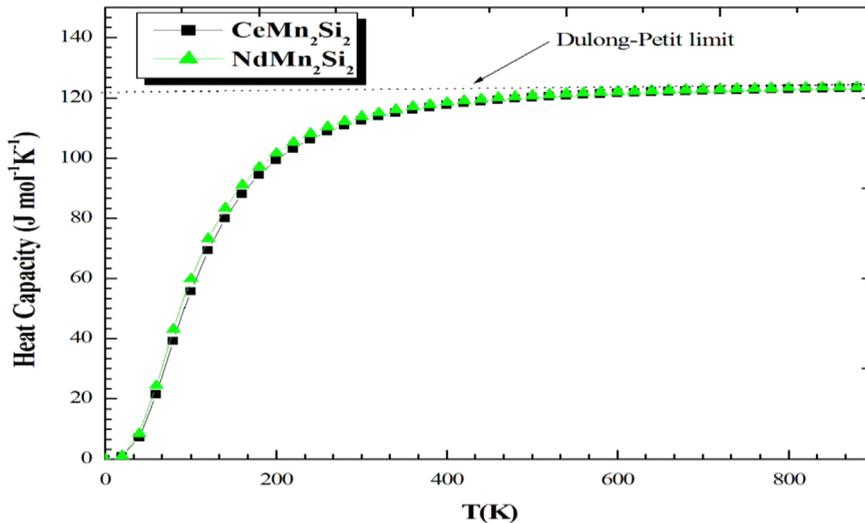
In this model, isotropic approximation is used to determine the Debye temperature as:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 V^{1/2} r)^{1/3} \sqrt{\frac{B_s}{M}} F(\sigma) \quad (9)$$

where  $M$  is used for molar mass,  $r$  represents the number of atoms per formula unit,  $V$  denotes the molar volume,  $k_B$  is the Boltzman constant, the expression  $F(\sigma)$  is given in Ref. [25], and  $B_s$  is used for bulk modulus which is approximated by the static compressibility and is evaluated using the relation [24] as follows:

$$B_s \approx B_{static} = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (10)$$

Our calculated results for thermal properties at room temperature for the both ( $CeMn_2Si_2$  and  $NdMn_2Si_2$ )



**Fig. 6.** The variation of the heat capacity as a function of temperature for  $CeMn_2Si_2$  and  $NdMn_2Si_2$  compounds.

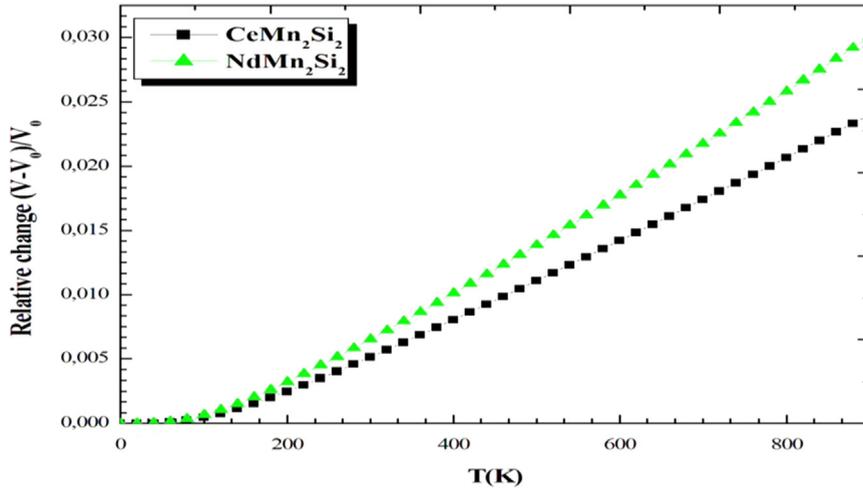


Fig. 7. The variation of the relative volume expansion as a function of temperature for CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and NdMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> compounds.

intermetallic compounds are listed in Table 4. We can remark that the value of thermal expansion coefficient for CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> is lower than that of the NdMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, which is consistent in line with the fact that CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> possesses a higher bulk modulus and lower volume reduction when it is compressed. Similarly, the value of the specific heat at constant volume follows reasonably to the Dulong–Petit classical limit i.e.,  $C_V = 3nNk_B$  (where  $n$  is number of moles) at high temperatures commonly like other solids (see Fig. 6). Similarly, the values of  $C_p$  for both CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and NdMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> compounds are somewhat larger than  $C_V$ , showing consistency with the well established relation between  $C_p$  and  $C_V$  as shown:

$$C_p - C_V = \alpha_V^2(T)BVT \quad (11)$$

where  $\alpha_V$ ,  $B$ ,  $V$  and  $T$  are the thermal expansion coefficient at constant volume, bulk modulus, volume and absolute temperature, respectively.

The Debye temperature is another essential fundamental parameter which is directly related to many physical properties of solids like melting temperature, specific heat, etc. As a rule of thumb, if  $\theta_D$  will be higher, the associated thermal conductivity of the materials and the melting temperature will also be higher. In line this, our results specify that the CeMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> compound posses a good thermal conductivity. Similarly relative volume expansion as a function of the temperature, plotted in Fig. 7 for the both crystal structures, show that; at starting, the expansion is negligible and the slope of the curves is almost zero, however its value increases from 100 K to 200 K very rapidly and then gradually approaches to linear behavior. Since the experimental results for the both compounds are not found yet for judgment, uniformity in results point to their appropriateness.

#### 4. Conclusions

The structural, magnetic, electronic, elastic and thermal properties of the RMn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (R=Ce and Nd) ternary intermetallic compounds have been studied. The study was carried out at the level of LDA/LSDA approach of the exchange

correlation energy functional employing state of the art FP-LAPW+lo scheme of the calculations. Our calculated values of the equilibrium lattice constants are in nice agreement with the available experimental measurements. Analysis of the total and partial DOS profiles reveals that the both intermetallic compounds are of metallic nature. For elastic properties, our results indicate that the compounds are brittle in nature and the obtained results for elastic constants thoroughly satisfy the established criterion of the mechanical stability. Finally, the thermal properties have been calculated based on the quasi-harmonic Debye model at various temperatures, and the results have been interpreted.

#### Acknowledgments

The authors (Khenata and Bin-Omran) acknowledge the financial support provided by the Deanship of Scientific Research at King Saud University for funding this work through research group project no: RPG-VPP-088.

#### References

- [1] K.R. Andress, E.Z. Albertini, *Metall. Ital.* 27 (1935) 126.
- [2] Z. Ban, M. Sikirica, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 594.
- [3] B. Emre, S. Aksoy, O. Posth, M. Acet, E. Duman, J. Lindner, Y. Elerman, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 144408.
- [4] I.D.T. Samantaand, S. Banerjee, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 152506.
- [5] P. Kumar, K.G. Suresh, A.K. Nigam, A. Magnus, A.A. Coelho, S. Gama, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 224427.
- [6] H. Wada, Y. Tanabe, K. Hagiwara, M. Shiga, *J. Magn. Magn. Mater.* 218 (2000) 203.
- [7] A. Szytula, J. Leciejewicz, in: K.A. Gscheidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Hand book of Physics and Chemistry of Rare Earths* Elsevier, New York, 1989, p. 133.
- [8] H. Fujii, T. Okamoto, T. Shigeoka, N. Iwata, *Solid State Commun.* 53 (1985) 715.
- [9] H. Fujii, T. Okamoto, T. Shigeoka, N. Iwata, *J. Magn. Magn. Mater.* 54 (1986) 1345.
- [10] A. Szytula, S. Siek, *J. Magn. Magn. Mater.* 27 (1982) 49.
- [11] J.A. Fernandez-Baca, P. Hill, B.C. Chakoumakos, N. Ali, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 5398.
- [12] J.H.V.J. Brabers, A.J. Nolten, F. Kayzel, S.H.J. Lenczowski, K.H. J. Buschow, F.R. de Boer, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 16410.
- [13] R. Welter, G. Venturini, D. Fruchart, B. Malaman, *J. Alloy. Compd.* 191 (1993) 263.

- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kuasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties, K. Schwarz Technical Universitat, Wien, Austria, 2001.
- [15] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [16] T. Ouahrani, Alberto Otero-de-la-Roza, A.H. Reshak, R. Khenata, H.I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, Victor Luana, *Physica B* 405 (2010) 3658.
- [17] A.H. Reshak, Morteza Jamal, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12252.
- [18] M. Born, K. Hang, *Dynamical Theory and Experiments I*. Publishers, Berlin, 1982.
- [19] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349.
- [20] M.A. Hossain, A.K.M.A. Islam, F.N. Islam, *J. Sci. Res.* 1 (2) (2009) 182.
- [21] C.H. Jenkins, S.K. Khanna, *Mech. Mater.* (2005) 62–72.
- [22] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in: I.N. Frantsevich (Ed.), *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook* Naukova Dumka Kiev, 1983, pp. 60–180.
- [23] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [24] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [25] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.