

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBÈS

THESE DE DOCTORAT de 3^{ème} Cycle

Présentée par : BENKADDOUR YOUSRA

Domaine : Science de la Matière.

Filière : Physique

*Intitulé de la formation : Simulation en physique des
Matériaux*

Intitulée

Propriétés physique des composés ternaire $R_2Ni_2P_6$

Soutenue le.....

Devant le jury composé de :

Président : Mr Tadjer Abdelkader, Professeur à l'Université de SBA.

Examineurs : Mr Khenata Rabah, Professeur à l'Université de Mascara.

Directeur de thèse : Professeur Yakoubi Abdelkader à l'université de SBA.

Co-Directeur de thèse Mr Khachai Houari, Professeur à l'Université de SBA.

Remerciement

Je remercie en premier lieu le bon Dieu le tout puissant de nous avoir donné la puissance, la volonté et la santé durant nos années d'études.

*Je remercie mon directeur de thèse le **Professeur Yakoubi Abdelkader** à l'université de Sidi- Bel-Abbès qui m'a suivi et encouragé tout au long de ce travail, la confiance qu'il m'a accordée, l'enthousiasme infailible dont il a fait preuve et les conseils avisés dont j'ai bénéficiés ont grandement contribués à l'accomplissement de ce travail.*

*Mon co-encadreur, le **Professeur Khachai Houari** à l'Université de Sidi-Bel-Abbès pour leurs encadrements continus, pour les remarques constructives qu'il m'a fournies ainsi que pour leurs précieux conseils durant toute la période de ma thèse. Leur conseil a été d'une grande aide.*

*Je tiens à remercier particulièrement le professeur **Tadjer Abdelkader**, Professeur à l'Université de Sidi- Bel-Abbès, enseignant à la faculté des sciences d'avoir accepté de présider le jury.*

*Ma gratitude va également au professeur **Khenata Rabah** Professeur à l'Université de Mascara pour avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner cette thèse.*

D'autres personnes ont constitués pour moi un soutien essentiel tant du point de vue scientifique que du point de vue humain : mes chers parents, mes deux frères et toutes mes sœurs.

Un grand merci aussi à mes amis pour leurs encouragements et l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder tout au long de ce travail.

Merci 

Liste des figures:

Figure	Titre	page
Figure 1	<i>Illustration de la « loi de Moore » exprimée par le nombre de transistors par unité de surface et appliquée aux microprocesseurs Intel.</i>	2
Figure II.1	(a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.	25
Figure II.2	Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.	30
Figure II.3	Potentiel «Muffin-Tin».	32
Figure II.4	le code wien2k	40
Figure II.5	Structure du code Wien2k.	44
Figure III.1	<i>Structure générale des composés R_2Ni_2Pb</i>	49
Figure III.2	La Variation de l'énergie totale du Ho_2Ni_2Pb en fonction du b/a et en fonction du c/a en utilisant l'approximation de LDA.	52
Figure III.3	La Variation de l'énergie totale du Lu_2Ni_2Pb en fonction du b/a et en fonction du c/a en utilisant l'approximation de LDA.	53
Figure III.4	La Variation de l'énergie totale du Sm_2Ni_2Pb en fonction du b/a et en fonction du c/a en utilisant l'approximation de LDA.	53
Figure III.5	La Variation de l'énergie totale du Ho_2Ni_2Pb en fonction du volume en utilisant l'approximation de LDA.	54
Figure III.6	La Variation de l'énergie totale du Lu_2Ni_2Pb en fonction du volume en utilisant l'approximation de LDA	55
Figure III.7	La Variation de l'énergie totale du Sm_2Ni_2Pb en fonction du volume en utilisant l'approximation de LDA.	56
Figure III.8	Densité d'états totale et partielle pour le composé Ho_2Ni_2Pb .	60
Figure III.9	Densité d'états totale et partielle pour le composé Lu_2Ni_2Pb .	61
Figure III.10	Densité d'états totale et partielle pour le composé Sm_2Ni_2Pb .	62
Figure III.11	Contour de la densité de charge de valence de composé Ho_2Ni_2Pb dans le plan (100) en utilisant LDA.	65

Figure III.12	Contour de la densité de charge de valence de composé Lu_2Ni_2Pb dans le plan (100) en utilisant LDA.	65
Figure III.13	Contour de la densité de charge de valence de composé Sm_2Ni_2Pb dans le plan (100) en utilisant LDA.	66

Liste des tableaux:

Figure	Titre	page
tableau I.1	Propriétés comparées des métaux, composés intermétalliques et céramiques.	11
tableau I.2	Applications des intermétalliques	12
tableau III.1	<i>Paramètres du réseau (a, b, c), module de compression B (GPa) et sa dérivée B', paramètres internes Pour les matériaux R_2Ni_2Pb (R=Ho, Lu and Sm) comparais avec les valeurs expérimentaux</i>	55
tableau III.2	<i>les constantes élastiques C_{ij} (GPa), le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G(en GPa), le coefficient de poisson ν, les vitesses du son : longitudinale, transversale et moyenne (V_l, V_t et V_m en $m s^{-1}$) et la température de Debye θ_D(K) calculés pour les composés R_2Ni_2Pb (R= Ho,Lu et Sm)</i>	70

NOMENCLATURE :

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans ce mémoire sont listées ci-dessous :

\vec{r}	Vecteur position pour les électrons.
\vec{R}	Vecteur position pour les noyaux.
t	Variable de temps.
\vec{K}	Vecteur d'onde.
\vec{G}	Vecteur du réseau réciproque.
E	Energie.
E_{xc}	Energie d'échange-corrélation.
H	Hamiltonien d'un système.
T_e	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
V	Energie potentiel Muffin-tin.
V_{n-n}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{e-e}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{e-n}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif.
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree.
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation.
$V_{X\alpha}$	Potentiel local.
U_i	Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.
F_{H-K}	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
Ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
φ_j	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de Kohn-Scham).
ε_j	Valeur propre correspondant à la fonction propre φ_j .

S	Matrice de recouvrement.
α	Paramètre de mixage.
P	Zone pour les trous (charges positives).
R_a	Rayon de sphère.
E_l	Energie de linéarisation.
Y_{lm}	Harmonique sphérique.
ρ	Densité électronique d'un système.
Δ	Opérateur Laplacien : $\frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$ (en coordonnées cartésiennes).
V_{ij}^{Breil}	potentiel de Coulomb-Breil.
m_0	Masse au repos.
a_0	Rayon classique de Bohr.

Quelques constantes :

h	Constante de Planck : $6,626\ 18(4).10^{-34}$ J.s
m_e	Masse d'électron : $9,109\ 53(5).10^{-31}$ kg
e	Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5).10^{-19}$ Coulomb
a_0	Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5).10^{-10}$ m
c	Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s ⁻¹

Indices et exposants

P	Zone pour les trous (charges positives).
N	Zone pour les électrons (charges négatives).
a	Paramètre de maille élémentaire.
e	Relatif aux électrons.
m	Masse des électrons.
M	Masse des noyaux.
n	Relatif aux noyaux.

<i>MT</i>	Muffin-Tin.
<i>F</i>	Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.
<i>H.K</i>	Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.
<i>K.S</i>	Relatif à la théorie de Kohn et Sham.
<i>DFT</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
<i>LDA</i>	Approximation de la densité locale.
<i>LAPW</i>	Ondes planes augmentées linéarisations.
<i>LAPW+lo</i>	Ondes planes augmentées linéarisations en orbitales locales.
<i>APW+lo</i>	Ondes planes augmentées en orbitales locales.
<i>P.P</i>	Relatif à une méthode pseudo-potentielle.

Table des matières

Introduction générale

Introduction générale:.....	2
Références bibliographiques.....	5

Chapitre I: Généralité sur les intermétalliques

I.1 Introduction	7
I.2 C'est quoi un composé intermétallique.....	7
I.3 Développement des études sur les composés intermétalliques.....	8
I.4 Les propriétés des composés intermétalliques.....	9
I.5 Les applications des intermétalliques.....	14
Références bibliographiques.....	17

Chapitre II : Cadre théorique

II.1. Introduction.....	19
II.2.Approximation de Born-Oppenheimer.....	20
II.3. Approximation de Hartree-Fock.....	21
II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	23
II.4.1. Fondement de la théorie DFT.....	23
II.4.2.Les équations de Kohn-Sham.....	25
II.4.3.Traitement de terme d'échange et corrélation.....	27
II.4.3.1.L' Approximation de la Densité locale (LDA).....	27
II. 5.Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	31
II. 5 .1.Méthode APW.....	31
II.5.2.Principe de la méthode FP-LAPW.....	34
II.5.3. Rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	36
II.5.4. Développement en orbitales locale.....	36
II.5.4.a. Méthode LAPW+LO.....	37
II.5.4.b. Méthode APW+lo.....	37
II. 6. Concept de la méthode FP-LAPW.....	39

II.7. Le code Wien2k.....	40
Références bibliographiques.....	45

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Détails de calcul.....	48
III.1.1.Présentation des composés intermétalliques a base de terres rares type R_2Ni_2Pb (ou $R=Ho, Lu$ and Sm).....	49
III 1.2.Propriétés structurales	50
III 1.3.Propriétés électroniques.....	58
III 1.3.1.Densité d'état (DOS).....	58
III 1.3.2.Densité de charge électronique.....	63
III 1.4.Propriétés mécaniques.....	67
Références bibliographiques.....	73

Conclusion générale

Conclusion générale.....	77
--------------------------	----

Introduction générale

Plus les technologies avancent, plus le nombre de composants dans les équipements électroniques augmente. Le but est de miniaturiser ces équipements électroniques et par conséquent, les composants doivent être de plus en plus petits et leur consommation doit être réduite.

En 1965 [1], Gordon Moore a formulé des hypothèses sur les progrès technologiques concernant la fabrication des circuits intégrés. Il publia sa célèbre « loi de Moore » qui permet par la suite de mesurer l'évolution extrêmement rapide du nombre de transistors inclus dans une puce. Gordon Moore affirma que la densité des transistors doublerait tous les ans pour une puce de même taille et par conséquent, serait accompagnée d'un abaissement des coûts de fabrication par transistor [1]. En 1975, la loi fut réévaluée et adaptée au microprocesseur pour lequel Moore annonça que le rythme de croissance des transistors doublerait tous les 18 mois [1]. La figure .1 illustre la loi de Moore appliquée aux microprocesseurs.

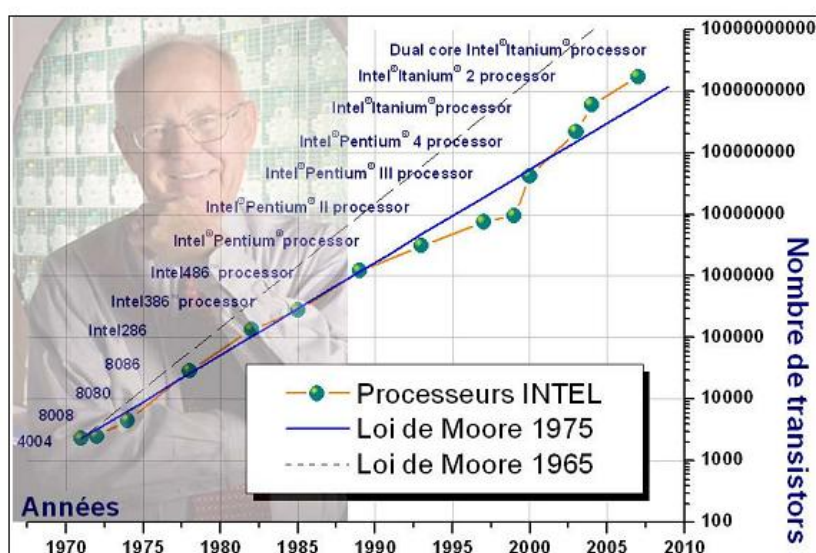


Figure. 1: Illustration de la « loi de Moore » exprimée par le nombre de transistors par unité de surface et appliquée aux microprocesseurs Intel [1].

L'existence même de nombreux dispositifs ainsi que l'évolution récurrente de leurs performances (rapidité, sensibilité, diminution de taille) reposent souvent de manière cruciale sur la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés structurales, électroniques et mécaniques adéquates pour diverses applications. Parmi ces applications intéressantes se trouve la « *spintronique* » ou l'électronique de spin qui utilise non seulement la charge mais le spin des électrons pour coder l'information [2,3].

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *ab-initio* [4] qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Parmi ces méthodes *ab-initio*, la méthode des *ondes planes augmentées linéarisées* (FP-LAPW) [5] est l'une des plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6], qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par *Hohenberg*[7], *Kohn* et *Sham* [8] dans les années 60 et 70.

Dans cette thèse, on s'intéresse à l'étudier des composés intermétalliques à base des métaux de transition 3d, et d'éléments de terres rares (4f), avec la stœchiométrie 02:02:01[9], Ils sont connus par leur forte anisotropie magnetocristalline [9].

Les composés intermétalliques R_2Ni_2Pb ont été synthétisés et peuvent être combinés avec Ni et Pb [10-12], Le seul élément magnétique dans ces matériaux est l'ion de terre rare, Les deux derniers éléments ne portent pas de moment magnétique [13].ils ont une structure cristalline orthorhombique du type Mn_2AlB_2 et de groupe d'espace $Cmmm$ 65 [10,11] .Tous les atomes de R sont équivalentes, ils occupent la même position cristallographique 4(j)[14, 15].

Le travail que nous présentons dans cette thèse est subdivisé en trois parties :

La première partie présente une étude bibliographique sur les composés intermétalliques.

La deuxième est consacrée aux méthodes théoriques, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie fonctionnelle de la densité DFT. Puis nous voyons de manière assez détaillée la méthode FP-LAPW.

La troisième partie regroupe tous les calculs que nous avons effectués. Nous y exposerons nos résultats et leurs interprétations concerne l'étude des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés intermétalliques R_2Ni_2Pb ($R=Ho, Lu$ et Sm) .

Nous terminerons par une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus.

Références bibliographiques:

- [1] G.E. Moore, in Electronics Magazine.114.(1965).
- [2] G.A Prinz, « Magneto electronics », Science, **282(5394)**, 1660–1663 (1998).
- [3] S.Parkin, X. Jiang, C.Kaiser, A. Panchula, « Magnetically engineered spintronic sensors and memory », **91(5)**, 661– 680 (2003).
- [4] http://Hal.Archives_ouvertes.Fr/docs/00/36/49/48/PDF/These_Chanier.Pdf “Propriétés magnétiques et structure électronique des semi-conducteurs magnétiques dilués de type II-VI”. Aout 2008.
- [5] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock*, Springer Verlag, (1986).
- [6] D. Singh, Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method, **67**, (1994).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864, (1964)
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133(1965).
- [9] L.D. Gulay, Y.M. Kalychak, M. Wolcyrz:Crystal structure of R_2Ni_2Pb (R=Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) compounds. J.Alloys Compd. **311**, 228(2000).
- [10] K.H.J. Buschow,: Handbook of Magnetic Materials, vols. 1–13. Elsevier North.Holland,Amsterdam(1980).
- [11] L.D. Gulay, M. Wolcyrz,: Crystal structure of Nd_2Ni_2Pb and Nd_5NiPb_3 compounds.Pol.J.Chem.**75**,1073–1075(2001).
- [12] L.D. Gulay, K. Hiebl,: Physical properties of ternary compounds R_2Ni_2Pb (R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm). J. Alloys Compd. **351**, 35–39 (2003).
- [13] A.D. Chinchure, E Munoz-Sandoval, and J. A. Mydosh PHYSICAL REVIEW B,**64**,020404.(2001) .
- [14] A. Bezerghéanu, G. Scutaru , L.G. Deac, C.B Cizmas, J. Optoelectron. Adv.Mater.**17**,1128–1133(2015).
- [15] A.D. Chinchure, E. Munoz-Sandoval, J.A. Mydosh,: Metamagnetism and giant magnetoresistance of the rare-earth intermetallic compounds R_2Ni_2Pb (R = Er, Ho, Dy). Phys. Rev. B **66**, 020409–020412 (2002).

I.1.Introduction :

La combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques ou semi métalliques donne naissance à des composés bien définis appelés *intermétalliques*. La nature non directionnelle des liaisons métalliques est perdue partiellement donnant lieu à des structures chimiquement ordonnées qui procurent à ces composés des propriétés particulières, telles qu'une résistance mécanique élevée, une haute température de fusion et une assez bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation. Initialement, ces composés étaient utilisés comme phases durcissantes, produites par un phénomène de précipitation ou de micro-précipitation.

Par la suite, ces phases ont été isolées afin de les développer comme des composantes principales dans différentes applications tout en profitant de leurs caractéristiques physiques dues essentiellement à leurs structures cristallines et à la présence d'ordre à grandes distances. La majeure partie du marché des matériaux intermétalliques cible les domaines automobile et aéronautique, ainsi que les turbines à gaz où ces composés sont considérés comme matériaux structurels utilisés sous forme de revêtements dans le but d'améliorer les propriétés de rigidité, de légèreté et de ductilité [1].

I.2 C'est quoi un composé intermétallique :**I.2.1 Définition:**

Un alliage forme un intermétallique à certaines compositions et conditions de pression.

Il s'agit d'une alternance d'atomes qui forment une structure périodique. Les intermétalliques se forment lorsque les atomes de l'alliage ont une forte différence d'électronégativité ; la densité électronique devient alors hétérogène, la liaison n'est plus strictement métallique mais devient partiellement covalente ionique.

Initialement, les alliages intermétalliques formaient des précipités dans un alliage plus complexe (par exemple dans les superalliages à base nickel

comme les Inconels). Ces précipités jouent un rôle important dans le renforcement mécanique des alliages (durcissement structural). Par la suite, ces phases ont été isolées, caractérisées, et on a commencé dans les années 1960 à les utiliser comme constituant massif de pièces et non plus comme phase mineure [1].

Du fait de l'ordre chimique, ces alliages se déforment assez mal plastiquement : l'ordre chimique devant être conservé, le déplacement au niveau de la dislocation doit être de deux atomes au lieu d'un seul habituellement. Les dislocations sont souvent dissociées et apparaissent comme deux dislocations liées, on les appelle de ce fait des « super-dislocations ». Leurs propriétés mécaniques sont donc souvent appréciables.

Les composés intermétalliques définissent aussi comme :

Une phase qui cristallise avec une structure différente de celles des éléments constituants. C'est une indication de l'existence de changement de nature des liaisons, en général vers des liaisons moins métalliques et plus covalentes (c'est-à-dire vers des transferts d'électrons plus importants), ainsi que d'autres facteurs de stabilité.

I.3 Développement des études sur les composés intermétalliques :

Avant les années 70, très peu de progrès ont été faits dans les études et les développements sur les composés intermétalliques en raison de leur fragilité intrinsèque à température ambiante, cela limitait leurs utilisations industrielles [2]. A la fin des années 70, quelques progrès remarquables sur les études de certains composés intermétalliques ont déclenché à nouveau l'intérêt du monde entier pour les alliages intermétalliques [2]. En 1976, les chercheurs américains ont trouvé que, par addition d'élément et par la technique de métallurgie des poudres, la ductilité et la résistance d'alliage à base de TiAl et de Ti₃Al pouvaient être améliorées [3]. Ensuite, ils ont trouvé qu'à la température ambiante, après avoir substitué partiellement au Co du Ni ou du Fe, le composé

Co_3Al pouvait être transformé d'une structure hexagonale à une structure $L1_2$, ce qui présente une certaine ductilité [4]. En 1979, les chercheurs américains et japonais ont indiqué presque en même temps que, par l'addition du bore B, la ductilité du composé Ni_3Al pouvait être significativement améliorée [5].

Depuis ces 20 dernières années, les composés intermétalliques sont largement étudiés, les plus grands progrès concernent les composés intermétalliques de types A_3B et AB dans les trois systèmes tels que le Ni-Al, Fe-Al et Ti-Al. Les composés intermétalliques tels que le Ni_3Al , NiAl, TiAl, et Ti_3Al présentent de bonne tenue en température, ils pourraient donc être utilisés comme matériaux de structure mécanique à haute température. Actuellement, certains éléments de turboréacteurs fabriqués en alliages de Ni_3Al , de TiAl et de Ti_3Al sont en train d'être testés en dimensions réelles [6-8]. En particulier, les composants en alliages de Ti_3Al sont déjà utilisés en pratique. Les composés de Fe-Al seront également prometteurs dans le domaine industriel grâce à leurs bas coûts d'accès, à leurs ressources mondiales et à leurs hautes résistances à l'oxydation. Ils attirent donc beaucoup de chercheurs dans le monde entier [9].

Ces dernières années, des nouveaux systèmes de composés intermétalliques ayant des structures beaucoup plus complexes et des points de fusion beaucoup plus élevés tels que Nb-Al, Be-Nb, Mo-Si [10,11]. Deviennent une nouvelle orientation d'étude et une nouvelle tendance de développement comme des nouveaux systèmes de matériaux de structure en température [12].

I.4 Les propriétés des composés intermétalliques:

Nous observerons les matériaux à trois niveaux d'échelle :

- Échelle atomique
- Échelle microscopique
- Échelle macroscopique

Il existe des relations étroites entre les propriétés macroscopiques des matériaux et la structure rencontrée aux différents niveaux d'échelle, et qu'il nous faut connaître.

Les propriétés physiques, chimiques, mécaniques des matériaux permettent de distinguer les grandes familles. Ces propriétés dépendent de la structure du matériau aux différentes échelles. Il faut donc maîtriser les structures pour maîtriser les propriétés.

Il faut connaître les structures aux différentes échelles pour pouvoir agir dessus ce qui implique la compréhension des mécanismes qui font évoluer les structures.

Il est à noter que la plupart des progrès technologiques importants sont presque tous liés à l'amélioration des propriétés des matériaux [13].

I.4.1 propriétés:

Les composés intermétalliques présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications.

I.4.1.1 Propriétés physiques: [14]

Lors de la formation des composés intermétalliques les principales propriétés physiques à savoir la dureté, la conductivité thermique et électrique, la susceptibilité magnétique..., seront modifiées de manières significatives de celles de leurs métaux constituants [14]

Aussi que la dureté des intermétalliques est plus grande que celles des métaux indiquant leurs grandes fragilités. De même le module d'élasticité est plus grand, provoquant une ductilité inférieure.

Les composés à grande maille ont souvent une très grande dureté, accompagnée d'une fragilité très marquée ; ils sont souvent utilisés sous forme de pièces frittées (carbures pour outil de coupe) [3].

Les différents types de liaison rencontrés confèrent aux intermétalliques des propriétés qui sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des

céramiques[15], le Tableau I.1 résume les différentes propriétés des alliages métalliques ; des composés intermétalliques et des céramiques.

Tableau I.1 : Propriétés comparées des métaux, composés intermétalliques et céramiques [15].

Alliages métalliques	Composés intermétalliques	Céramiques
<ul style="list-style-type: none"> - densités élevées. - Module d'élasticité Intermédiaire. - ductile (à l'ambiante). - résistance à la traction et à la compression modérément haute (à l'ambiante). - résistance à chaud limitée par la température de fusion. - résistance à l'oxydation à chaud faible. - conductivité électrique élevée. - résistance à la rupture élevée (à ambiante). 	<ul style="list-style-type: none"> - densités intermédiaires. - module d'élasticité assez élevé. - peu ductile (à l'ambiante). - résistance à la traction variable et résistance à la compression assez élevée (à l'ambiante). - résistance à chaud élevée au voisinage du point de fusion. - résistance à l'oxydation à chaud assez élevée. - conductivité électrique moyenne. - résistance à la rupture faible (à l'ambiante). 	<ul style="list-style-type: none"> - densités faibles. - module d'élasticité élevé. - fragile (à l'ambiante). - résistance à la traction variable et résistance à la compression élevée (à l'ambiante). - résistance à chaud très élevée. - résistance à l'oxydation à chaud élevée. - conductivité électrique très faible. - résistance à la rupture faible (à l'ambiante).

Ces matériaux sont intéressants à plus d'un titre. Outre le fait qu'ils possèdent souvent un point de fusion élevé (un grand nombre de composés intermétalliques [16] et plusieurs métaux réfractaires [17] ont des températures

de fusion supérieures à 2000 °C). Stoloff et al [7]. Ont décrit les applications industrielles des composées intermétalliques, présente sur le tableau I.2.

Tableau I.2 : Applications des intermétalliques [7].

Applications des intermétalliques	Structural	Magnétique	Stockage d'énergie	Outils et matrices	Matériel de four	Dispositifs électroniques
	automobile		Batteries		Résistant à la corrosion	
	Aérospatial		Stockage d'hydrogène		tuyauterie pour des industries chimiques	
			éléments de chauffe		revêtement	
					enduits	

I.4.1.2 Propriétés électriques [14]:

Ils ont une densité électronique souvent anisotrope (caractère partiellement covalent de la liaison), des composés covalents comme InSb et GaAs sont utilisés comme semi-conducteurs, d'autres (de type A_3B) ont des températures critiques de supraconduction élevées : 18,05 K pour Nb_3Sn et 17,9 K pour V_3Si .

I.4.1.3 Propriétés mécaniques [7] :

Parmi les propriétés attribuées aux intermétalliques en ingénierie sont leurs résistances spécifiques élevées (module d'élasticité/densité).

Le module d'élasticité pour plusieurs intermétalliques est grand a température élevée [7], il comprit entre 150 GPa et 400 GPa pour les matériaux qui ont de basse densités entre 2 à 5g/cm³.

Le module d'élasticité des matériaux ordinaires diminue plus rapidement contrairement aux intermétalliques autant la température s'élèves. Cela résulte de leurs liaisons partiellement non métalliques et leurs températures de fusion élevées.

Les constantes élastiques (module de compressibilité et module de cisaillement) sont fortement liées aux propriétés mécaniques et sont importantes dans la conception et la sélection des matériaux. Le module de compressibilité des intermétalliques est moins sensible aux traitements thermo-physiques ou aux propriétés microstructurales. Car il mesure la force interatomique intrinsèque, il est souvent utilisé pour estimer les potentiels interatomiques utilisés dans les simulations informatiques. Il est proportionnel à l'énergie de cohésion. C'est des critères utilisés pour caractériser la dureté. Ainsi, il est important de prévoir ou d'estimer les constantes élastiques pour des études théoriques ou des applications industrielles.

Les eutectiques contrôlés possèdent de remarquables propriétés mécaniques : ce sont des composés intermétalliques sous forme de longues baguettes ou de grandes lamelles, régulièrement disposées parallèlement à une même direction, dans une matrice plus ductile (principe du renforcement par fibres) [18].

En outre les propriétés mécaniques des matériaux sont fortement corrélées au type de liaison entre atomes car il détermine l'énergie de cohésion E_{coh} de la matière, la force nécessaire pour écarter les uns des autres jusqu'à rupture. Les composés à grande maille ont souvent une très grande dureté, accompagnée d'une fragilité très marquée ; ils sont souvent utilisés sous forme de pièces frittées (carbures pour outil de coupe).

I.4.2 Effet sur les propriétés:**I.4.2.1 Propriétés physiques:**

- Les intermétalliques ayant leur réseau propre ont une densité propre.

I.4.2.2 Propriétés de conduction:

- Les intermétalliques sont de mauvais conducteurs. Leur présence dans les applications de conduction n'est donc pas souhaitée.
- Il faut toutefois signaler qu'il vaut mieux qu'une impureté présente dans un conducteur soit combinée dans un intermétallique, plutôt qu'en solution.
- Dans le premier cas une partie du conducteur conduit mal le courant : c'est celle où l'intermétallique est présent.
- Dans le deuxième cas, tout le conducteur conduit mal le courant [19].

I.4.2.3 Effet sur les propriétés mécaniques [7]:

Les liaisons des composés intermétalliques sont principalement de nature ionique ou covalente. Il n'y a pas de possibilité de déformation plastique.

- ✓ Ces composés sont donc durs, mais cassants.
- ✓ En général, ils sont peu souhaités, car ils fragilisent les métaux.
- ✓ Ils sont, par contre, très bénéfiques lorsqu'ils sont disséminés dans une phase métal pur ou solution.

I.5 Les applications des intermétalliques [21,22]:

- ❖ Une grande partie du travail a été fait dans les 10 à 15 dernières années pour développer et caractériser les intermétalliques et de développer des technologies de traitement. En réponse à la nécessité d'une faible densité, les alliages à hautes performances pour une utilisation dans les composants de cellules et les moteurs à turbine (NRC, 1993, 1996), par exemple, des efforts concertés ont été réalisés ces dernières années pour améliorer les propriétés des alliages intermétalliques, en particulier alliages à base de l'aluminures (par exemple, TiAl, Ti₃Al, NiAl, Ni₃Al, FeAl).

- ❖ Les intermétalliques ont donné lieu à divers développements de nouveaux matériaux. voici quelques exemples :

L'inclusion des alnico et des matériaux de stockage d'hydrogène dans les piles au nickel métal hydrure.

- ❖ Ni_3Al , qui est la phase de durcissement dans les familles des superalliages à base de nickel, et des aluminures de titane ont également l'intérêt dans les applications de pales de turbine,. Propriétés et exemples:

- Les matériaux magnétiques. exemple: alnico; sendust; Permendur, FeCo
- Les supraconducteurs. exemple: Al_5 phases; niobium-étain.
- stockage de l'hydrogène. exemple: AB_5 composés (batteries nickel-métal hydrure).
- Les alliages a mémoire de forme. exemple: Cu-Al-Ni (alliages de Cu_3Al et nickel); Nitinol (NiTi).
- Les matériaux de revêtement. exemple: NiAl
- a haute température : Les matériaux structurels. exemple: aluminure de nickel, Ni_3Al .
- Les amalgames dentaires qui sont des alliages intermétalliques d' Ag_3Sn et Cu_3Sn .
- contact de grille / couche barrière pour la microélectronique, par exemple TiSi_2

- ❖ L'application pratiques des intermétalliques, terrestres et aérospatiales;

Les alliages intermétalliques poly phasiques à usage dentaire;

L'application de matériaux magnétiques durs basés sur des intermétalliques, en particulier ceux comportant des métaux des terres rares.

- ❖ *Applications biomédicales des composés intermétalliques dérivés du TiNi :*

Le composé intermétallique TiNi est très résistant à la corrosion et son comportement mécanique en déformation ressemble à celui des tissus vivants

(os et tendons). Ces propriétés mécaniques si particulières se dérivent d'une transformation cristallographique qui s'opère à des températures proches de l'ambiante et qui lui confère des propriétés d'alliage à mémoire de forme. De ces faits, le composé TiNi est très utilisé dans les applications biomédicales : orthopédie, orthodontie, guide de cathéter, microchirurgie... Or, lors d'un séjour prolongé dans le milieu humain des soucis liés à la stabilité chimique et mécanique du TiNi apparaissent. En particulière, la réactivité du TiNi avec l'hydrogène provenant du milieu aqueux joue un rôle néfaste. Lors du temps de séjour des implants de TiNi dans le corps humain, l'hydrogène peut se dissoudre dans le composé, affaiblir sa tenue mécanique et perturber son comportement d'alliage à mémoire de forme. La compréhension des propriétés d'hydrogénation des composés base TiNi, qui est assez méconnue, est donc primordiale. Dans nos recherches actuelles, nous nous intéressons à la modification des propriétés d'hydrogénation du TiNi par des substitutions partielles des métaux de transition dans les sous-réseaux de Ti et/ou de Ni. Dans le cadre des applications biomédicales, nous poursuivons des substitutions qui réduisent la capacité et/ou la cinétique d'absorption en hydrogène du composé TiNi.

❖ *Matériaux pour l'aéronautique*

Notre objectif est de développer de nouveaux matériaux et de fabriquer des pièces près des côtes pour diverses applications dans le secteur aéronautique. Nous travaillons sur des alliages intermétalliques (Siliciures au Niobium ou Aluminures de Titane) pour des aubes de turbine, des composites à matrice métallique pour des paliers lisses, et des matériaux magnétiques pour des aimants de rotors. Ces études sont développées en partenariat avec Turbo-méca, Snecma-Motors, Mecachrome, Liebherr Aerospace et L'onera [22].

Références bibliographiques:

- [1] A. LE DOUARON, «INTERMÉTALLIQUES COMPOSÉS», Encyclopædia Universalis , (2013).
- [2] F. H. Froes, C. Suryanayana, D. Eliezer, J. Mater. Sci. **27**, 5113,(1992).
- [3] H. A. Lipsitt, Aviation Week, **81**, 81,(1976).
- [4] C. T., Liu, J. Nucl, Nucl. Metal., **85**, 907, (1979).
- [5] K.Aoki, O. Izumi, Nippon Kinzoku Gakkaishi, **43**, 1190, (1979).
- [6] <http://www.cmse.ed.ac.uk/AdvMat45/SuperEng.pdf>.
- [7] N.S.Stoloff, C.T.Liu and S. C.Deevi ,Emerging applications of intermetallics, **8(9-11)**, 1313, (2000).
- [8] C. M.Ward-Close, R.Minor. and P. J Doorbar. Intermetallic-matrix composites—a review. Intermetallics, **4(3)**, 217,(1996).
- [9] Y. S.Chen, Material Science and Engineering, **8**, 30,(1990).
- [10] M. K.Meyer, M. J.K ramer and M.Akinca ,Boron-Doped Molybdenum Silicides. Advanced Materials, **8(1)**,85,(1996).
- [11] T. A.Parthasarathy, M. G Mendiratta. and D. M. Dimiduk,Oxidation mechanisms in Mo-reinforced $\text{Mo}_5\text{SiB}_2(\text{T}2)\text{--}\text{Mo}_3\text{Si}$ alloys. Acta Materialia, **50(7)** ,1857 (2002).
- [12] R. C. Westwood, Metal. Trans. B, **19**,155 ,(1988).
- [13] J.Barralis et G.Maeder. Précis de métallurgie : élaboration, structures-propriétés, normalisation.
- [14]The mechanics of solder alloy interconnects Par D.R.Frear,Steve Burchett,Harold S .Morgan,John H .Lau
- [15] M.Alan, Russell, Kok Loong Lee. Structure-property relations in nonferrous metals.
- [16] R. L.Fleischer, High-Temperature, High-Strength Materials-An Overview. Journal of Metals, **37**,16 ,(1985).
- [17] Ross R. B. Metallic Materials Specification Handbook. 4 ed. New York: Chapman & Hill, (1992).
- [18] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/composes-intermetalliques/>
- [19] JPC_phys Mat_chapitre 4b.
- [20] C.L. Liu, E.P. George, P.J. Maziasz, J.H.Schneibel.Mater Sci Eng A; **84** 258 ,(1998).
- [21] D.B.Miracle, R. Darolia, In: J.A.Westbrook, R.L.Fleischer, editors. Intermetallic compounds. Practice, **2**, 53, (1994).
- [22] COLLONGUES (R.). –La non-stœchiométrie. 230 , (1971).

II.1.Introduction :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. 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 :

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

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde Ψ du cristal.

H est l'hamiltonien exact d'un cristal (non relativiste) qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (\text{II.2})$$

Où

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.} \quad (\text{II.3})$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \nabla_k^2 : \text{L'énergie cinétique des noyaux.} \quad (\text{II.4})$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction répulsive (électron-électron)} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} : \text{Interaction répulsive (noyaux - noyaux)} \quad (\text{II.6})$$

$$V_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} : \text{Interaction attractive (noyaux - électron)} \quad (\text{II.7})$$

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = masse de noyau.

r_i, r_j définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_k, R_l définissent les positions des noyaux (k) et (l), respectivement.

Z_k, Z_l : sont les nombres atomiques des noyaux (k) et (l), respectivement.

Donc on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H_{tot} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \nabla_k^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{k, l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i, k} \frac{e^2 Z_k}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.8})$$

La résolution exacte de l'équation (II.1) étant impossible du fait du nombre extraordinairement grand de particules mises en jeu et surtout de la corrélation du mouvement des particules, c'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales que nous allons exposer maintenant.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant *Born* et *Oppenheimer* [1], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que les noyaux sont très lourds à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Nous pouvons donc définir un nouvel hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons H_e donné par:

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.9})$$

Donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.10})$$

Avec Ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de Ne électrons.

E_{totale} : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{totale} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II.11})$$

Bien que l'approximation de Born et Oppenheimer permette de simplifier énormément l'équation de Schrödinger, la résolution de cette équation reste toujours impossible. Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree-Fock [2], [3] et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

II.3. Approximation de Hartree-Fock:

En 1928, Hartree [2] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants.

L'hamiltonien peut alors être écrit comme une somme d'hamiltoniens décrivant un seul électron comme suit:

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.13})$$

Tel que :

$$U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^o|} \quad (\text{II.14})$$

$U_i(r_i)$: est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_k^o : est la position fixe des noyaux (k).

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II.15})$$

$V_i(r_i)$:est le champ effectif de Hartree.

L'équation (II.14) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r) \quad (\text{II.16})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_i \psi_i(r_i) \quad (\text{II.17})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.19})$$

Le système d'équation (II.19) se résout de manière auto-cohérente.

Le champ moyen de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron. Cette théorie néglige les effets d'échange-corrélation. En 1930, Fock [3] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules

quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater [4] de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\Psi_e = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2)\dots\Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_2(r_n) \\ \dots \\ \Psi_n(r_1)\Psi_n(r_2)\dots\Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.20})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides reste difficile à appliquer [5].

II.4. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT):

II.4.1. Fondement de la théorie DFT :

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas [6] (1927), Fermi [7] (1927, 1928) et Dirac [8] (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie [9]. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [10] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn :

L'énergie totale de l'état fondamental d'un système à électrons interagissant, est une fonctionnelle (inconnue) unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | (T + V_{e-e} + V_{ext}) | \Psi \rangle \quad (\text{II.22})$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

Où $F_{HK}[\rho]$ est la «fonctionnelle universelle» de H-K. Celle-ci comprend les termes d'énergie cinétique et de répulsion électron/électron qui sont inconnus. $V_{ext}(\vec{r})$: représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn [10] peut être étendu aux systèmes à polarisation de spin : l'énergie totale du système ainsi que toutes les autres propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles à la fois de la densité de spin up (\uparrow) et de la densité de spin down (\downarrow):

$$E[\rho] = E[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (\text{II.24})$$

2^{eme} théorème de Hohenberg et Kohn :

Dans ce deuxième théorème, H-K généralisent la loi variationnelle au calcul de la densité. Autrement dit, pour un potentiel externe et un nombre d'électrons donnés, l'énergie totale du système est minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r)$

$$E[\rho_0] = \min E(\rho) \quad (\text{II.25})$$

Reste à déterminer $F_{HK}[\rho]$. Formellement :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (\text{II.26})$$

Où : $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(r)]$ est le terme d'interactions électrons – électrons.

En résumé: toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système E atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{\text{H.K}}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

II.4.2. Les équations de Kohn-Sham:

C'est Kohn et Sham en 1965[11], qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver E à partir de ρ . Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les N électrons non interagissant et de même densité électronique $\rho(r)$ que celle caractérisant le système réel (Figure II.1) :

$$\rho_s(r) = \rho(r) \quad (\text{II.27})$$

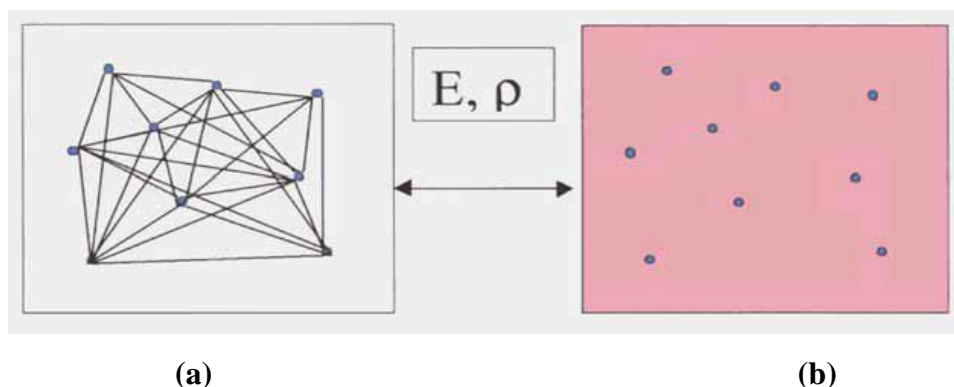


Figure II.1 : (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle;

(b) : système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif de particules de type fermions mais non interactives, le théorème de Hohenberg et Kohn [10] s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho]$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimée comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel, l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (le terme d'Hartree) et une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter électronique non fournie à partir du système non interactif, $E_{xc}[\rho(r)]$:

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.28})$$

$T_s[\rho(r)]$: est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ est appelée « *énergie d'échange-corrélation* » et rend compte des effets à plusieurs corps qui ne sont pas décrits dans les autres termes. Ce terme contient toutes les différences entre le système fictif non interactif et le système réel interactif (incluant des corrections à la fois de l'interaction de Coulomb et de l'énergie cinétique :

$$E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)] \quad (\text{II.29})$$

Les équations qui permettent de résoudre le problème et de trouver la densité $\rho(r)$ qui minimise l'énergie de système d'une manière auto-cohérente, sont alors :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.30})$$

Tel que :

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.31})$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \phi_i^*(r) \phi_i(r) \quad (\text{II.32})$$

Où:

- Les Φ_i : sont les états d'une seule particule.
- $V_H[\rho(r)] = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$: est le potentiel de Hartree des électrons. (II.33)
- $V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$: est le potentiel d'échange et de corrélation (II.34)

Les équations (II.30), (II.31) correspondent aux équations de *Kohn et Sham* [10],[11] et doivent être résolues de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel est obtenu pour lequel l'équation (II.30) 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, jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

II.4.3. Traitement de terme d'échange et corrélation:

II.4.3.1. L'Approximation de la Densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$, Kohn et Sham [10],[11] proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [12], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II. 35})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.36})$$

Solution de l'équation de Kohn et Sham:

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham:

$$H_{SP}\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad (\text{II.39})$$

Tel que :

$$H_{SP} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \quad (\text{II.40})$$

H_{SP} : est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule (single particle).

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \quad (\text{II.41})$$

Les différentes méthodes de calcul de la structure de bandes sont fondées sur la DFT et sont classifiées selon les représentations utilisées pour la densité, le potentiel, et les orbitales de Kohn et Sham(KS). Dans la méthode LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\Phi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \Phi_\alpha(r) \quad (\text{II.42})$$

Où $\Phi_\alpha(r)$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion (ou de développement).

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.2). On commence par injecter la densité de charge initiale O_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (II.43)$$

(H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.42).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (II.44)$$

i représente la i^{eme} itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

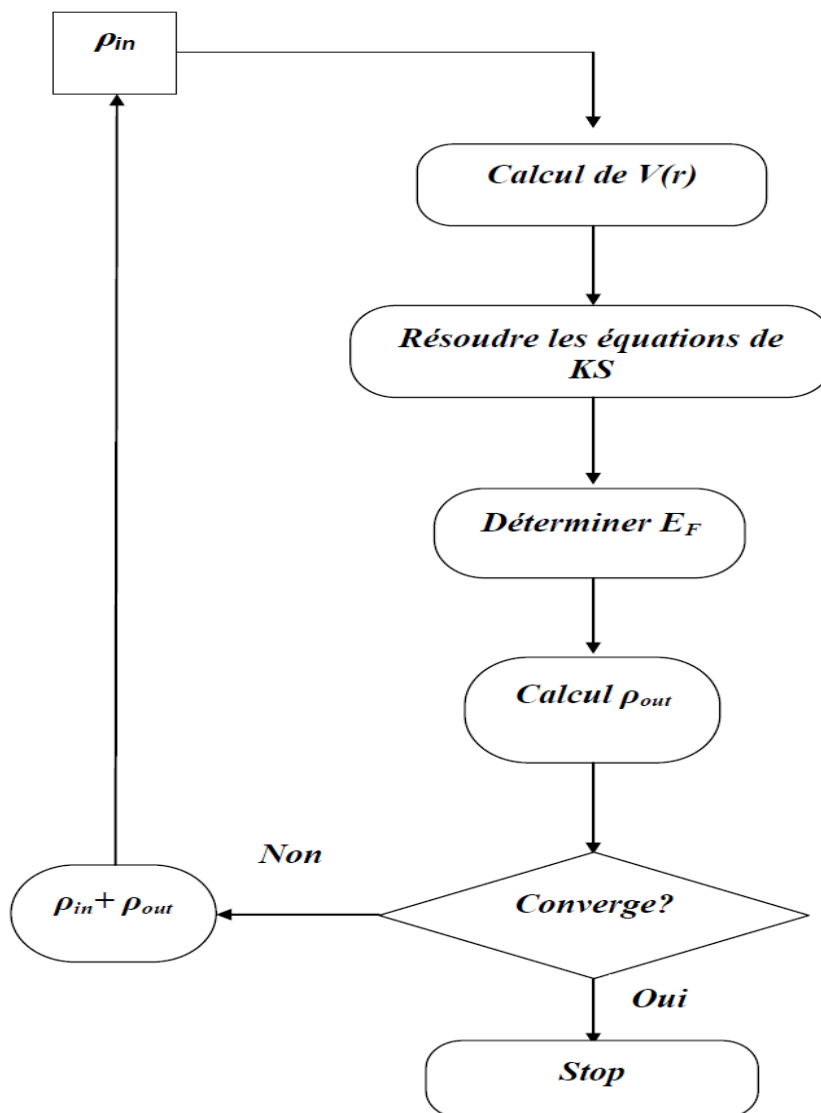


Figure II.2: Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.

II. 5.Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [15], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [3], [16] (Les détails de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [17]).

Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson à été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces.

Ainsi La méthode LAPW, qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{I.45})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ».

Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

II.5.1. Méthode APW:

Slater expose la méthode APW (augmented plane wave) dans son article [4]. Au voisinage d'un 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_a . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérées 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 II.3).

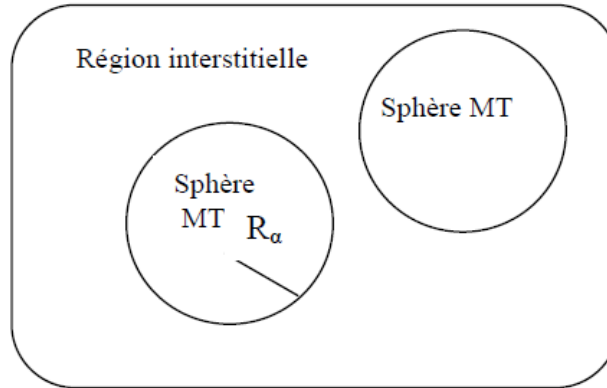


Figure II.3 : *Potentiel «Muffin-Tin» [4].*

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Où R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, CG 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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.47})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.47) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [15] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 u U_2 = u_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{II.48})$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II. 48) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Alors que les fonctions radiales 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 symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction du coefficient C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.49})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés 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 des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G.

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ présente dans l'équation (II.49). 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 ainsi une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [17] et par Andersen [15]. Cette modification consiste à présenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.5.2.Principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U} Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies dans la méthode APW (I.46) et la fonction \dot{U}_l doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.50})$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité des ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes

uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. Si l'énergie E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.52})$$

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

La méthode FP-LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde 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 bande d'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. 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 discontinuité ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [18] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N-1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [19] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.5.3. Rôles des énergies de linéarisation (E_l) :

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

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.5.4. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation El [15]. 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 El n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [20],[21] et les métaux de transition [22]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des

fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.5.4.a. 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* [19] 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 des de ces fonctions:

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_a \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

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 étant considérés et non seulement 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 originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.5.4.b. 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 [23] 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 l'était 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. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{\dot{a}} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\dot{a}} \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

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

$$\Phi(r) \begin{cases} 0 & r > R_{\dot{a}} \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{\dot{a}} \end{cases} \quad (\text{II.55})$$

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 [24].

II. 6. 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) [25] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques 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 :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_k V_K e^{ikr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.56})$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_k V_{\tilde{n}k} e^{ikr} & r > R_a \\ \sum_{lm} \tilde{n}_{lm}(B) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{II.57})$$

II.7. Le code Wien2k:

Le code Wien2k [26] représente une implémentation réussie de la méthode FP-LAPW. Un code développé par Blaha, Schwarz et ses collaborateurs (voir figure III). La première version date de 1995 et était intitulé Wien95. Depuis l'année 2000 les version s'intitulent désormais Wien2k.

Il permet de calculer les propriétés structurales (paramètres du réseau, bulk modulus, constantes élastiques), électroniques (structure de bandes, densité d'états, densité de charge,...), magnétiques (ferromagnétisme, antiferromagnétisme, le magnétisme non colinéaire) et optiques (optique, optique non-linéaire, spectroscopie) de la plus part des matériaux. Il a été appliqué, avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [27,28], les systèmes supraconducteurs à haute température [29], les minéraux, les surfaces de métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques [31], et même les molécules [32].

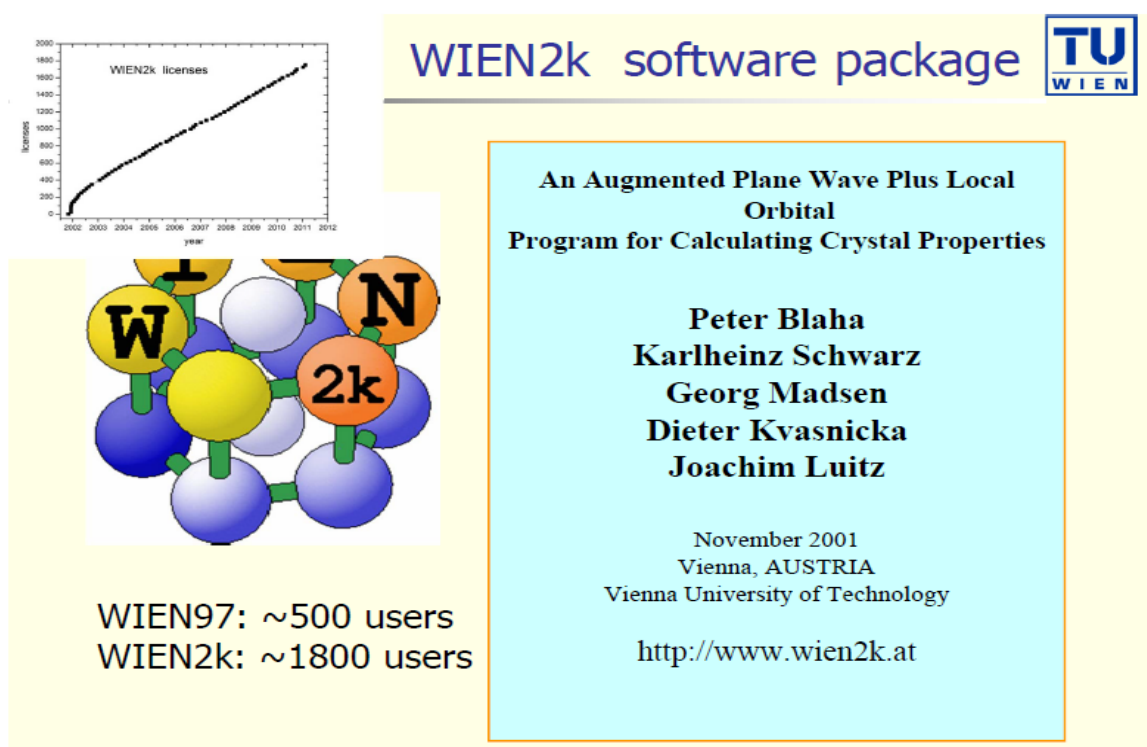


Figure II.4 le code wien2k [26].

Le Wien2k [33] est battit en différents sous-programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

Initialisation: pour effectuer le calcul des propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ tels que : le rayon muffin-tin, les opérateurs de symétrie du groupe, etc. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes :

NN: est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure *cas.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *cas.outputnn*.

SGROUP: détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie dans le fichier *cas.struct*, et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.

SYMMETRY: est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

LSTART: produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGAs Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du coeur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry [Blaha P. et al 2001].

KGEN: génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

DSTART: produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou ‘self-consistent’) par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

L’initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu’à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne *run_lapw*, est constitué de cinq sous-programmes [Blaha P. et al 1999]:

LAPW0 (POTENTIEL): est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d’échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d’électrons totale comme input. LAPW0 divise l’espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d’échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [Dohmen R. et al 2001].

LAPW1 (BANDES) est un sous-programme qui trouve l’Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *cas.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [Blaha P. et al 1999].

LAPW2 (RHO) utilise le fichier *cas.vector* ; il calcule l’énergie de Fermi, les expansions des densités d’électron de valence constituées des densités d’électrons à l’intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

LCORE calcule les états du coeur de la partie sphérique du potentiel [Blaha P. et al 2001].

MIXER est un sous-programme dans lequel les densités d’électron du coeur, des états de semi-coeur (l’essentiel de leur charge est confiné à l’intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère),

et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale [Blaha P. et al 2001] qui sera utilisée à l'itération suivante. Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2 [Blaha P. et al 1999].

Le fichier *cas.scf* est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

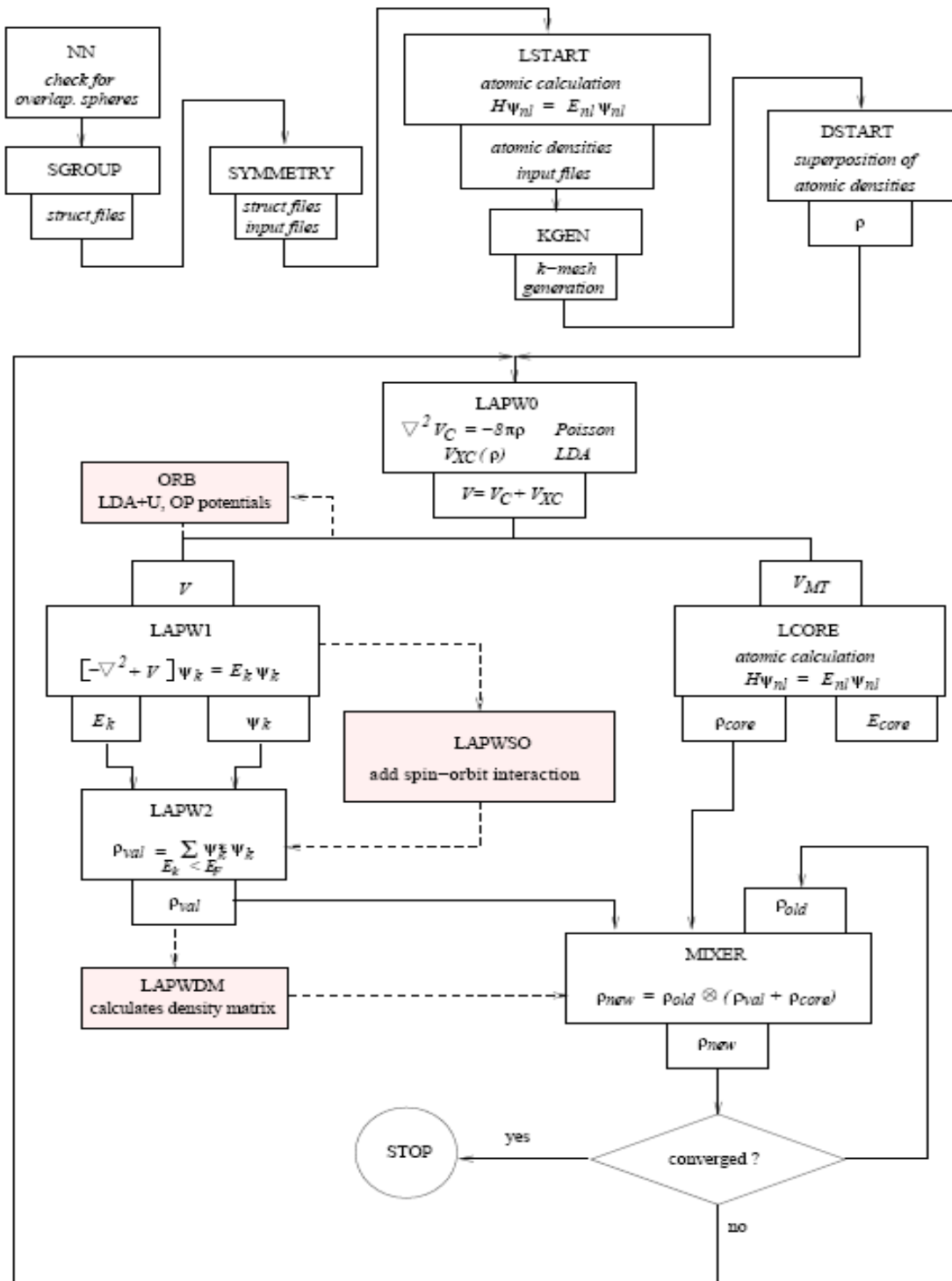


Figure II.5 : Structure du code Wien2k[33].

Références bibliographiques:

- [1] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, **84**, 457, (1927).
- [2] D.R. Hartree, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **24**, 89 ,(1928).
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* **61**,126(1930) ; *ibid* **62**,795,(1930).
- [4] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951); J. C. Slater, *Phys. Rev.* **165**, 655, (1968).
- [5] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [6] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542, (1927).
- [7] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73, (1928).
- [8] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc (London)* **123**, 714, (1929).
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* , **87**, 395, (1965).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864, (1964).
- [11] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**,1133,(1965).
- [12] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Meyer, G. Störger, Über einige ternare Chalkogenidemit Chalkopyrit struktur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **271**,153, (1952).
- [13] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev. B.***46** ,6671,(1992).
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.***77** ,(1996).
- [15] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060, (1975).
- [16] J. C. Slater, *Advences in Quantum Chemistry* **1**, 35, (1964).
- [17] T. L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [18] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* **5**, 661,(1979).
- [19] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388,(1991).
- [20] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **44**, 7451, (1991).
- [21] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [22] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).

- [23] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [24] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* **64**, 195134 (2001).
- [25] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [27] P. Blaha and K.Schwarz, *Hyperf. interact.* **52**, 153 (1989).
- [28] P. Dufek, P. Blaha and K.Schwarz, *Phys. Rev. Left.* **75**, 3545, (1995).
- [29] K. Schwarz, c. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys.Rev. B* **42**, 2051, (1990).
- [30] B. Winkler, P.Blaha and K. Schwarz, *A. Mineralogist* **81**, 545, (1996)
- [31] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M.Scheffler, *Phys. Rev. Left.* **74**, 1387,(1995).
- [32] X. G. Wang, W. Weiss, S.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlg, and M. Schefflet, *phys. Rev. Left.* **81**, 1038, (1998).

III 1.Détails de calcul:

La compréhension profonde des propriétés électroniques et mécaniques des matériaux exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la détermination des propriétés structurales est une première étape, très importante, pour avoir plus d'informations, du point de vue microscopique, sur les propriétés du matériau à étudier et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, mécaniques, etc...).

Dans ce travail les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW) [1-3], cette méthode basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4] et implémentée dans le code *Wien2k* [5]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électron » et à « potentiel complet », C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA), paramétrisée par Perdew et Wang [6].

La résolution des équations de Kohn et Sham dans le code *Wien2k* est effectué en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent.

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la

résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par la suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

III 1.1.Présentation des composés intermétalliques a base de terres rares type R_2Ni_2Pb (ou $R=Ho, Lu$ and Sm) :

La structure cristalline des composés intermétalliques R_2Ni_2Pb (ou $R=Ho, Lu$ et Sm) [7,10]. A une symétrie orthorhombique du type Mn_2AlB_2 [18] et le groupe d'espace $Cmmm$ 65[8,9]. Tous les atomes R ($= Ho, Lu$ et Sm) sont équivalents et occupent la même position cristallographique le 4 (j) $(0, y, 0,5)$. Les atomes de Ni , qui sont non magnétique [11, 12] occupent la position 4 (i) $(0, y, 0)$ et Pb la position 2 (a) $(0, 0, 0)$ (figure III.1).

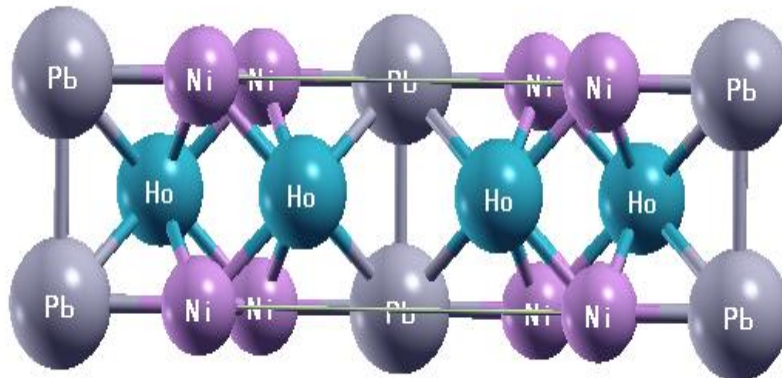


Figure III.1 : Structure générale des composés R_2Ni_2Pb

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères atomiques, avec un cutoff $l_{max} = 10$ [13], et en série de Fourier dans la région interstitielle. Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes

planes avec un cutoff de $K_{max}=7/R_{mt}$ (où R_{mt} représente le plus petit rayon muffin tin et K_{max} le cutt-off des ondes planes).

Le choix des rayons muffin-tin (MT) pour les différents atomes du cristal montre de petites différences qui n'affectent pas nos résultats. Les valeurs des rayons atomiques utilisés (RMT) sont 2,2 pour Ho, Lu et Sm, 1,8 pour Ni et 2,4 pour Pb. Concernant la configuration électronique est [Xe] $4f^{11}6s^2$ pour Ho, [Xe] $4f^{14}5d^16s^2$ pour Lu, [Xe] $4f^66s^2$ pour Sm, [Ar] $3d^64s^2$ pour Ni et [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ pour Pb.

On a fait l'optimisation de la structure pour déterminer les paramètres de réseau (a, b et c). Puis que la structure est orthorhombique ($a \neq b \neq c$), donc il faut optimiser les paramètres (b/a et c/a). L'optimisation s'effectue, en calculant l'énergie totale en fonction de trois variables b/a, c/a et V. puis on détermine le paramètre d'équilibre *a* qui est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale E_{tot} (V) en fonction du volume, le module de compressibilité *B* et sa dérivée *B'* sont déterminés par l'ajustement du courbe obtenue de l'énergie total en fonction du volume en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [14]. La densité des états (DOS) et les densités de charge sont déterminées par la méthode d'intégration tétraédrique.

III 1.2. Propriétés structurales :

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les propriétés d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique, et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, etc).

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que les paramètres de réseau (a,b et c), le module d'incompressibilité *B* et sa dérivée *B'*, nous avons suivi les étapes suivants: on commence par la création du fichier (struct), à partir des données intrinsèques des éléments (méthode ab initio) qui

constituent la maille élémentaire du matériau avec les données structurales (positions atomiques, groupe de symétrie spatial, rayon muffin-tin de chaque atome, et les paramètres du réseau).

Après la définition de la structure, on a passé à l'étape d'initialisation du calcul qui consiste à vérifier: le chevauchement entre les atomes, la symétrie de groupe, l'énergie de coupure ou séparation entre les états du cœur et les états de valence, ainsi que la détermination de paramètre $R_{mt}K_{max}$, le nombre de points k et le type du potentiel d'échange corrélation.

Dans un premier temps on procède à la minimisation des paramètres internes (position atomique x y z) en utilisant la commande « min_lapw » notre résultats est dans le [tableau 1](#).

Une fois la structure est relaxée, on fait l'optimisation de la structure pour déterminer les paramètres de réseau (a , b et c). En premier lieu, on a commencé à déterminer le rapport b/a à l'équilibre (eq) et un rapport c/a spécifique pour chaque structure. En deuxième étape, une fois le rapport $(b/a)_{eq}$ est calculé, on optimise le rapport c/a pour obtenir le rapport $(c/a)_{eq}$ à l'équilibre, l'optimisation de volume se fait une fois b/a et c/a optimisés ([voir les figures \(III.2 - III.7\)](#)).

Les valeurs de l'énergie obtenues ont été interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [14] donnée par :

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

Avec :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{III.2})$$

Où : B_0 et B' sont respectivement le module d'incompressibilité à l'équilibre et sa première dérivée par rapport à la pression et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

La constante du réseau a correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(a)$ et le module de compression B est déterminé par :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

Nos résultats d'optimisation des positions atomiques de ces matériaux R_2Ni_2Pb ($R=Ho, Lu$ and Sm) sont représentées dans le **tableau 1** .

Les figures montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume respectivement pour les matériaux Ho_2Ni_2Pb , Lu_2Ni_2Pb et Sm_2Ni_2Pb .

Le tableau III.1 : présente respectivement les grandeurs structurales à l'équilibre à savoir les paramètres du réseau (a, b, c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') et paramètres internes calculé à l'aide de l'approximation LDA pour les matériaux R_2Ni_2Pb ($R=Ho, Lu$ and Sm). Ce tableau contient également des données expérimentales dans le but de les comparer avec nos valeurs obtenues.

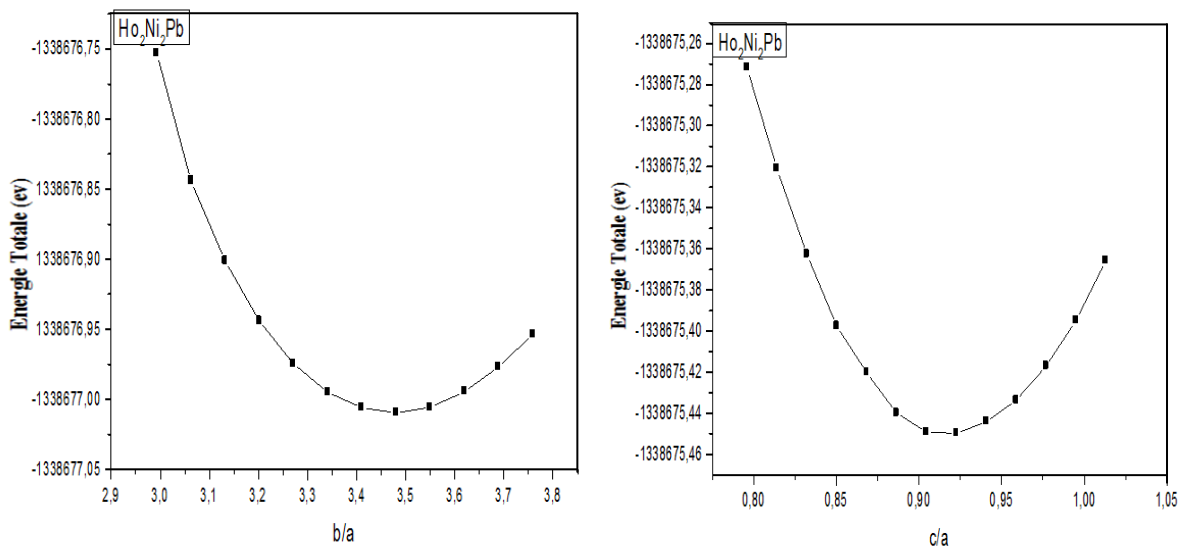


Figure III.2 : La Variation de l'énergie totale du Ho_2Ni_2Pb en fonction du b/a et en fonction du c/a en utilisant l'approximation de LDA.

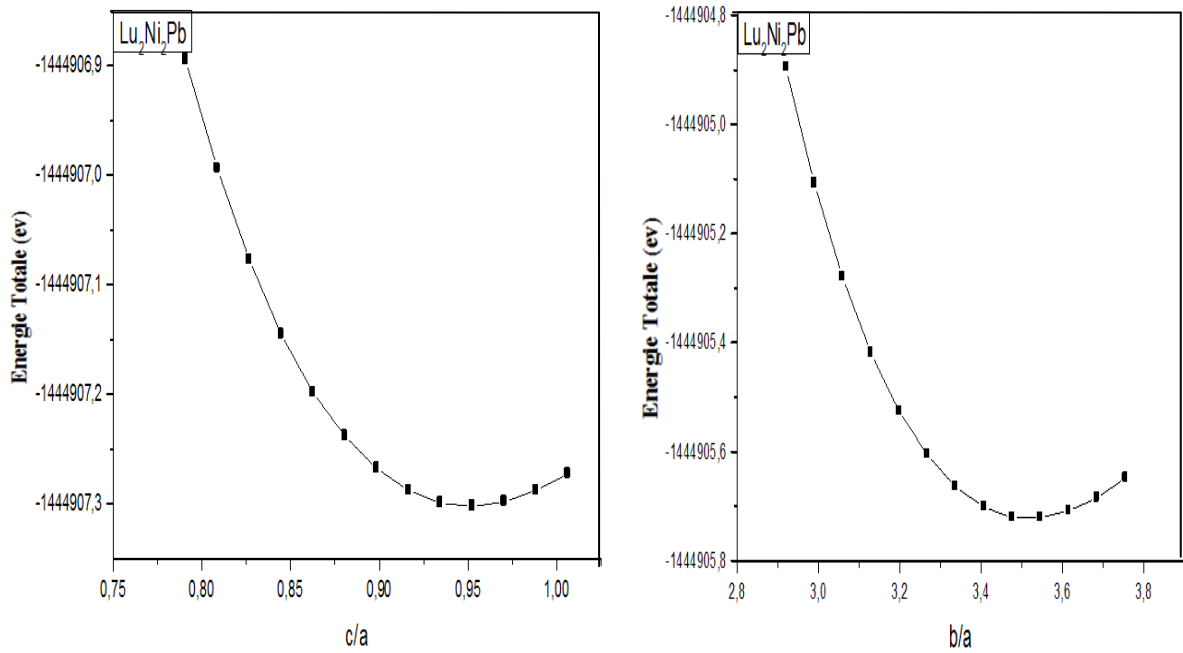


Figure III.3 : La Variation de l'énergie totale du Lu_2Ni_2Pb en fonction du b/a et en fonction du c/a en utilisant l'approximation de LDA.

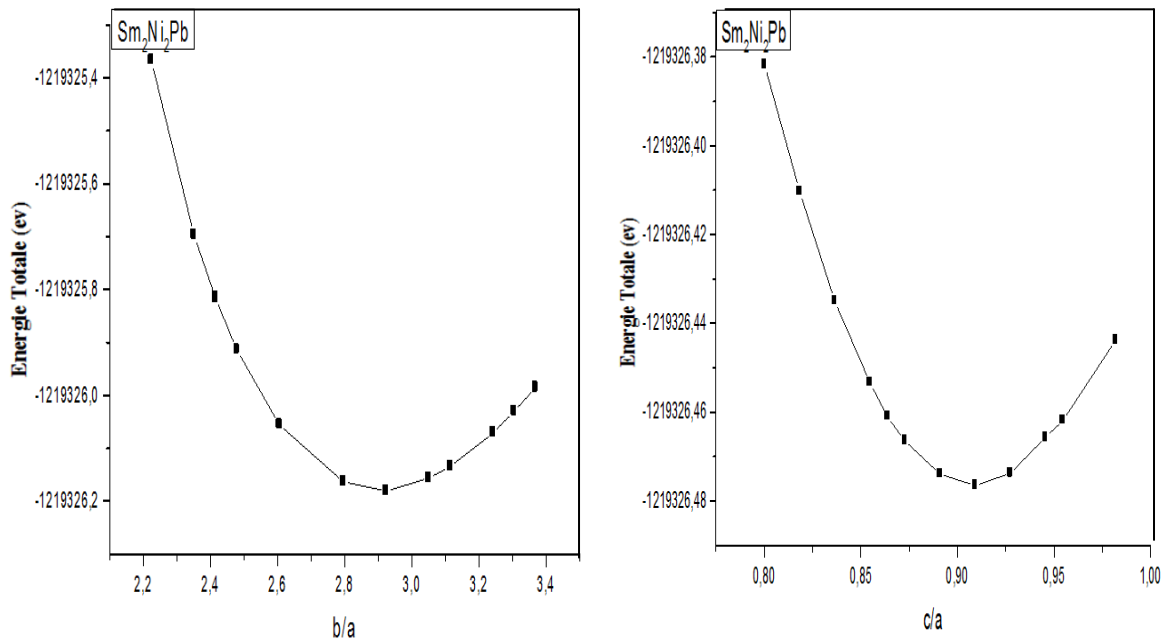


Figure III.4 : La Variation de l'énergie totale du Sm_2Ni_2Pb en fonction du b/a et en fonction du c/a en utilisant l'approximation de LDA.

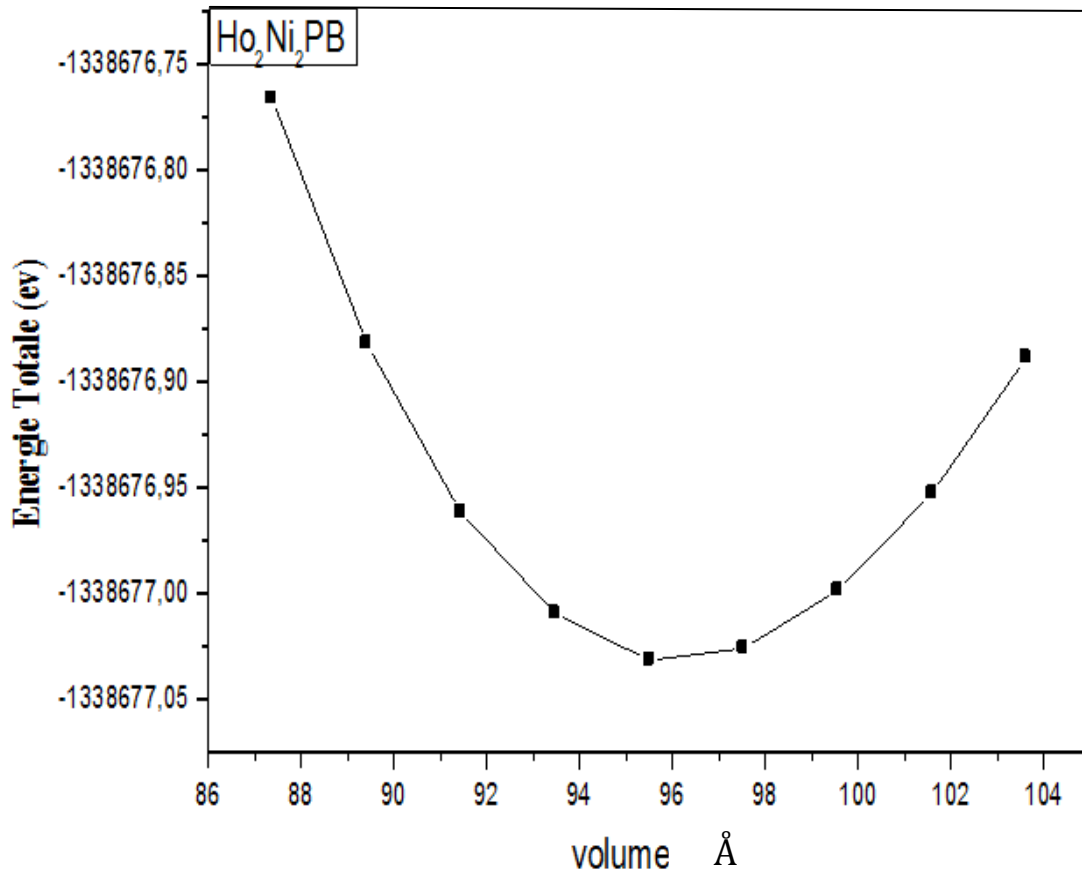


Figure III.5 : La Variation de l'énergie totale du Ho_2Ni_2Pb en fonction du volume en utilisant l'approximation de LDA.

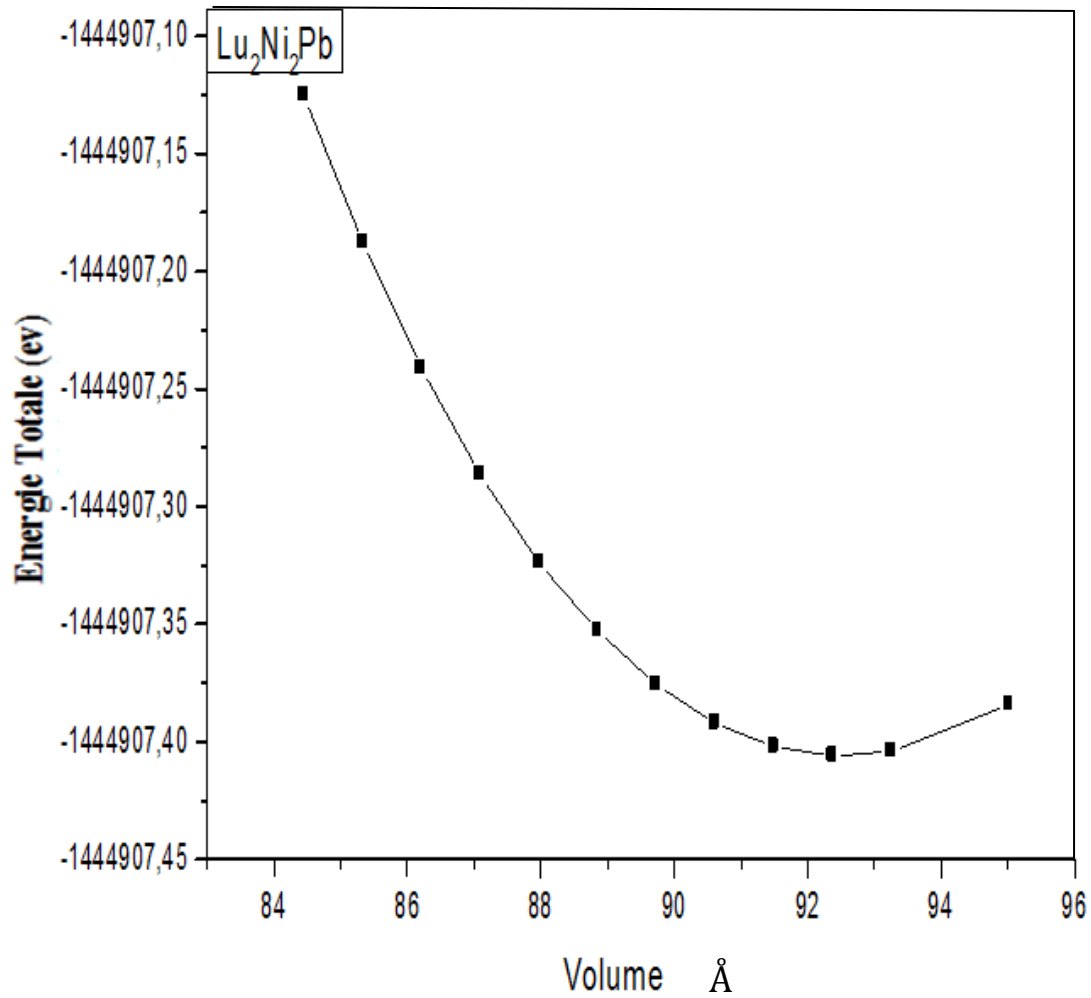


Figure III.6 : La Variation de l'énergie totale du $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ en fonction du volume en utilisant l'approximation de LDA.

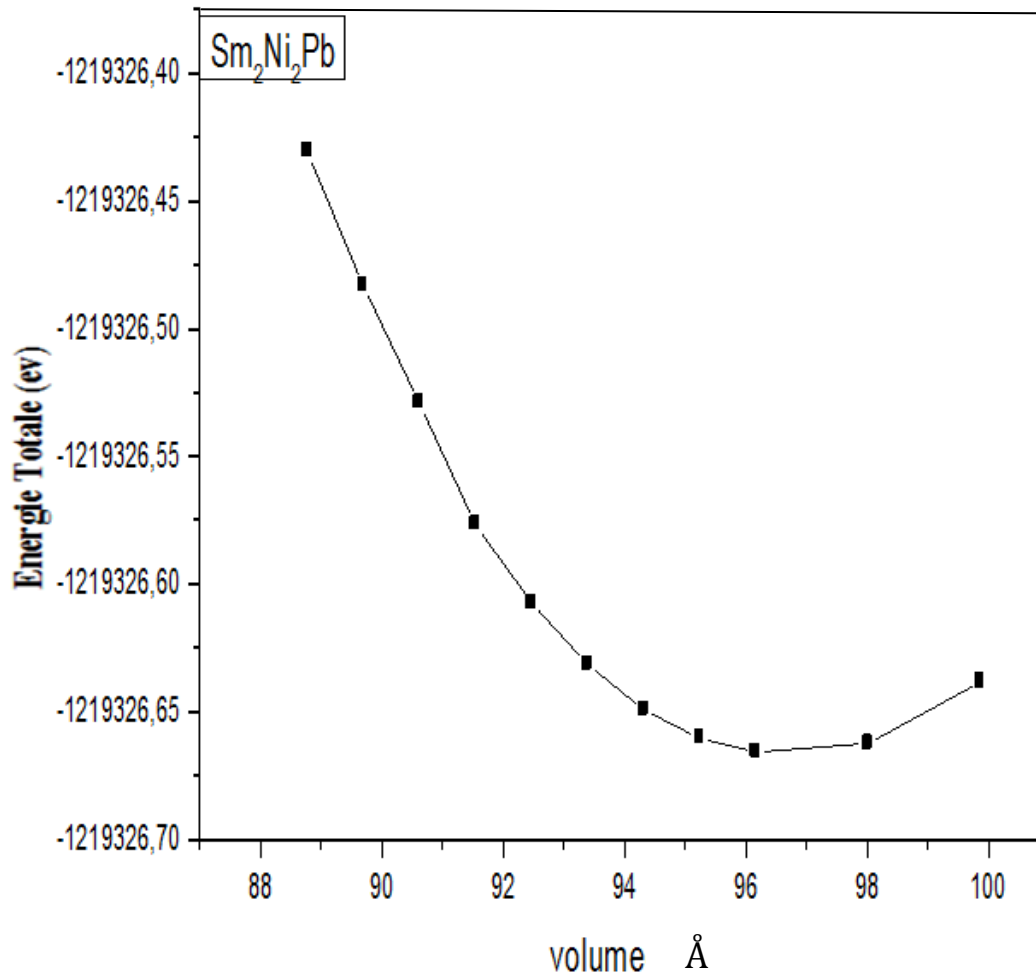


Figure III.7 : La Variation de l'énergie totale du Sm_2Ni_2Pb en fonction du volume en utilisant l'approximation de LDA.

Table III.1: Paramètres du réseau (a, b, c) en (Å) , module de compression B (GPa) et sa dérivée B' , paramètres internes Pour les matériaux R_2Ni_2Pb ($R=Ho, Lu$ and Sm) comparais avec les valeurs expérimentaux :

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	B (GPa)	B' (GPa)	paramètres internes
Ho₂Ni₂Pb	3.938 4.0034 [14] 4.0139[8] 4.0172 [18]	13.756 13.917[10] 13.944 [8] 13.976[20]	3.614 3.615 [15] 3.6362 [8] 3.6336[17]	88.9413	4.71	4(j) y=0.3553 4(i) y=0.2052 4(j) y=0.3649[12] 4(i) y=0.1990[12] 4(i) y=0.1990[22]
Lu₂Ni₂Pb	3.796 3.9844 [19]	13.3675 13.851[19]	3.6118 3.5801[19]	107.4284	4.6163	4(j) y =0.3553 4(i) y=0.1900
Sm₂Ni₂Pb	4.055 4.087[16] 4.0918[9]	12.885 14.187[17] 14.182[10]	3.687 3.716[16] 3.7187[21]	89.3653	5.3129	4(j) y =0.3553 4(i) y=0.1974

Nos calculs montrent un très bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, nous pouvons voir que les paramètres de réseau ont été sous-estimés dans LDA par rapport aux résultats expérimentaux.

III 1.3. Propriétés électroniques:

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. Ces propriétés comprennent les densités d'états et les densités de charge.

Nous avons effectué un calcul scalaire relativiste (sans spin-orbite), On a utilisé la méthode *FP-LAPW* (avec LDA) pour calculer les densités d'état électronique (*DOS*) et les densités des charges de ces matériaux (*Ho₂Ni₂Pb*, *Lu₂Ni₂Pb* et *Sm₂Ni₂Pb*) dans la phase fondamentale. En injectant les paramètres structuraux trouvés dans la section précédente.

III 1.3.1. Densité d'état (DOS):

Après la détermination des paramètres optimisés de l'état fondamental, nous allons étudier le comportement électronique des composés *Ho₂Ni₂Pb*, *Lu₂Ni₂Pb* et *Sm₂Ni₂Pb*. La densité d'état électronique (DOS) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseignent sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

Les figures (III.8 - III.10).représentent les densités d'états électroniques totales et partielles (DOST et DOSP) des composés *Ho₂Ni₂Pb* ,*Lu₂Ni₂Pb* et *Sm₂Ni₂Pb*. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies.

on observe que la région de valence en dessous du niveau de Fermi est principalement dominée par les états 3d du métal de transition (Ni) pour les composés *R₂Ni₂Pb* (où R = Sm et Lu), mais pour le composé *Ho₂Ni₂Pb* ,L'état -4f est dominant de Ho .Cependant, la région centrale est principalement contribuée par les états 6p de l'atome de Pb alors que la région de valence

supérieure proche du niveau de Fermi est fournie par les états Ho-4d et les états Lu-5d pour les composés $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ et $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$. À l'inverse, il y a une plus grande contribution des états Sm-4f pour le composé $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ près de niveau de Fermi.

Il est clair à partir de ces figures que la contribution principale à la conductivité des composés $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ (R= Ho, Lu et Sm) est due à la présence d'électrons Ni pour $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ et $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ mais pour $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ la conductivité est due à la présence d'électrons 4f-Sm. Nous pouvons remarquer aussi la présence des états électroniques au niveau de Fermi, ce qui signifie que le système présente un caractère métallique (liaison métallique). Parce que la structure cristalline des composés $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ est similaire et de la même nature de liaison chimique, donc leurs propriétés sont comparables. Suivant ces [fig. \(III.8 - III.10\)](#), montrent que les états dominés correspondant à 3d de Ni et 6s6p de Pb préserve des caractéristiques similaires dans ces composés. De même, les hauteurs de pic présentent également une certaine similitude.

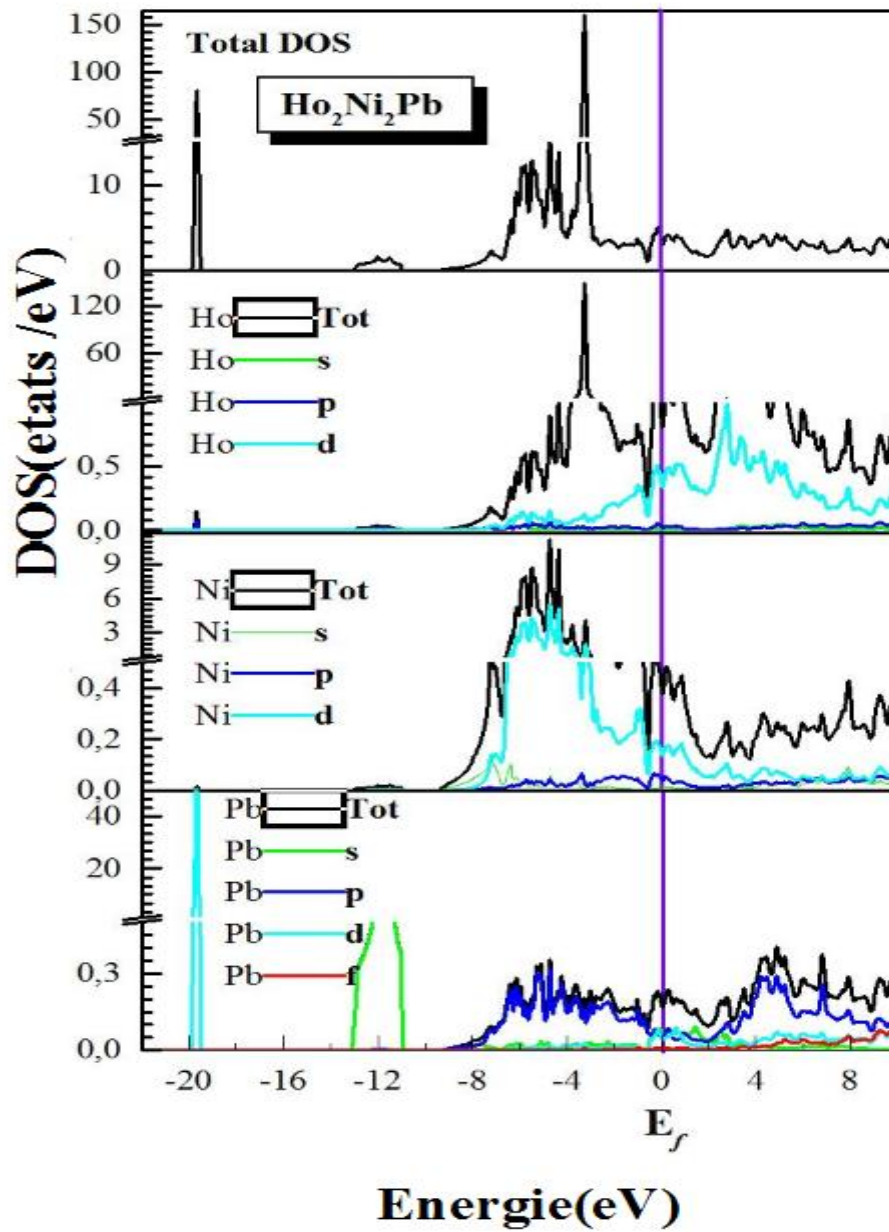


Figure III.8: Densité d'états totale et partielle pour le composé $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$.

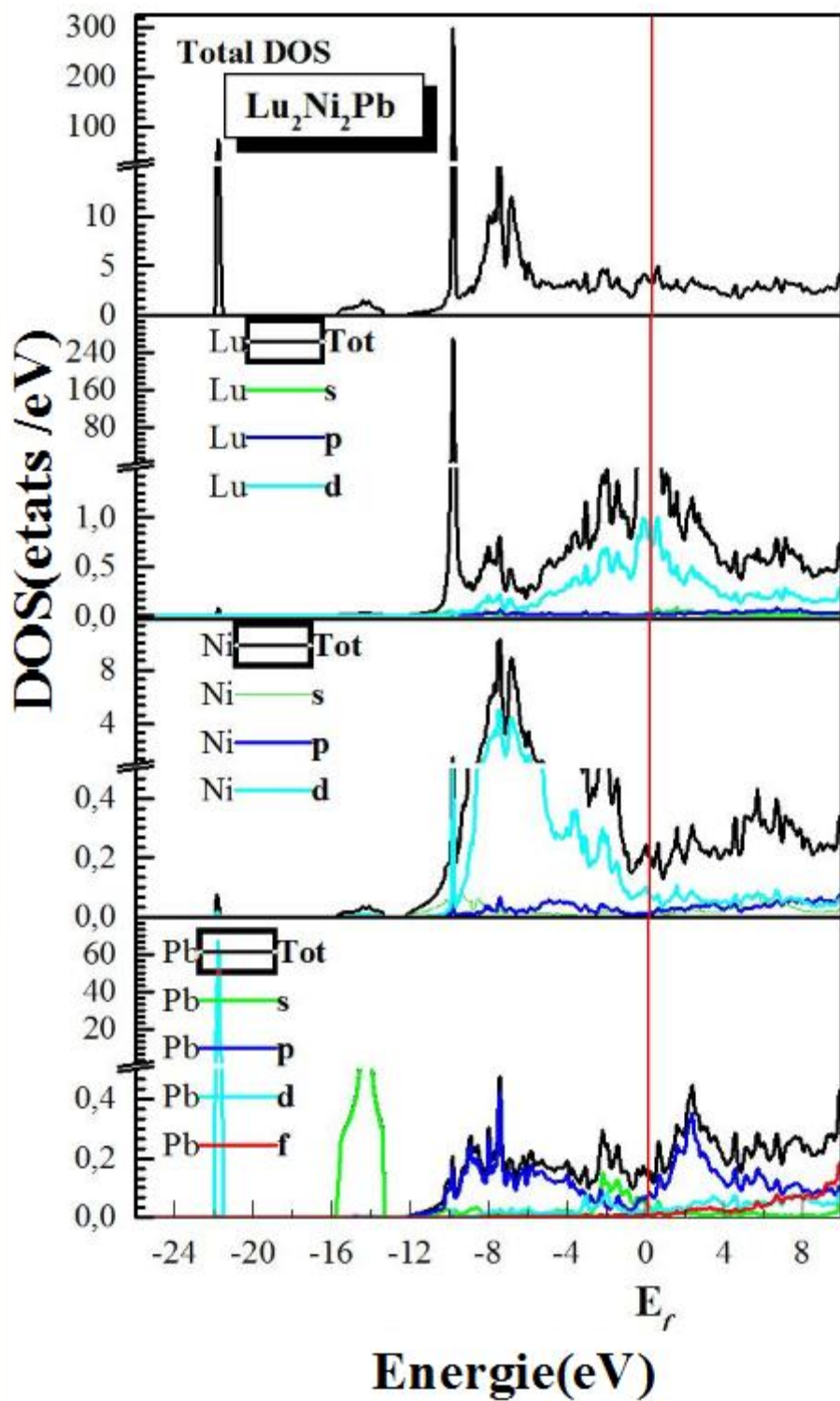


Figure III.9: Densité d'états totale et partielle pour le composé $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$.

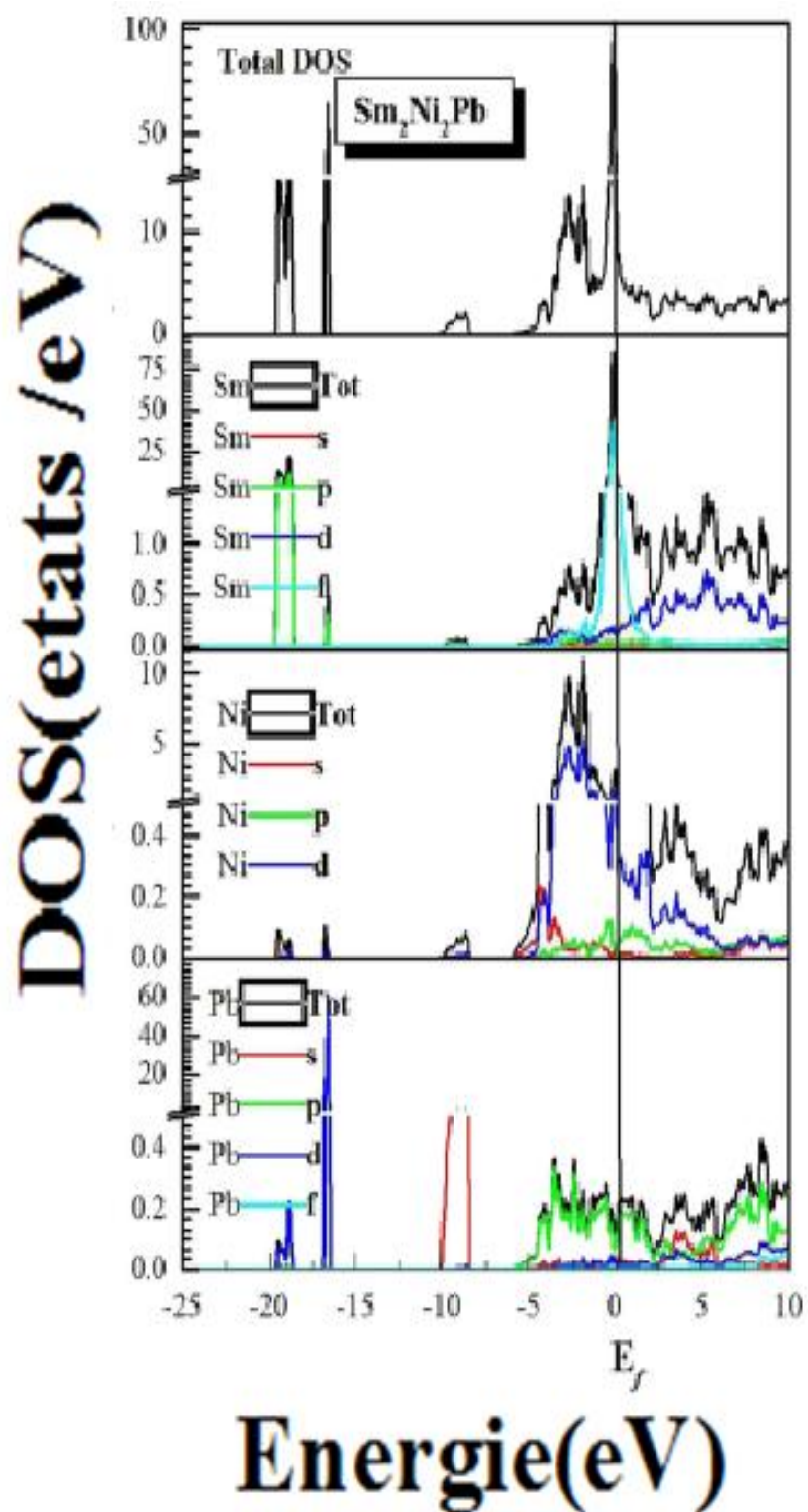


Figure III.10: Densité d'états totale et partielle pour le composé $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$.

III 2.3.2. Densité de charge électronique:

Le terme de « la densité électronique » est utilisé pour exprimer deux notions différentes :

La première notion est « la charge électronique ponctuelle volumique ». Le terme est issu de la traduction erronée de « electronic density ». Ici, la dimension de la densité électronique est donc une charge électrique divisée par un volume. Le système d'unités adopté est le système d'unités atomiques (ua de charge (e) et ua de longueur (bohr)), ce qui rend l'unité égale au nombre d'électrons par unité de volume. Cette densité de charge est calculée à partir de l'équation (III.5) et est illustrée par la représentation en contours.

- La deuxième notion est « la densité de distribution électronique » ou « la densité de probabilité de présence » $\rho(r)$ qui est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ici, la densité électronique est sans unité et celle d'un seul électron est calculée par la formule suivante :

$$\rho(r, \theta, \phi) = \Psi(r, \theta, \phi) \times \Psi^*(r, \theta, \phi) = |\Psi(r, \theta, \phi)|^2 \quad (\text{III.4})$$

Cette densité électronique est illustrée par la représentation en relief (ou trois dimensions).

La densité électronique totale s'obtient en sommant les densités orbitales. Soit un atome décrit par orbitales occupées Ψ_i portant chacune n_i électrons ($n_i = 1$ ou 2). La densité de charge totale s'exprime donc comme :

$$\rho(r, \theta, \phi) = -e \sum_{i=1} n_i |\Psi_i(r, \theta, \phi)|^2 \quad (\text{III.5})$$

Bien que mathématiquement cette densité soit une fonction continue qui s'étend dans tout l'espace, il apparaît que cette fonction est évanescence : au delà d'une certaine distance, on peut considérer que la densité est nulle. Le nuage électronique est donc localisé autour de l'atome sans que l'on sache trop en définir la limite.

L'analyse topologique de la densité électronique en ses points critiques est un outil performant pour caractériser les interactions interatomiques et intermoléculaires.

Cette méthode s'applique aux matériaux cristallins (qu'ils soient organiques ou minéraux) et ceci de façon totalement consistante avec les concepts physico-chimiques de structure et de liaison chimique. Elle fournit ainsi une base quantitative et succincte pour comparer différentes structures.

Les figures (III.11-III.13) montrent les contours de la densité de charge dans le plan (100) pour les composés intermétalliques R_2Ni_2Pb ($R=Ho, Lu$ and Sm). Ces figures montrent que notre choix pour le rayon muffin-tin est à peu près juste, puisque nous pouvons capturer la plupart des régions sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin. On peut avoir aussi que la plus forte densité de charge se trouve au voisinage des noyaux. D'après les 3 figures (III.11-III.13) on remarque que la distribution électronique indique que la liaison R-Pb et R-Ni est une liaison covalente polaire, Il est clair qu'il existe une liaison covalente pure entre les atomes de Ni et de Pb grâce à la différence d'électronégativité (d'après Pauling [23] pour l'atome du Plomb est (1.8) et l'atome du Nickel est 1.91). Où la nature de la liaison covalente est probablement due à l'hybridation pd des cations et des anions. Contrairement à la liaison Ni-Pb, il n'y a pas de chevauchement des densités d'électrons autour des atomes de R-R où la distribution d'électrons presque uniformes autour des atomes de R qui indique une liaison métallique entre les atomes de R-R peut être bien décrite par l'électron presque libre modèle observé par Benabadji et al. [24].

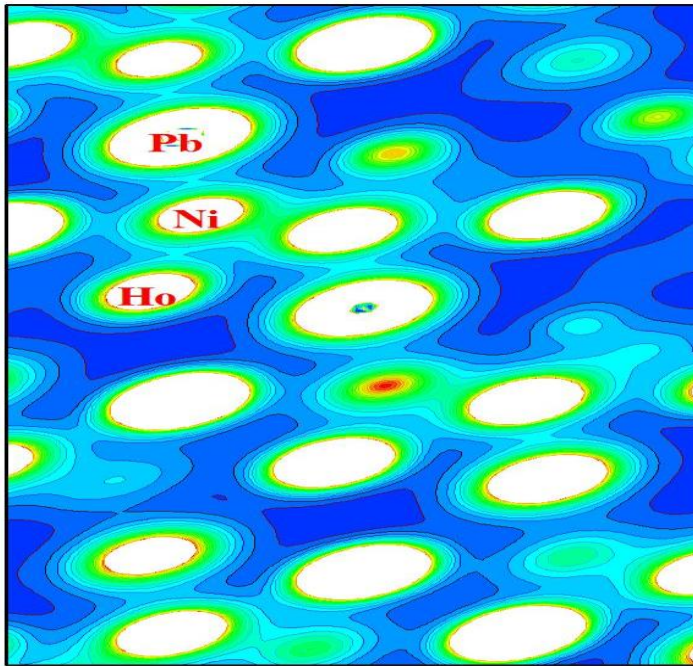


Figure III-11: Contour de la densité de charge de valence de composé Ho_2Ni_2Pb dans le plan (100) en utilisant LDA.

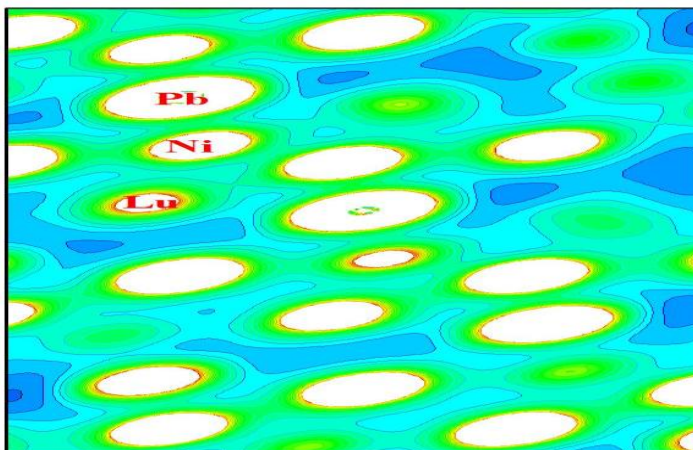


Figure III-12: Contour de la densité de charge de valence de composé Lu_2Ni_2Pb dans le plan (100) en utilisant LDA.

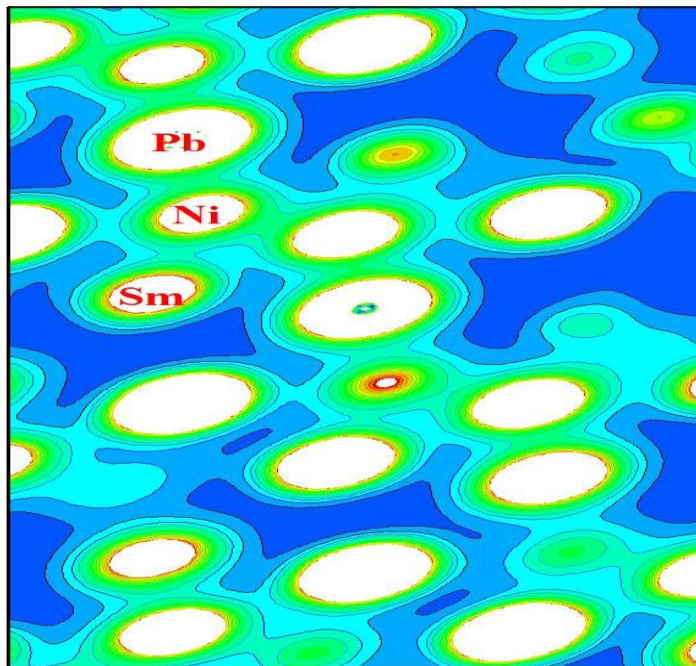


Figure III-13: Contour de la densité de charge de valence de composé Sm_2Ni_2Pb dans le plan (100) en utilisant LDA.

III 2.4. Propriétés mécaniques:

Les propriétés élastiques jouent un rôle important en fournissant l'information sur les caractéristiques de liaison entre les plans atomiques adjacents, la stabilité structurelle et les propriétés mécaniques des composés. Par conséquent, les constantes élastiques ($C_{ij}; i, j = 1, 2, 3, 4, 5$ et 6) sont calculées pour comprendre les propriétés élastiques des composés R_2Ni_2Pb ($R = Ho, Lu$ et Sm).

Dans ce travail, nous avons effectué le calcul des constantes élastiques avec le package Morteza [25] basé sur l'approche de Mehl et al. [26] incorporé dans le code WIEN2k où la stabilité mécanique d'un composé est régie par les critères de stabilité suivants [27]:

$$C_{11} > 0 ; C_{33} > 0 ; C_{44} > 0 ; C_{66} > 0 ; C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 ; \\ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0 \quad (III.6)$$

A partir des valeurs calculées de C_{ij} (comme montre le tableau 2), on peut conclure que les composés R_2Ni_2Pb (où $R = Ho, Lu$ et Sm) sont stables après la déformation de la forme et suivent les critères de stabilité mentionnés ci-dessus dans (III.6)

Pour la structure orthorhombique des composés R_2Ni_2Pb (où $R = Ho, Lu$ et Sm), le module de compression (B), et le module de cisaillement (G) sont calculés en utilisant les approximations Voigt (V) et Reuss (R) [28 , 29], à partir des expressions suivantes:

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{15}(C_{44} + C_{66} + C_{55}) \quad (III.7)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \frac{3}{15}(S_{44} + S_{66} + S_{55}) \quad (III.8)$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (III.6)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (III.9)$$

le comportement élastique dépend du module de compression (B) et du module de cisaillement (G) comme suit:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R), B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{III.10})$$

avec G : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers

Le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) sont liés aux paramètres B et G, et ils peuvent être calculés à partir des relations suivantes:

$$E = \frac{9BG}{3B+G}, \nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{III.11})$$

avec ν : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué et E : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

les constantes de conformité élastique, S_{ij} ($S_{11}, S_{22}, S_{33}, S_{44}, S_{55}, S_{66}, S_{12}, S_{13}$ et S_{23}) sont liées aux constantes C_{ij} et aux autres paramètres élastiques par les éléments suivants:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{11} = \frac{C_{22}C_{33} - C_{23}^2}{D} \\ S_{22} = \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{D} \\ S_{33} = \frac{C_{22}C_{11} - C_{12}^2}{D} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \\ S_{55} = \frac{1}{C_{55}} \\ S_{66} = \frac{1}{C_{66}} \\ S_{12} = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23}}{D} \\ S_{13} = \frac{C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}}{D} \\ S_{23} = \frac{C_{11}C_{23} - C_{13}C_{12}}{D} \end{array} \right. \quad (\text{III.12})$$

$$\text{Et } D = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22} \quad (\text{III.13})$$

✓ Température de Debye

Une fois que nous avons calculé le module de Young E , le module de rigidité B et le module de cisaillement G , nous pouvons obtenir la température de Debye θ_D [29-31], qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur calorifique et la température de fusion. À basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Une méthode standard pour calculer la température de Debye à partir des constantes élastiques, et le lien qui existe entre la vitesse d'onde élastique moyenne V_m [32, 33] et θ_D donnée par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{III.14})$$

Avec:

M : masse molaire.

ρ : masse volumique

N_a : nombre d'Avogadro.

n : nombre atomique.

h : constante de Planck.

k : constante de Boltzmann.

θ_D : Température de debye.

et

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III.15})$$

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.16})$$

$$V_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.17})$$

Les valeurs calculées pour les constantes élastiques et les différents modules (G , E et A , ν) pour les composés $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$, $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ et $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ sont résumés dans le [tableau III.2](#).

Tableau III.2 : les constantes élastiques C_{ij} (GPa), le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le coefficient de poisson ν , les vitesses du son : longitudinale, transversale et moyenne (V_l , V_t et V_m en m s^{-1}) et la température de Debye θ_D (K) calculés pour les composés $R_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ ($R = \text{Ho, Lu et Sm}$).

Matériaux	$\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$	$\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$	$\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$
C_{11}	159.16	127.46	112.25
C_{12}	99.46	88.82	68.82
C_{13}	83.87	108.39	73.89
C_{23}	64.67	60.69	85.28
C_{22}	117.49	224.88	160.19
C_{33}	67.6	136.36	97.19
C_{44}	112.84	38.39	32.39
C_{55}	108.85	41.18	26.29
C_{66}	99.52	61.27	38.94
G	51.018	36.52	26.77
E	127.035	98.82	73.04
B	83.0325	112.14	89.56
ν	0.255	0.35	0.36
B/G	1.62	3.07	3.34
V_t	2143.53	1728.41	1576
V_l	3688.39	3627.43	3408.72
V_a	2378.34	1944.1	1775.3
θ_D	262.736	219.531	197.167

D'après le tableau 2, on observe que les composés R_2Ni_2Pb (où $R = Ho, Lu$ et Sm) pour B et G ont des valeurs inférieures par rapport au composé Mo_2FeB_2 [34], ce qui indique que les composés R_2Ni_2Pb ($R = Ho, Lu$ et Sm) sont plus faible par rapport à Mo_2FeB_2 . de plus, les valeurs du rapport B / G ($> 1,75$) [35] correspondent aux composés Lu_2Ni_2Pb et Sm_2Ni_2Pb plus grandes qui indiquent la nature ductile de ces deux composés alors que le rapport B / G du composé Ho_2Ni_2Pb ($< 1,75$) plus petit signifie qu'il est fragile.

D'autre part, le module de Young est relativement élevé de composé Ho_2Ni_2Pb indique que ce composé est rigide par rapport aux composés Lu_2Ni_2Pb et Sm_2Ni_2Pb avec des valeurs inférieures de E (une valeur inférieure de E implique que le matériau est plus flexible).

le rapport de Poisson est associé aux caractéristiques de liaison dans les matériaux où les valeurs de ν se situent entre 0 et 0,5 pour les matériaux élastiques isotropes, stables et linéaires. Il est important de noter que, pour des valeurs de ν proches de 0,1, 0,25 et 0,33, cela indique principalement des interactions interatomiques centrales (ioniques) et des liaisons covalentes et métalliques dans les matériaux, respectivement [36]. Comme les valeurs calculées des composés Lu_2Ni_2Pb et Sm_2Ni_2Pb sont très proches de 0,33, cela signifie la présence de liaison métallique dans ces deux composés. Ce qui est en accord avec nos valeurs ν calculées pour les deux composés, cela augmente la crédibilité et la fiabilité de nos calculs DFT sur les Propriétés élastique des composés Lu_2Ni_2Pb et Sm_2Ni_2Pb .

La valeur de la température de Debye (θ_D) plus élevée du composé Ho_2Ni_2Pb indique que la conductivité thermique du réseau de ce composé est supérieure aux deux autres composés Lu_2Ni_2Pb et Sm_2Ni_2Pb (puisque θ_D est corrélé avec la conductivité thermique du treillis [37]).

Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des modules d'élasticité pour ces composés. Par conséquent, nos paramètres élastiques calculés

correspondant aux composés R_2Ni_2Pb (où $R = Ho, Lu$ et Sm) peuvent éventuellement être considérés comme une étude de prédiction.

Références bibliographiques:

- [1] Rashid, M., Abo, G.S., Ahmad, S.A., Imran, M., Saeed, M.A., Hussain, F., Noor, N.A.: First-principles study of electronic, elastic and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloys using modified Becke-Johnson potential. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **17**, 741–749 (2015).
- [2] Schwarz, K., Blaha, P.: *Lecture notes in chemistry* **67**, 139 (1996).
- [3] Wei, S.H., Krakauer, H., Weinert, M.: Linearized augmented plane-wave calculation of the electronic structure and total energy of tungsten. *Phys. Rev. B* **32**, 7792–7797 (1985).
- [4] Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **136**, 864–8871 (1964).
- [5] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [6] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [7] Buschow, K.H.J.: *Handbook of Magnetic Materials*, **1-13**. Elsevier North Holland, Amsterdam (1980).
- [8] Gulay, L.D., Kalychak, Y.M., Wolcyrz, M.: Crystal structure of R_2Ni_2Pb ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) compounds. *J. Alloys Compd.* **311**, 228–233 (2000).
- [9] Gulay, L.D., Wolcyrz, M.: Crystal structure of Nd_2Ni_2Pb and Nd_5NiPb_3 compounds. *Pol. J. Chem.* **75**, 1073–1075 (2001).
- [10] Gulay, L.D., Hiebl, K.: Physical properties of ternary compounds R_2Ni_2Pb ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm). *J. Alloys Compd.* **351**, 35–39 (2003)
- [11] Bezerghéanu, A., Scutaru, G., Deac, L.G., Cizmas, C.B.: Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $R_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ ($R = La, Pr$) manganites. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **17**, 1128–1133 (2015).
- [12] Chinchure, A.D., Munoz-Sandoval, E., Mydosh, J.A.: Metamagnetism and giant magnetoresistance of the rare-earth intermetallic compounds R_2Ni_2Pb

- (R = Er, Ho, Dy). Phys. Rev. B **66**, 020409–020412 (2002).
- [13] Muñoz-Sandoval, E., Díaz-Ortiz, A., Chinchure, A.D., Mydosh, J.A.: Unusual magnetic and transport properties in naturally layered intermetallic compounds R_2Ni_2Pb (R = Gd, Tb and Y). J. Alloys Compd. **369**, 260–264 (2004).
- [14] F.D. Murnaghan, Natl. Acad. Sci. U. S. A. **30**, 5390, (1994).
- [15] *Handbook of Magnetic Materials*, 1–13, edited by K.H.J. Buschow (Elsevier North Holland, Amsterdam, (1980-2001).
- [16] R.A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss, C.O. Paria-Santos, Program DBWS-9411 for Rietveld analysis of the X-ray and neutron powder diffraction patterns, Georgia Inst. of Technology, Atlanta, (1995).
- [17] G.B. Bokij, Kristalloghimija, Nauka, Moskwa, (1971).
- [18] Ya.M. Kalychak, V.I. Zarembo, V.M. Baraniak, P.Yu. Zavalij, V.A. Bruskov, L.V. Sysa, O.V. Dmytrah, Izvestija AN SSSR, Neorganicheskiye Materialu **26** (1), 94 (1990).
- [19] H.I. Becher, K. Krogmann, E. Peisker, Uber Das ternare Borid Mn_2AlB_2 . Z. Anorg. Chem. 344 (1966).
- [20] L.D. Gulay, M. Wolcyrz, J. Alloys Comp. **315**, 164 (2001).
- [21] A.M. Guloy, J.D. Corbett, J. Solid State Chem. **109**, 352 (1994).
- [22] Muñoz-Sandoval, E., Chinchure, A.D., Hendrikx, R.W.A., Mydosh, J.A.: Magnetic properties of a new intermetallic compound Ho_2Ni_2Pb . Europhys. Lett. **56**, 302–308 (2001).
- [23] Pauling, L.: The Nature of the chemical bond IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. J. Am. Chem. Soc. **54**, 3570–3582 (1932).
- [24] Benabadji, M.K., Faraoun, H.I., Abdelkader, H.S., Dergal, M., Hlil, E.K., Merad, G.: Structural stability and electronic structure study of YCu_2 – YZn_2 Laves phases by first principles calculations. Comput. Mater. Sci. **77**, 366–371 (2013).

- [25] J. Morteza: User's guide. Ortho-elastic 13.2 (Release 27 Aug 2013) (2013).
- [26] M.J. Mehl, B.M Barry, D.A. Papaconstantopoulos: Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Wiley, London. **1**, 195–210 (1995).
- [27] A.L. Ivanovskii: New superconductors based on (Ca, Sr, Ba) Fe₂As₂ ternary arsenides: synthesis, properties, and simulation. *J. Struct. Chem.* **50**, 539–551 (2009).
- [28] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [29] A. Reuss: Berechnung der Fliehgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitäts bedingung für Einkristalle. *Z. Angew. Math.Mech.* **9**, 49–58 (1929).
- [30] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants, *J.Phys.Chem.Solids* 24909-917, (1963).
- [31] Wachter P, Filzmoser M and Rebizant J *x Physica B* **293** 199,(1973).
- [32] E .Schreiber, O.L Anderson and N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements* (New York: McGraw-Hill) (1973).
- [33] O.L.J Anderson. *Phys. Chem. Solids* **24** 909, (1963).
- [34] B.Wang, Y. Liu, J. W. Ye, J. Wang: Electronic, magnetic and elastic properties of Mo₂FeB₂: first-principles calculations. *Comput. Mater. Sci.* **70**, 133–139 (2013).
- [35] S.F. Pugh : Relation between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Phil. Mag.* **45**, 833–843 (1954).
- [36] M. OULD KADA, T. Seddik, A. Sayede, R. Khenata , A. Bouhemadou , E. Deligoz, Z.A. Alahmed, S.B. Omran, D. Rached: Elastic, electronic and thermodynamic properties of Rh₃X (X = Zr, Nb and Ta) intermetallic compounds. *Int. J. Mod. Phys. B* **28**, 1450006-1-17 (2014).
- [37] S. Daoud: Linear correlation between Debye temperature and lattice thermal conductivity in II-VI and III-V semiconductors. *Int. J. Sci. World* **3**, 216–220 (2015).

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode des ondes planes

augmentés avec linéarisation (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), afin de calculer les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des composés R_2Ni_2Pb ($R=Ho, Lu$ et Sm).

L'approximation LDA a été d'une utilité pour la détermination de la fonction du potentiel d'échange et de corrélation.

A partir du calcul de l'énergie totale en fonction du volume, nous n'enregistrons que les propriétés structurales, telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée première sont en accord avec les données expérimentales. Nous avons constaté que la LDA sous-estimait les valeurs du paramètre de réseau.

L'étude des densités d'états et des densités de charge, nous a permis de conclure les résultats spécifiques suivants:

- ✓ Le calcul de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales. Il ya une forte contribution des états **d** de **Ni** et la présence des états électroniques au niveau de Fermi, ce qui signifie que le système présente un caractère métallique.
- ✓ A partir de la densité de charge on remarque que la distribution électronique indique que la liaison $R-Pb$ et $R-Ni$ est une liaison covalente polaire, il existe une liaison covalente pure entre les atomes de Ni et de Pb et une liaison métallique entre les atomes de $R-R$ peut être bien décrite par l'électron presque libre.

Le calcul des constantes élastiques vérifie les critères de stabilité pour nos matériaux. Nos résultats indiquent aussi les natures ductiles des composés $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ et $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ et la nature fragile du composé $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$.

Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale des modules d'élasticité pour ces composés. Par conséquent, nos paramètres élastiques calculés correspondant aux composés $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ (où $\text{R} = \text{Ho}, \text{Lu}$ et Sm) peuvent éventuellement être considérés comme une étude de prédiction.

On souhaite à l'avenir élargir le champ de l'étude par l'ajout de différents éléments et facteurs (pression ou température...) pour améliorer les propriétés magnétiques des matériaux intermétalliques $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$

First-Principle Calculations of Structural, Elastic, and Electronic Properties of Intermetallic Rare Earth R_2Ni_2Pb ($R = Ho, Lu, \text{ and } Sm$) Compounds

Y. Benkaddour¹ · A. Abdelaoui² · A. Yakoubi¹ · H. Khachai¹ · Y. Al-Douri^{3,4} · S. Bin Omran⁵ · A. Shankar⁶ · R. Khenata⁷ · C. H. Voon⁸ · Deo Prakash⁸ · K. D. Verma^{9,10}

Received: 3 May 2017 / Accepted: 28 June 2017
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

Abstract The structural, elastic, and electronic properties of rare earth intermetallic R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu, \text{ and } Sm$)

compounds were investigated with the density functional theory (DFT) calculations. The calculations are performed using the full potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the framework of local density approximation (LDA). The calculated values of the equilibrium lattice constants were in agreement with the available experimental values. The elastic constants (C_{ij}) were also calculated to understand the mechanical properties and structural stability of the compounds. Furthermore, the density of states and the charge density distributions of the compounds were calculated to understand the nature of the bonding in the material. The calculated results are in accordance with the available data in the literature.

✉ Y. Al-Douri
yaldouri@yahoo.com

- ¹ Laboratoire d'Étude des Matériaux and Instrumentations Optiques, Département Matériaux and Développement Durable, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, 22000, Sidi Bel Abbès, Algeria
- ² Laboratoire Matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Oran, 31000, Algiers, Algeria
- ³ Nanotechnology and Catalysis Research Center (NANOCAT), University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia
- ⁴ Physics Department, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbès, 22000, Sidi Bel Abbès, Algeria
- ⁵ Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia
- ⁶ Department of Physics, Kurseong College, Darjeeling 734013, India
- ⁷ Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie, Université de Mascara, 29000, Mascara, Algeria
- ⁸ Institute of Nano Electronic Engineering, University Malaysia Perlis, 01000 Kangar, Perlis, Malaysia
- ⁹ School of Computer Science and Engineering, Faculty of Engineering, SMVD University, Kakryal, Katra, J&K, 182320, India
- ¹⁰ Material Science Research Laboratory, Department of Physics, S. V. College, Aligarh, U.P. 202001, India

Keywords Intermetallic R_2Ni_2Pb compounds · Density functional theory · Crystal structure · Elastic constants · Electronic properties

1 Introduction

Over the last few years, the intermetallic compounds with rare earth elements have become a subject of intensive studies due to their intriguing physical properties, which have promising potential in both fundamental and applied researches [1]. Gulay et al. [2–4] have synthesized a new series of ternary intermetallic compounds R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu, \text{ and } Sm$). These plumbide 2-2-1 compounds crystallize in AlB_2F_2 structure with space group, $Cmmm$ [5]. In this space group ($Cmmm$) with the orthorhombic structure, all the R atoms are equivalent and occupy the same crystallographic position at $4(j)$ (0, y_1 , 0.5). The R atoms are surrounded by non-magnetic elements in the crystal unit cell; however, there exists a significant crystalline magnetic anisotropy in the compound. Whereas, the

multiple magnetic phase transition with magnetic moment arrangements have observed in plumbide intermetallic compounds through magnetic measurements [6, 7], which can be interpreted as a result of the competing magnetic interactions. Furthermore, the paramagnetic to ferromagnetic ordered state transitions were observed in R_2Ni_2Pb plumbides [1].

The R_2Ni_2Pb plumbides were prepared by arc-melting procedure under argon gas with heat treatment of 600 °C, which yield the majority phase of the material. However after the preparation of plumbide intermetallic compounds, the X-ray diffraction has been used only to characterize the material [1]. Therefore, in the present manuscript, we intend to investigate the structural, elastic and electronic properties of the R_2Ni_2Pb (where R = Ho, Lu and Sm) compounds in the orthorhombic structure. From the present density functional theory (DFT) calculations, the effects of the presence of different rare earth atoms (Ho, Lu and Sm) on the physical properties of the plumbide compounds can be understood, which will be very important for the future applications of these materials. To the best of our knowledge, there are no experimental or theoretical data in the existing literature which can be used to compare with the calculated elastic properties of the R_2Ni_2Pb (where R = Ho, Lu, and Sm) compounds. Therefore, our calculated results for the elastic properties of the intermetallic rare earth plumbide compounds may possibly be considered as a prediction or reference study for future works. The paper is organized as follows: Section 2 explains the method of DFT calculations, while Section 3 describes the results and discussion of various properties of plumbide intermetallic compounds and conclusions are summarized in Section 4.

2 Computational Details

The first-principle calculations of the structural, elastic, and electronic properties of R_2Ni_2Pb (where R = Ho, Lu, and Sm) compounds were performed using the DFT-based [8] full-potential-linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [9–11] as implemented in the WIEN2k code [12], which is considered an efficient method for the accurate calculations and simulations of the ground state properties of materials [13, 14]. In addition, the exchange-correlation (XC) effect in the DFT calculations was treated by using the local density approximation (LDA) proposed by Perdew and Wang [15]. In order to simulate the ordered R_2Ni_2Pb (where R = Ho, Lu, and Sm) compounds with AlB_2F_2 structure (where Al = aluminum, B = boron, and F = fluor) and space group, $Cmmm$, the valence wave functions inside the spheres were expanded up to $l_{max} = 10$ [16].

Conversely, the number of plane waves in the interstitial regions were limited by the cutoff at $K_{max}R_{MT} = 7$ and the charge density was expanded up to $G_{max} = 12$. A mesh of special k -points with grid size of $11 \times 11 \times 11$ which resulted in 216 k -points, was used for the first Brillouin zone (BZ) integration within the Monkhorst and Pack [17] approach. The choice of the muffin-tin radii (R_{MT}) used for the various atoms in the unit cell showed small differences that do not affect our results, where the different values of the atomic radii (R_{MT}) used in the calculations were 2.2 a.u for Ho, Lu, and Sm atoms, 1.8 a.u for Ni atom, and 2.4 a.u for Pb atom. In the crystallographic unit cell of R_2Ni_2Pb (where R = Ho, Lu, and Sm) compounds, there are four R (Ho, Lu, and Sm) atoms which occupy the Wyckoff position of $4(j)$ (0, y_1 0.5), whereas the non-magnetic Ni atoms [5, 17] occupy the positions of $4(i)$ (0, y_2 , 0) and the Pb atoms occupy the position of $2(a)$ (0, 0, 0). On the other hand, there are four Ni and two Pb atoms in the crystallographic unit cell and the set of valence orbitals were taken as $4f^{11} 6s^2$ for Ho atom, $4f^{14} 5d^1 6s^2$ for Lu atom, $4f^6 6s^2$ for the Sm atom, $3d^8 4s^2$ for Ni atom and $5d^{10} 6p^2$ for Pb atom. In addition, all the lower states in the calculations were treated as core states.

3 Results and Discussions

3.1 Structural Properties

The structural parameters for Ho_2Ni_2Pb , Lu_2Ni_2Pb , and Sm_2Ni_2Pb compounds are calculated by following the procedure given below. Initially, the experimental lattice parameters [1] were used as the starting parameters where the optimization of the internal parameters is based on the calculation of internal forces acting on the atoms and the displacement of the atoms within the unit cell to minimize the forces on the atoms, and the optimization procedure continues until the forces on the atoms become negligible [18]. The internal parameters (y_1 , y_2) were optimized through relaxing the z-coordinates of R and Ni atoms, using the “MINI” task function included in the standard WIEN2k code [12]. Subsequently, using these obtained values of the optimized internal parameters, the total energy calculations were performed as a function of the volume (V) and c/a and b/a ratios. Therefore, a set of calculations of the total energy versus the total volume as well as (c/a) and (b/a) ratios of R_2Ni_2Pb (where R = Ho, Lu, and Sm) compounds were carried out and obtained. Afterwards, the structural optimization was carried out by minimizing the total energy with respect to the crystal volume and fitting the total energy versus volume data into the Murnaghan’s equation of state [19]. Table 1 shows the calculated equilib-

Table 1 The lattice constants (a, b, c) in angstroms, bulk modulus B (GPa), pressure derivative B' , and internal coordinates (y_1, y_2) for the R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu, \text{ and } Sm$) compounds

	a	b	c	B	B'	y_1	y_2
Ho ₂ Ni ₂ Pb	3.938	13.756	3.614	88.9413	4.71	0.3553	0.2052
	4.0034 [17]	13.917 [3]	3.615 [23]			0.3649 [5]	0.1990 [5]
	4.0139 [2]	13.944 [2]	3.6362 [2]				0.1999 [26]
	4.0172 [20]	13.976 [24]	3.6336 [18]				
Lu ₂ Ni ₂ Pb	3.796	13.3675	3.6118	107.4284	4.6163	0.3553	0.1900
	3.9844 [22]	13.851 [22]	3.5801 [22]				
Sm ₂ Ni ₂ Pb	4.055	12.885	3.687	89.3653	5.3129	0.3553	0.1974
	4.087 [21]	14.187 [18]	3.716 [21]				
	4.0918 [3]	14.182 [4]	3.7187 [25]				

rium lattice constants corresponding to the minimum energy of the crystal. It is observed that the difference between most of DFT-calculated values of equilibrium lattice constants and corresponding experimental lattice parameters of the R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu, \text{ and } Sm$) compounds is less than 5%, except for the lattice constant, b corresponding to the Sm_2Ni_2Pb compound (which is at 10%). Hence, although most of our calculated equilibrium lattice parameters of the rare earth plumbide compounds are slightly underestimated as compared with corresponding experimental values [5, 18–26]; however, they are still in reasonable agreement with each other. The underestimation of DFT calculated values of the lattice constants in comparison with the experimental values, especially for the lattice constant, b corresponding to Sm_2Ni_2Pb compound, due to the choice of utilizing the LDA as XC potential in the present calculation. This is because the LDA is well known to underestimate the structural parameters of compounds as compared with the experimental values [27]. Furthermore, the bulk modulus (B) and the pressure derivative of bulk modulus (B') of the R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu, \text{ and } Sm$) compounds are calculated and summarized in Table 1, corresponding to other experimental values for comparison.

3.2 Elastic Properties

The elastic properties play a significant role in providing the information about the binding characteristics between the adjacent atomic planes, structural stability, and mechanical properties of the compounds. Therefore, the elastic constants ($C_{ij}; i, j = 1, 2, 3, 4, 5, \text{ and } 6$) are calculated to understand the elastic properties of R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu, \text{ and } Sm$) compounds. In this work, we have performed the calculation of elastic constants with the Morteza's package [28] based on the approach of Mehl et al. [29]

as incorporated in the WIEN2k code where the mechanical stability of a compound is governed by the following Born's conditions [30]:

$$\begin{aligned}
 &C_{11} > 0; C_{33} > 0; C_{44} > 0; C_{66} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; \\
 &C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0; 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

From the calculated values of C_{ij} (as shown in Table 2), it can be concluded that the R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu, \text{ and } Sm$) compounds are stable after the shape deformation and follows the above-mentioned stability criteria given in (1). For the polycrystalline orthorhombic structure of the R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu, \text{ and } Sm$) compounds, the bulk modulus (B) and the shear modulus (G) are calculated using the Voigt (V) and Reuss (R) approximations [31, 32], from the following expressions:

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{15}(C_{44} + C_{66} + C_{55})
 \tag{2}$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \frac{3}{15}(S_{44} + S_{66} + S_{55})
 \tag{3}$$

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23})
 \tag{4}$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})
 \tag{5}$$

In addition, the elastic behavior depends on the bulk modulus (B) and shear modulus (G) as follows:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R), B = \frac{1}{2}(B_V + B_R)
 \tag{6}$$

Table 2 The elastic constants C_{ij} (GPa), bulk (B_{VRH}) (GPa), and shear modulus (G_{VRH}) (GPa) calculated with the Voigt–Reuss–Hill approximation

Elastic parameters	Ho ₂ Ni ₂ Pb	Lu ₂ Ni ₂ Pb	Sm ₂ Ni ₂ Pb
C ₁₁	159.16	127.46	112.25
C ₁₂	99.46	88.82	68.82
C ₁₃	83.87	108.39	73.89
C ₂₃	64.67	60.69	85.28
C ₂₂	117.49	224.88	160.19
C ₃₃	67.6	136.36	97.19
C ₄₄	112.84	38.39	32.39
C ₅₅	108.85	41.18	26.29
C ₆₆	99.52	61.27	38.94
G	51.018	36.52	26.77
E	127.035	98.82	73.04
B	83.0325	112.14	89.56
ν	0.255	0.35	0.36
B/G	1.62	3.07	3.34
v_t	2143.53	1728.41	1576
v_l	3688.39	3627.43	3408.72
v_a	2378.34	1944.1	1775.3
θ_D	262.736	219.531	197.167

In addition, the Young’s modulus (E) (GPa), Poisson’s ratio (ν), B/G ratio, transverse elastic wave velocity (v_t) (m/s), longitudinal elastic wave velocity (v_l) (m/s), average wave velocity (v_a) (m/s), and Debye temperature (θ_D) (K) of the R₂Ni₂Pb (where R = Ho, Lu, and Sm) compounds

The Young’s modulus (E) and Poisson’s ratio (ν) are related to the B and G parameters, and they can be calculated from the following relations:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{7}$$

Conversely, the elastic compliance constants, S_{ij} (S_{11} , S_{22} , S_{33} , S_{44} , S_{55} , S_{66} , S_{12} , S_{13} , and S_{23}) are related to the C_{ij} constants and the other elastic parameters by the following;

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{C_{22}C_{33} - C_{23}^2}{D} \\ S_{22} = \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{D} \\ S_{33} = \frac{C_{22}C_{11} - C_{12}^2}{D} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \\ S_{55} = \frac{1}{C_{55}} \\ S_{66} = \frac{1}{C_{66}} \\ S_{12} = \frac{C_{12}C_{33} - C_{13}C_{23}}{D} \\ S_{13} = \frac{C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}}{D} \\ S_{23} = \frac{C_{11}C_{23} - C_{13}C_{12}}{D} \end{cases} \tag{8}$$

and

$$D = C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{23}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} - C_{13}^2C_{22} \tag{9}$$

Table 2 presents the various calculated elastic parameters such as C_{ij} constants, B (GPa), G (GPa), E (GPa), ν , and the shear modulus to bulk modulus ratio (G/B). From Table 2, it is observed that the R₂Ni₂Pb (where R = Ho, Lu and Sm) compounds have lower B and G values as compared with Mo₂FeB₂ [33] compound, which indicates that the R₂Ni₂Pb (where R = Ho, Lu, and Sm) compounds are softer as compared with Mo₂FeB₂. Furthermore, the larger values of B/G ratio (> 1.75) [34] correspond to the Lu₂Ni₂Pb and Sm₂Ni₂Pb compounds that indicate the appreciable ductile nature of these two compounds whereas the smaller B/G ratio of Ho₂Ni₂Pb compound (< 1.75) suggests its brittle character.

On the other hand, the relatively high Young’s modulus of Ho₂Ni₂Pb compound signifies that this compound is relatively stiffer as compared with Lu₂Ni₂Pb and Sm₂Ni₂Pb compounds with lower values of E (a smaller value of E implies that the material is more flexible). Conversely, the Poisson’s ratio is associated with the bonding characteristics in materials where values of ν lie between 0 and 0.5 for isotropic, stable, and linear elastic materials. Importantly, for values of ν close to 0.1, 0.25, and 0.33, this indicates primarily central interatomic interactions (ionic) and covalent and metallic bonding in the materials, respectively [35]. Since the calculated values of Lu₂Ni₂Pb and Sm₂Ni₂Pb compounds are very close to 0.33, this signifies the presence of metallic bonding in these two compounds. Furthermore, since the Lu₂Ni₂Pb and Sm₂Ni₂Pb compounds are known to be intermetallic compounds [1–4], which is in agreement with our calculated ν values for the two compounds as discussed earlier, this increases the credibility and reliability of our DFT calculations on the elastic properties of the Lu₂Ni₂Pb and Sm₂Ni₂Pb compounds. The Debye temperature (θ_D) is proportional to the average elastic wave velocity (v_a), and θ_D may be calculated from the average elastic wave velocity, v_a [36] given by:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_0} \right]^{1/3} v_a \tag{10}$$

where h is the Planck’s constant, k_B is the Boltzmann’s constant, V_0 is the volume of the unit cell, and n is the number of atoms in the unit cell. Conversely, the average elastic wave velocity, v_a (ms⁻¹) can be obtained from the transverse (v_t) and longitudinal wave velocity (v_l), respectively [37]. The highest θ_D value of Ho₂Ni₂Pb compound indicates that the lattice thermal conductivity of this compound is higher than the other two Lu₂Ni₂Pb and Sm₂Ni₂Pb compounds (since θ_D is correlated with the lattice thermal conductivity [38]). Importantly, to the best of our knowledge, there are not yet any reported results on the

elastic properties of R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu,$ and Sm) compounds for comparison with our calculated results. Therefore, our calculated elastic parameters corresponding to R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu,$ and Sm) compounds can be possibly considered a prediction study for the compounds.

3.3 Electronic Properties

Since the R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu,$ and Sm) compounds are intermetallic [1–4] where there is no observable band gaps in the band structure, the total and partial electronic density of states (TDOS and PDOS) are plotted to obtain further insights into the electronic properties and bonding characteristics of the intermetallic R_2Ni_2Pb (where

$R = Ho, Lu,$ and Sm) compounds. Figures 1, 2, and 3 show the calculated TDOS and PDOS; it is observed that the valence region below the Fermi energy level (E_F) is mainly dominated by the $3d$ states of the transition metal (Ni) for the R_2Ni_2Pb (where $R = Sm$ and Lu) compounds, but for the Ho_2Ni_2Pb compound, the $Ho-4f$ state is dominant. However, the core region is mainly contributed by the $6p$ states of Pb atom whereas the upper valence region close to the E_F is contributed by $Ho-4d$ states and the $Lu-5d$ states for the Ho_2Ni_2Pb and Lu_2Ni_2Pb compounds. Conversely, there is a bigger contribution from the $Sm-4f$ states for the Sm_2Ni_2Pb compound close to E_F . From the analysis of DOS profiles of the studied compounds, it is noted that the electronic structure of the constitutional atoms influences their chemical bonding. Moreover, it is due to the electrons with different energies near to or at the Fermi energy level region that diversely influence and the results are displayed in the formation of different chemical bonds in the compounds. Comparing the difference

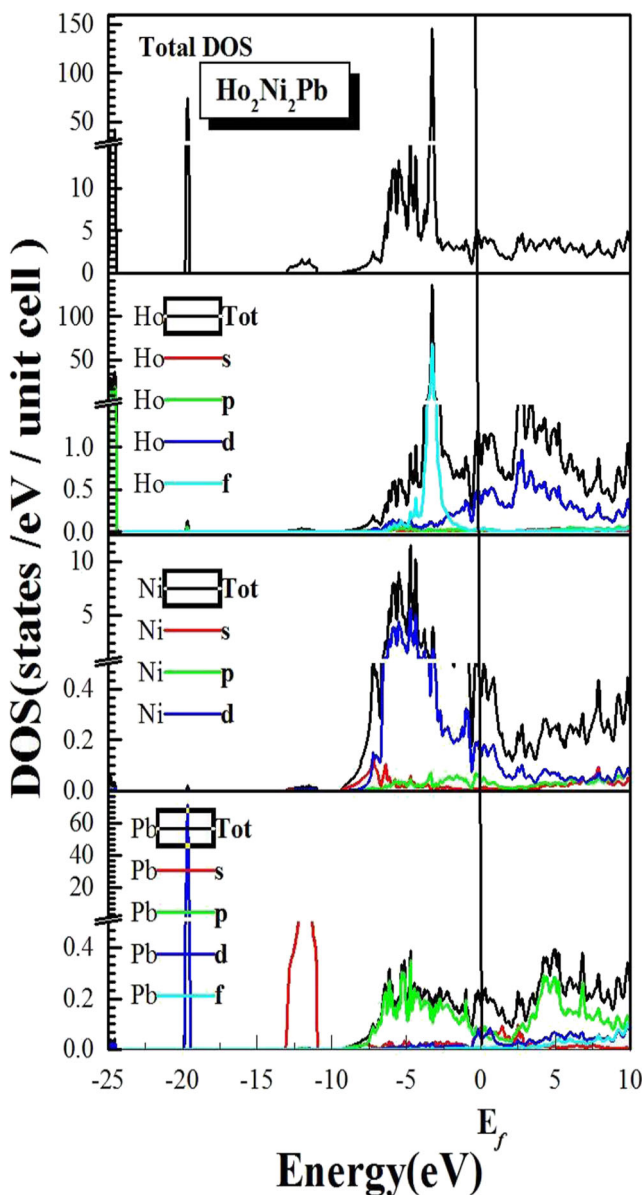


Fig. 1 The calculated total and partial DOS of Ho_2Ni_2Pb compound

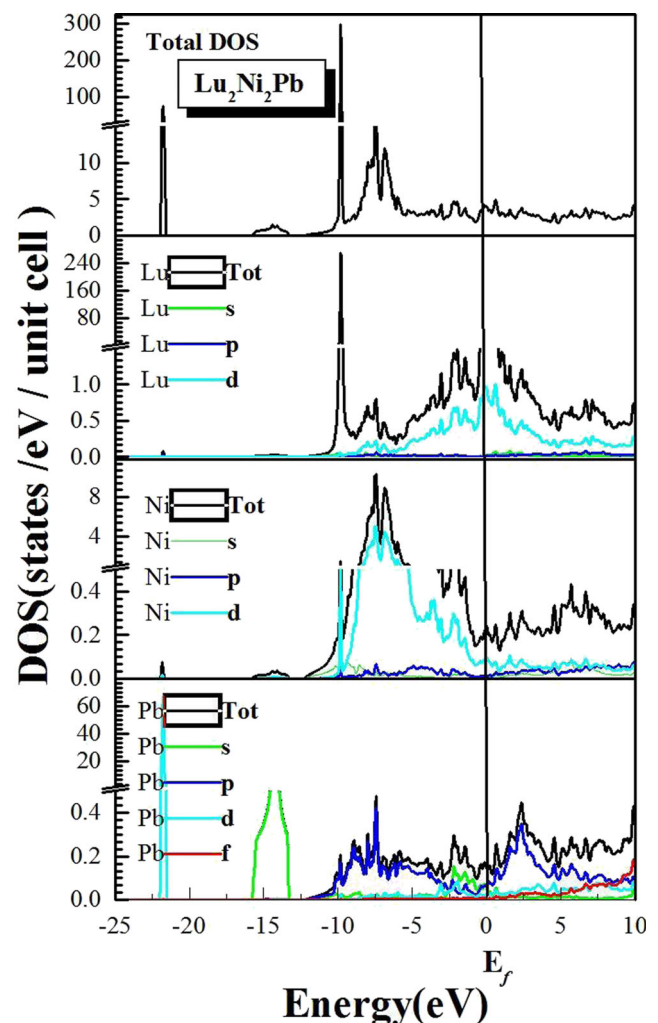


Fig. 2 The calculated total and partial DOS of Lu_2Ni_2Pb compound

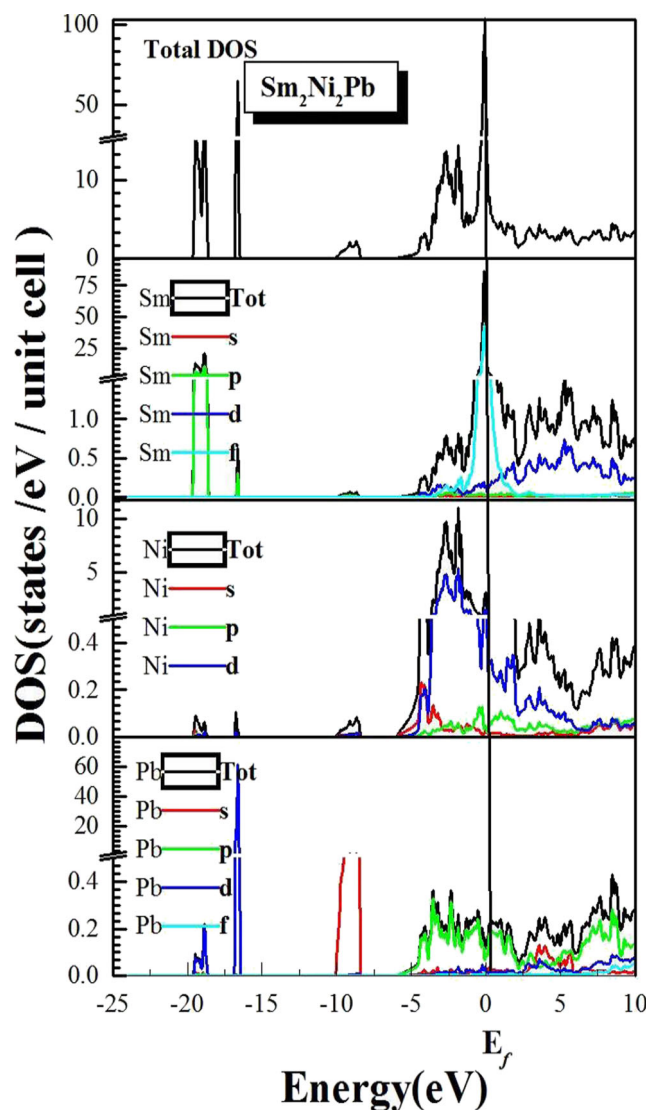


Fig. 3 The calculated total and partial DOS of $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ compound

between the TDOS for $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ (where $\text{R} = \text{Ho}, \text{Lu},$ and Sm) compounds and local DOS for Ni and Pb atoms, it is observed that the main contribution to the conductivity of the $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ and $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ compounds is due to the presence of Ni electrons, whereas for the $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ compound, the conductivity is due to the presence of Sm-4f electrons. We also observed that the value of DOS is non-zero at E_F , and this demonstrates the metallic character (metallic bonding) for $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ (where $\text{R} = \text{Ho}, \text{Lu},$ and Sm) compounds. This is also in agreement with the calculated ν values corresponding to the compounds as discussed in the previous section. Due to the similar crystal structure of $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ (where $\text{R} = \text{Ho}, \text{Lu},$ and Sm) compounds and the similar nature of chemical bonding, their properties are therefore expected to be comparable. Therefore in

Figs. 1, 2, and 3, the spectra corresponding to Ni-3d, Pb-6s, and 6p states preserve similar features in these compounds. Similarly, the peak structures in DOS profile and their relative peak heights also exhibit some similarity between the compounds.

3.4 Charge Density

We have also obtained the electron space charge density distribution in the average unit cell by calculating the electron charge density distribution. Figures 4, 5, and 6 illustrate the electronic charge density contour in the (100) plane for $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$, $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$, and $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ compounds. The charge distribution contours in the (100) plane as observed

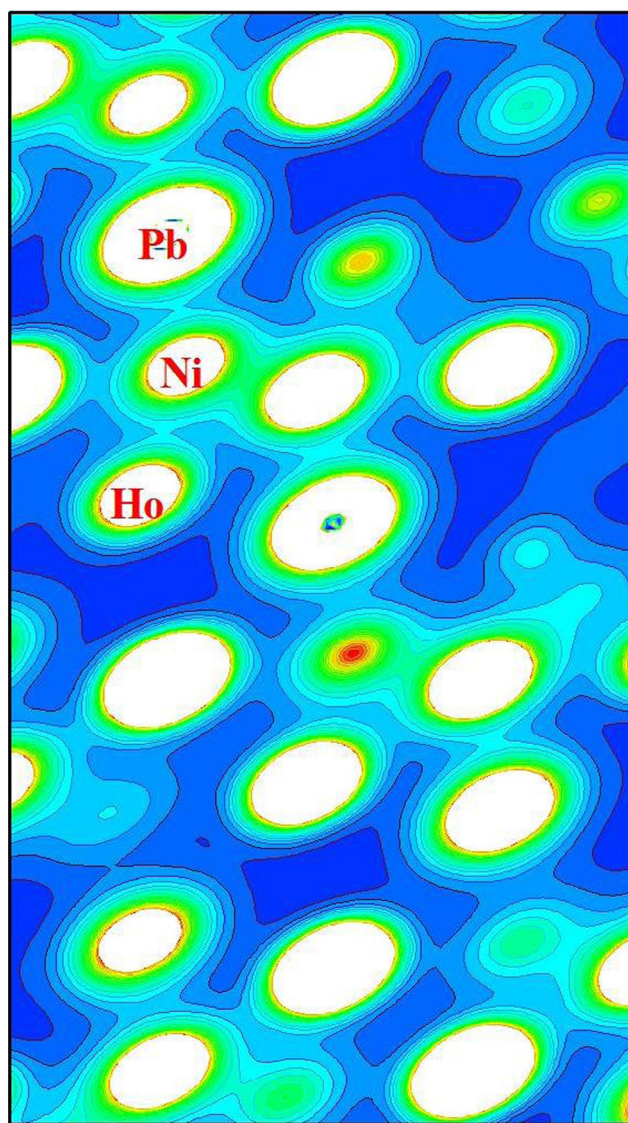


Fig. 4 The calculated contour plots of charge densities distributions of $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ compound

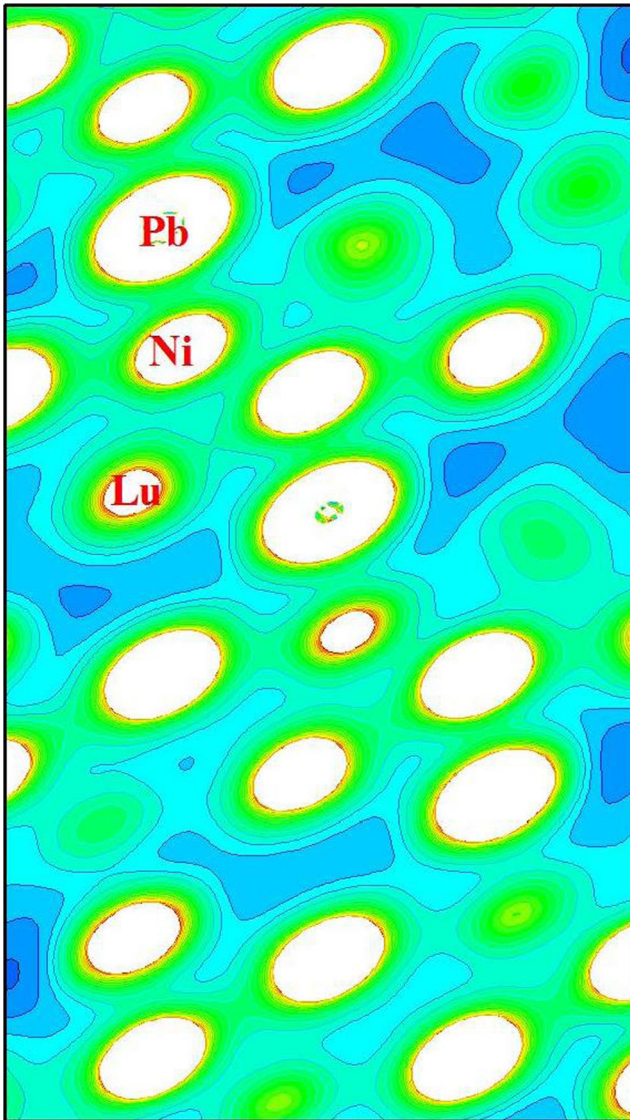


Fig. 5 The calculated contour plots of charge densities distributions of $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ compound

for the $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$, $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$, and $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ compounds indicate that there is some degree of covalent bonding between the R–Pb and the R–Ni ions (where R = Ho, Lu and Sm). It is also observed that the covalent bonding between the Ni and Pb atoms is stronger due to the shape of the charge density contours that encompass both Ni and Pb atoms. In addition, the covalent bonding also depends on the slight Pauling electro-negativity difference [39] between the Pb (1.8) and Ni (1.91) atoms where the covalent nature is likely due to the *pd* hybridization of the cations and anions. In contrast with Ni–Pb bonding, there is no overlap of the electron densities around the R–R atoms where the almost-uniform electron distribution around the R atoms indicates metallic bonding between the R–R atoms which can be well

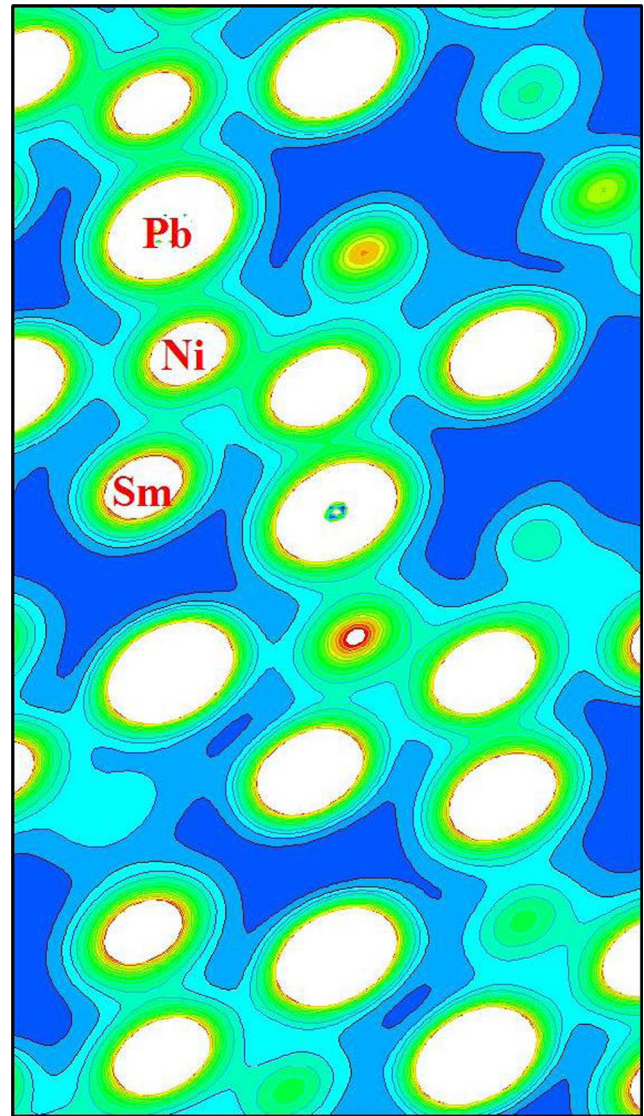


Fig. 6 The calculated contour plots of charge densities distributions of $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ compound

described by the nearly free electron model as observed by Benabadji et al. [40].

4 Conclusions

In the present work, we have reported the investigation of the structural, elastic, and electronic properties of the ternary plumbides $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$, $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$, and $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ compounds. The compounds crystallize in the orthorhombic AlB_2F_2 -type structure with the space group $Cmmm$ at ambient condition where the equilibrium lattice constants, bulk modulus, and the structural parameters are calculated and compared with the available results. In addition, the

corresponding densities of states are presented and the major structures in the spectra of DOS are identified. The computed charge density distributions suggest the presence of covalent and/or metallic bondings between the different atoms in the R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu,$ and Sm) compounds. On the other hand, the present work indicates that the results of our calculated elastic constants of Ho_2Ni_2Pb , Lu_2Ni_2Pb , and Sm_2Ni_2Pb compounds in the orthorhombic phase meticulously satisfy the criterion for mechanical stability. Importantly, there are currently no experimental or theoretical studies that are related to the elastic properties of the intermetallic rare earth plumbide R_2Ni_2Pb compounds which could be compared with the calculated elastic properties of R_2Ni_2Pb (where $R = Ho, Lu,$ and Sm) compounds performed in this work. Hence, our results on the elastic properties of R_2Ni_2Pb compounds can be possibly considered a reference for future work. Moreover, according to the Pugh's criterion, our results indicate the ductile natures of the Lu_2Ni_2Pb and Sm_2Ni_2Pb compounds as well as the brittle nature of the Ho_2Ni_2Pb compound.

Acknowledgments The authors (Khenata and Bin-Omran) extend their sincere appreciations to the Deanship of Scientific Research at the King Saud University for its funding of this Prolific Research Group (PRG-1437-39).

References

- Buschow, K.H.J.: Handbook of Magnetic Materials, vols. 1–13. Elsevier North Holland, Amsterdam (1980)
- Gulay, L.D., Kalychak, Y.M., Wolcyrz, M.: Crystal structure of R_2Ni_2Pb ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) compounds. *J. Alloys Compd.* **311**, 228–233 (2000)
- Gulay, L.D., Wolcyrz, M.: Crystal structure of Nd_2Ni_2Pb and Nd_5NiPb_3 compounds. *Pol. J. Chem.* **75**, 1073–1075 (2001)
- Gulay, L.D., Hiebl, K.: Physical properties of ternary compounds R_2Ni_2Pb ($R = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$ and Tm). *J. Alloys Compd.* **351**, 35–39 (2003)
- Daams, J.L.C., Villars, P., Vucht, J.H.V.: Atlas of Crystal Structure Types for Intermetallic Phases, vols. 1–4. ASM International, Ohio (1991)
- Bezerghuanu, A., Scutaru, G., Deac, L.G., Cizmaş, C.B.: Structural, magnetic and magnetocaloric properties of $R_2/3Ba_1/3MnO_3$ ($R = La, Pr$) manganites. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **17**, 1128–1133 (2015)
- Chinchure, A.D., Muñoz-Sandoval, E., Mydosh, J.A.: Metamagnetism and giant magnetoresistance of the rare-earth intermetallic compounds R_2Ni_2Pb ($R = Er, Ho, Dy$). *Phys. Rev. B* **66**, 020409–020412 (2002)
- Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964)
- Rashid, M., Abo, G.S., Ahmad, S.A., Imran, M., Saeed, M.A., Hussain, F., Noor, N.A.: First-principles study of electronic, elastic and optical properties of $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary alloys using modified Becke-Johnson potential. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **17**, 741–749 (2015)
- Schwarz, K., Blaha, P.: Lecture notes in chemistry **67**, 139 (1996)
- Wei, S.H., Krakauer, H., Weinert, M.: Linearized augmented-plane-wave calculation of the electronic structure and total energy of tungsten. *Phys. Rev.* **B32**, 7792–7797 (1985)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
- Wong, K.M., Irfan, M., Mahmood, A., Murtaza, G.: First principles study of the structural and optoelectronic properties of the A_2InSbO_6 ($A = Ca, Sr, Ba$) compounds. *Optik* **130**, 517–524 (2017)
- Wong, K.M., Alay-e-Abbas, S.M., Fang, Y., Shaukat, A., Lei, Y.: Spatial distribution of neutral oxygen vacancies on ZnO nanowire surfaces: an investigation combining confocal microscopy and first principles calculations. *J. Appl. Phys.* **114**, 034901–034909 (2013)
- Perdew, J.P., Wang, Y.: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244–13249 (1992)
- Muñoz-Sandoval, E., Díaz-Ortiz, A., Chinchure, A.D., Mydosh, J.A.: Unusual magnetic and transport properties in naturally layered intermetallic compounds R_2Ni_2Pb ($R = Gd, Tb$ and Y). *J. Alloys Compd.* **369**, 260–264 (2004)
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976)
- Bokij, G.B.: Kristallokhemija. Nauka, Moskwa (1971)
- Murnaghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressure. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244–246 (1944)
- Kalychak, Y.M., Zaremba, V.I., Baraniak, V.M., Zavalij, P.Yu., Bruskov, V.A., Sysa, L.V., Dmytrakh, O.V.: Crystal structure of R_2Ni_2In , $R_2Ni_{2-x}In$ and R_2Cu_2In ($R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y$). *Neorg. Mater.* **26**, 94–99 (1990)
- Young, R.A., Sakthivel, A., Moss, T.S., Paria-Santos, C.O.: Program DBWS-9411 for Rietveld Analysis of the X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. Georgia Inst. of Technology, Atlanta (1995)
- Becher, H.J., Krogmann, K., Peisker, E.: Uber Das ternare Borid Mn_2AlB_2 . *Z. Anorg. Chem.* **344**, 140 (1966)
- Prokeš, K., Muñoz-Sandoval, E., Chinchure, A.D., Mydosh, J.A.: Magnetic structure and transitions of Dy_2Ni_2Pb . *Phys. Rev. B* **68**, 134427-1-10 (2003)
- Gulay, L.D., Wolcyrz, M.: Crystal structure of $R_6Co_{2+x}Pb_{1-y}$ ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) and $R_6Ni_{2+x}Pb_{1-y}$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). *J. Alloys Compd.* **315**, 164–168 (2001)
- Guloy, A.M., Corbett, J.D.: Exploration of the interstitial derivatives of La_5Pb_3 (Mn_3Si_3 -type). *J. Solid State Chem.* **109**, 352–358 (1994)
- Muñoz-Sandoval, E., Chinchure, A.D., Hendrikx, R.W.A., Mydosh, J.A.: Magnetic properties of a new intermetallic compound Ho_2Ni_2Pb . *Europhys. Lett.* **56**, 302–308 (2001)
- Haas, P., Tran, F., Blaha, P.: Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functional. *Phys. Rev. B* **79**, 085104-1-10 (2009)
- Jamal, M.: User's guide. Ortho-elastic_13.2 (Release 27 Aug 2013) (2013)
- Mehl, M.J., Barry, B.M., Papaconstantopoulos, D.A.: Intermetallic Compounds: Principles and Practice, vol. 1, pp. 195–210. Wiley, London (1995)
- Ivanovskii, A.L.: New superconductors based on (Ca, Sr, Ba) Fe_2As_2 ternary arsenides: synthesis, properties, and simulation. *J. Struct. Chem.* **50**, 539–551 (2009)
- Voigt, W.: Lehrbuch der Kristallphysik. Teubner, Leipzig (1929)
- Reuss, A.: Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49–58 (1929)

33. Wang, B., Liu, Y., Ye, J.-W., Wang, J.: Electronic, magnetic and elastic properties of Mo_2FeB_2 : first-principles calculations. *Comput. Mater. Sci.* **70**, 133–139 (2013)
34. Pugh, S.F.: Relation between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Phil. Mag.* **45**, 833–843 (1954)
35. Kada, M.O., Seddik, T., Sayede, A., Khenata, R., Bouhemadou, A., Deligoz, E., Alahmed, Z.A., Omran, S.B., Rached, D.: Elastic, electronic and thermodynamic properties of Rh_3X ($\text{X} = \text{Zr}$, Nb and Ta) intermetallic compounds. *Int. J. Mod. Phys. B* **28**, 1450006-1-17 (2014)
36. Anderson, O.L.: A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909–917 (1963)
37. Hossain, M.A., Islam, A.K.M.A., Islam, F.N.: Elastic properties of alpha and beta phases of Li_3N . *J. Sci. Res.* **1**, 182–191 (2009)
38. Daoud, S.: Linear correlation between Debye temperature and lattice thermal conductivity in II-VI and III-V semiconductors. *Int. J. Sci. World* **3**, 216–220 (2015)
39. Pauling, L.: The Nature of the chemical bond IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570–3582 (1932)
40. Benabadji, M.K., Faraoun, H.I., Abdelkader, H.S., Dergal, M., Hlil, E.K., Merad, G.: Structural stability and electronic structure study of $\text{YCu}_2\text{-YZn}_2$ Laves phases by first-principles calculations. *Comput. Mater. Sci.* **77**, 366–371 (2013)