

N° D'ORDRE

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES



BP 89 SBA 22000-ALGERIE

TEL/FAX 048-54-43-44

Thèse de Doctorat en Sciences Physiques

Option : Sciences des matériaux

Présenté à l'Université Djillali Liabès

Par

Mme. LOUHAB Hanane

Intitulé

Etude théorique des propriétés structurales et électroniques
des supraconducteurs à basse température : isotypes de
 ThCr_2Si_2

Soutenue le / / 2015 devant le Jury:

Mr.	KHACHAI Houari	Pr (UDL SBA)	Président
Mr.	YAKOUBI Abdelkader	Pr (UDL SBA)	Directeur de Thèse
Mr.	OUGHADDOU Hamid	Pr (Université Cergy-Pontoise France)	Examineur
Mme.	MAHDAD Amina	MC A (UDL SBA)	Examineur
Mr.	KHENATA Rabah	Pr (Université de Mascara)	Examineur
Mr.	BALTACHE Hadj	Pr (Université de Mascara)	Examineur

Année Universitaire 2015 - 2016



À mon très cher père

À ma très chère mère

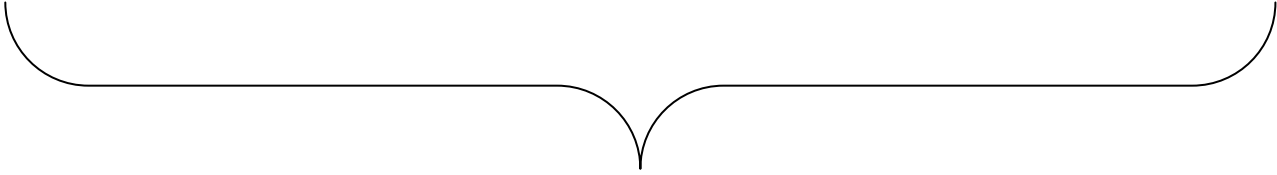
À mon époux et mon espoir Mohaméd Abdelouahab

À mon frère, à sa femme et à leurs filles

**Hanine et Rawda **

À Zouaoui et Hayat

À tous ceux qui me sont chers...



Remerciements

Après les louanges à Dieu miséricordieux, guide de l'univers, que son salut et sa bénédiction soient portés sur son prophète Mohamed.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire d'étude des matériaux et instrumentations optiques, dirigé par Monsieur. YAKOUBI Abdelkader, professeur à l'UDL de SBA

Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à mon directeur de thèse, Mr. YAKOUBI Abdelkader qui m'a apporté tout au long de ce travail, le précieux soutien de son expérience. Sa patience et ses conseils m'ont permis de mener mon travail de thèse.

Je tiens à remercier vivement Mr. KHACHAI Houari à professeur l'UDL de SBA, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. J'adresse aussi mes remerciements à Mr. OUGHADDOU Hamid Pr. à l'université de Cergy-Pontoise(France), Mme. MAHDAD Amina MCA à l'UDL de SBA, Mr. KHENATA Rabah Pr. à l'université de Mascara et Mr. BALTACHE Hadj Pr. à l'université de Mascara pour avoir bien voulu faire partis du jury, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Liste des figures-----	i
Liste des tableaux -----	iii
Introduction-----	1
Référence -----	5

Chapitre I

Généralité sur la structure ThCr_2Si_2

1.1. Aspect cristallographique -----	06
1.2. Comportement du bloc 'BaAl ₄ ' dans la structure ThCr_2Si_2 -----	08
1.3. Aspect magnétiques -----	09
1.4. Propriétés physiques-----	10
1.4.1. La supraconductivité -----	10
1.4.2. Le magnétisme-----	11
❖ modèle des électrons localisés -----	13
❖ modèle des électrons itinérants-----	14
1.4.3. La valence intermédiaire -----	14
1.4.4. Les Fermions Lourds -----	15
1.5. Domaine d'application des isotopes de ThCr_2Si_2 -----	16
1.5.1. La réfrigération magnétique -----	16
Références -----	20

Chapitre 2

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1. Introduction -----	21
2.2. Approximation de Born-Oppenheimer -----	22
2.3. Approximation de Hartree-Fock-----	23
2.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité-----	25
2.4.1. Quelques définitions essentielles-----	25
❖ La densité électronique-----	25
❖ La fonctionnelle -----	26
❖ Le principe variationnel -----	26

2.4.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn -----	27
2.4.3. Les équations de Kohn-Sham -----	28
2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham -----	30
2.5. Traitement de l'échange et de corrélation -----	33
2.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA) -----	33
2.5.2. L'approximation de la densité locale de spin (LSDA) -----	34
Références -----	35

Chapitre 3

La méthode des ondes planes augmentées linéarisée

3.1. Introduction -----	36
3.2. La méthode APW -----	36
3.3. La méthode LAPW -----	38
3.4. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l) -----	39
3.5. Détermination des fonctions de base -----	40
3.5.1. Les fonctions radiales non relativistes -----	40
3.5.2. Les fonctions radiales relativistes -----	42
3.5.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} -----	44
3.6. Détermination des potentiels -----	45
3.6.1. Le potentiel coulombien -----	46
3.6.2. Le potentiel d'échange et de corrélation -----	49
3.7. Les équations variationnelles -----	51
3.8. Développement en orbitales locales -----	52
3.8.1. La Méthode LAPW+LO -----	52
3.8.2. La méthode APW+lo -----	53
3.9. Concept de la méthode FP-LAPW -----	54
3.10. Le code Wien2k -----	54
Références -----	58

Chapitre 4

Résultats et interprétations

4.1. Détails de structure-----	60
4.2. Détails de calcul -----	62
4.3. Propriétés structurales -----	63
4.4. Densité d'états électroniques-----	71
4.5. Les propriétés élastiques -----	75
4.5.1. Les constantes élastiques -----	75
4.5.2. La stabilité mécanique-----	78
4.5.3. Les propriétés mécaniques-----	78
4.6. Les propriétés thermodynamiques-----	81
4.6.1. Modèle quasi harmonique de Debye -----	82
4.6.2. Détails de calcul -----	83
Références-----	87
<i>Conclusion générale</i> -----	90

Liste des figures :

Figure 1.1: Structure de ThCr_2Si_2 (a), plans de Th, Si et Cr_2 (b) et séquence d'empilement des blocs " CrSi_4 " (c) -----	07
Figure 1.2 : Dimensions des blocs BaAl_4 dans la structure de type ThCr_2Si_2 -	08
Figure 1.3 : Schématisation du principe de l'effet magnétocalorique EMC---	17
Figure 1.4 : Analogie entre le cycle de la réfrigération conventionnel et le cycle de la réfrigération magnétique (Allab, 2008) -----	18
Figure 2.1 : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham-----	32
Figure 3.1 : Potentiel « Muffin-Tin »-----	37
Figure 3.2 : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge-----	48
Figure 3.3 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation-----	50
Figure 3.4: Schéma du code WIEN2k-----	57
Figure 4.1: Structures cristallines de RMn_2Si_2 -----	61
Figure 4.2 : variation de l'énergie totale en fonction du volume de CeMn_2Si_2 --	65
Figure 4.3: variation de l'énergie totale en fonction du volume de NdMn_2Si_2 -----	66
Figure 4.4 : variation de l'énergie totale en fonction du $d_{\text{Mn-Mn}}$ de CeMn_2Si_2 --	69
Figure 4.5 : variation de l'énergie total en fonction du $d_{\text{Mn-Mn}}$ de NdMn_2Si_2 --	70
Figure 4.6: Densité d'états totale et partielle du CeMn_2Si_2 calculée par la LSDA-----	73
Figure 4.7: Densité d'états totale et partielle du NdMn_2Si_2 calculée par la LSDA-----	74
Figure 4.8 : Capacité thermique C_v en fonction de la température de CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 -----	86
Figure 4.9 : l'expansion relative de volume en fonction de la température CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 -----	87

Liste des tableaux :

Tableau 4.1 : la constante du réseau a_0 , le paramètre interne z , le module de compression B_0 et sa dérivé B' pour $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$ dans les deux approximations LDA et LSDA comparés à d'autres données expérimentales----- **67**

Tableau 4.2 : les valeurs des moments magnétiques pour $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$ ----- **68**

Tableau 4.3 : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} (en GPa), le module de compressibilité (B_{VRH} (en GPa)), le module de cisaillement (G (en GPa)), le module de Young (Y (en GPa) et le coefficient de poisson (σ) pour $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$ ----- **80**

Tableau 4.4 : Propriétés thermiques prédites des différents composés à 300 K : coefficient de dilatation thermique (α en $10^{-5}K^{-1}$) chaleur spécifique (C_v et C_p en J/mol K), les modules de compressibilités isotherme et adiabatique (B et B_s en GPa) ; la température de Debye (θ_D en K) ----- **84**



Introduction



Introduction :

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Depuis l'apparition des ordinateurs et la puissance de calcul ainsi que le développement d'algorithmes de plus en plus performant qui ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique, il devient possible aujourd'hui de caractériser avec une grande précision différentes propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électrostatique. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à proposer de nouveaux matériaux, dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale.

En particulier, les simulations quantiques de premiers principes « ab-initio » n'utilisent aucun paramètre ajustable sur des propriétés connues expérimentalement et ne prennent en compte que les caractéristiques de base (masse, nombre de charge, structure atomique,..) des éléments considérés, employant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) [1-4] qui est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique largement utilisé pour la description et l'analyse des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons[3,4]. C'est l'une des rares théories bien fondées permettant l'étude de scénarios dynamiques dans les systèmes électroniques complexes.

Ainsi le développement de ces méthodes de simulation avec l'augmentation de la puissance des ordinateurs ont permis l'étude d'une grande gamme de matériaux. Parmi lesquels nous citons les composés intermétalliques. Ces derniers sont des composés obtenus par combinaison de deux ou plusieurs

éléments métalliques et qui présentent une structure cristalline différente de celle des éléments qui les composent. Ces composés se forment du fait des forces de liaison plus importantes entre atomes de natures différentes comparées à celles des liaisons entre atomes identiques .

En effet, les composés intermétalliques $R_xT_yX_z$ associant un élément semimétallique X (=B, C, N, Si, Ge, Sn, Pb..), à deux métaux R et T de tailles et d'électronégativités nettement différentes (R =alcalino-terreux, Sc, Y, La et lanthanoïdes; T:métaux des groupes 7 à 11) sont l'objet d'un grand nombre d'études depuis une vingtaine d'années. L'étude de leurs propriétés structurales et magnétiques présente un intérêt fondamental pour la compréhension de nombreux phénomènes physiques (magnétisme, supraconductivité, fermions lourds, valences intermédiaires, ...) mais également appliqué (aimants permanents, matériaux magnétofrigorifères, ...). Ce sont en effet, pour la plupart des composés atypiques dont le comportement à peu près métallique cache des interactions localisées, de type covalent, entre métaux et élément X semi-métallique.

En particulier, l'étude de composés intermétalliques RT_2X_2 isotype de $ThCr_2Si_2$ présente un vif intérêt tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué, depuis quelques dizaines d'années déjà, ils devraient être des candidats potentiels pour leurs applications dans la technologie de réfrigération magnétique [5-8] .Ces structures-types peuvent être décrites comme des variantes d'empilement, plus ou moins anisotropes, de plans carrés d'atomes métalliques (R et T) et de métalloïdes (X) avec les séquences suivantes:

R-X- T₂ - X-R ($ThCr_2Si_2$). Parmi les composés de RT_2X_2 plus étudiés sont les composés RMn_2X_2 parce que leurs moments magnétiques s'entasse en raison des éléments de terres rares (R) et les atomes Mn (seul métal de transition porteur d'un moment magnétique dans ces matériaux) présents dans le composé. Toutefois, leurs propriétés magnétiques comptent en grande partie sur la

distance intra-couche Mn-Mn, $d_{\text{Mn-Mn}}$. La valeur critique de $d_{\text{Mn-Mn}}$ est 2.87\AA . Si la valeur $d_{\text{Mn-Mn}}$ est inférieure à 2.87\AA , le couplage entre les couches de Mn reflète un comportement antiferromagnétique mais si la valeur est supérieure à la valeur critique, le couplage présente une nature ferromagnétique des composés [9-11]. Parmi les composés intermétalliques ternaires à caractéristiques typiques, dans cette étude, nous étudions théoriquement les composés avec $R = \text{Ce}$ et Nd dans les sous-familles RMn_2Si_2 . Les composés CeMn_2X_2 ($X = \text{Ge}$ ou Si) démontrent certains aspects très intéressants comme montrant le moment magnétique complètement sur les sites Mn sans l'impliquer de Ce même à des températures très basses [12]. En outre les composés CeMn_2X_2 affichent un caractère magnétique différent avec différente distance Mn-Mn intra-couche et inter-couches [13]. De même, dans NdMn_2Si_2 , au-dessous 380K , le sous-réseau Mn est connu de commander l'antiferromagnétique mais inférieur à 33K , les mêmes composés montrent l'arrangement ferromagnétique des moments magnétiques dans les deux sous-réseaux Mn et Nd [14].

De manière générale, pour contribuer à une meilleure compréhension des propriétés de ces composés CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 , nous avons choisi d'étudier leurs propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermiques. On utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus orbitales locales (FP-LAPW+lo) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec le modèle quasi-harmonique de Debye. Elle est considérée parmi les méthodes les plus précises et la plus employée dans ce genre d'investigation. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats fiables et les plus proches des mesures expérimentales. La fonctionnelle d'échange et corrélation est traitée dans l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité locale de spin (LSDA).

Cette thèse se compose de 4 chapitres. Le premier chapitre donne une vue générale sur la structure de type ThCr_2Si_2 , le deuxième chapitre décrit les fondements théoriques sur lesquels sont basés les calculs réalisés et met en évidence l'origine de certaines limitations de la DFT. Le troisième chapitre est consacré à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Le quatrième chapitre est dédié aux calculs effectués en exposant les résultats obtenus avec des interprétations. Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Référence:

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136,864 (1964).
- [2] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [3] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford Universit Press, Oxford, (1989).
- [4] W. Kohn, Rev. Mod. Phys.71, 1253(1999).
- [5] B. Emre, S. Aksoy, O. Posth, M. Acet, E. Duman, J. Lindner and Y. Elerman, Phys. Rev. B. 78, 144408 (2008).
- [6] I. D. T. Samantaand and S. Banerjee, Appl. Phys. Lett. 91, 152506 (2007).
- [7] P. Kumar, K. G. Suresh, A. K. Nigam, A. Magnus, A. A. Coelho and S.Gama, Phys.Rev.B .77, 224427(2008).
- [8] H. Wada,Y. Tanabe, K. Hagiwara and M. Shiga, J. Magn. Magn. Mater. 218,203 (2000).
- [9] H. Fujii,T. Okamoto,T. Shigeoka and N. Iwata, Solid State Commun. 53, 715 (1985).
- [10] H. Fujii, T. Okamoto, T. Shigeoka and N. Iwata, J. Magn. Magn. Mater. 54-57,1345 (1986).
- [11] A. Szytula and S. Siek, J. Magn. Magn. Mater. 27, 49 (1982).
- [12] J. A. Fernandez et al. , J.Appl.Phys.79,5398 (1996) .
- [13]J. H. V. J. Brabers et al., Phys. Rev. B 50, 16410 (1994).
- [14] R. Welter, G. Venturini, D. Fruchart, B. Malaman , J. Alloys Comp. 191, 263 (1993).



Chapitre 1

Généralité sur la structure ThCr_2Si_2



1.1. Aspect cristallographique :

La structure tétragonale de corps centrée ThCr_2Si_2 (groupe d'espace $I4/mmm$) se caractérise principalement par des couches de partage bord CrSi_4 tétraèdres parallèle au plan xy, séparés par des plan des atomes métalliques de base (Th) voir figure (1.1). Les distances atomiques, dans les deux couches doivent être légèrement plus petites que la somme des rayons covalents (ce qui indique une forte liaison entre les couches Cr-Si), alors que les distances intercouches entre les atomes Si montrent une grande variété de valeurs.

Le type ThCr_2Si_2 est fréquemment décrit comme variante ternaire commandée de la structure BaAl_4 , qui est quelque peu déraisonnable en ce qui concerne les représentants avec les distances entre couches Si-Si de plus de 3Å . De ce fait, nous avons deux branches différentes de ce type de structure, on construit un vrai réseau tridimensionnel avec des liaisons Si-Si et l'autre avec un caractère stratifié à deux dimensions. Ceci est soutenu par le comportement des constantes de réseau en ce qui concerne différents composants de R.

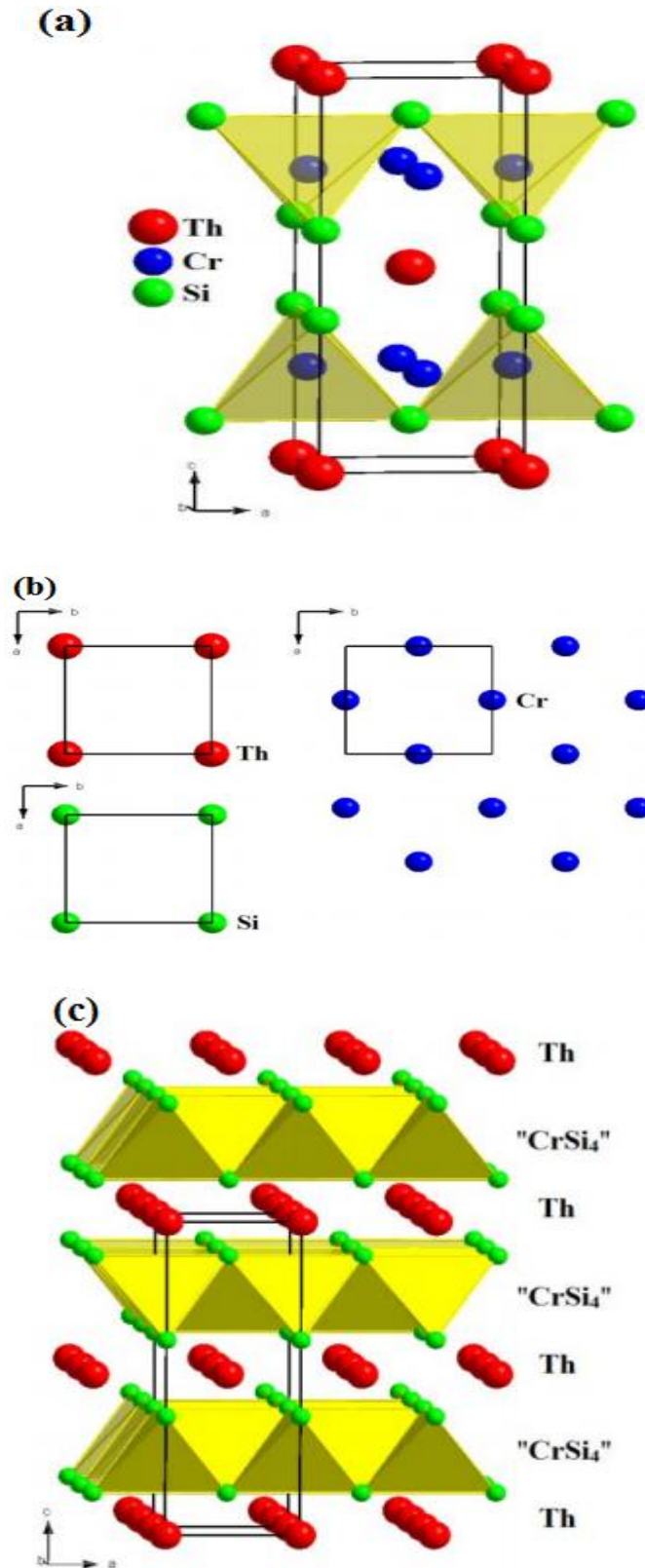


Figure 1.1: Structure de ThCr_2Si_2 (a), plans de Th, Si et Cr_2 (b) et séquence d'empilement des blocs " CrSi_4 " (c).

1.2. Comportement du bloc 'BaAl₄' dans la structure ThCr_2Si_2 :

Comme nous l'avons vu ci-dessus, le type structural de ThCr_2Si_2 peut se décrire comme deux variantes d'intercroissance de blocs BaAl_4 . Le bloc BaAl_4 est défini par la séquence d'empilement «R-X-T₂-X-R» et qui résulte de l'insertion de plans de métal T dans les blocs de type AlB_2 qui est défini par l'empilement «R-X-X-R».

Le bloc BaAl_4 caractérise par trois paramètres :

h_R (hauteur du tétraèdre TR_4), h_X (hauteur du tétraèdre TX_4) et a (paramètres de base de la maille quadratique) (Figure 1.2).

Les études systématiques par diffraction des neutrons montrent qu'un métal de transition donné, les interactions magnétiques de R-R dans le bloc BaAl_4 sont semblables à ceux qui se produisent dans les composés RT_2X_2 isotopes de ThCr_2Si_2 . Ces résultats indiquent que le bloc R-X-T₂-X-R se comporte comme une entité qui est le siège de phénomènes magnétiques identiques, fonction du métal T, donnant ainsi une réalité physique à la description cristallographique.

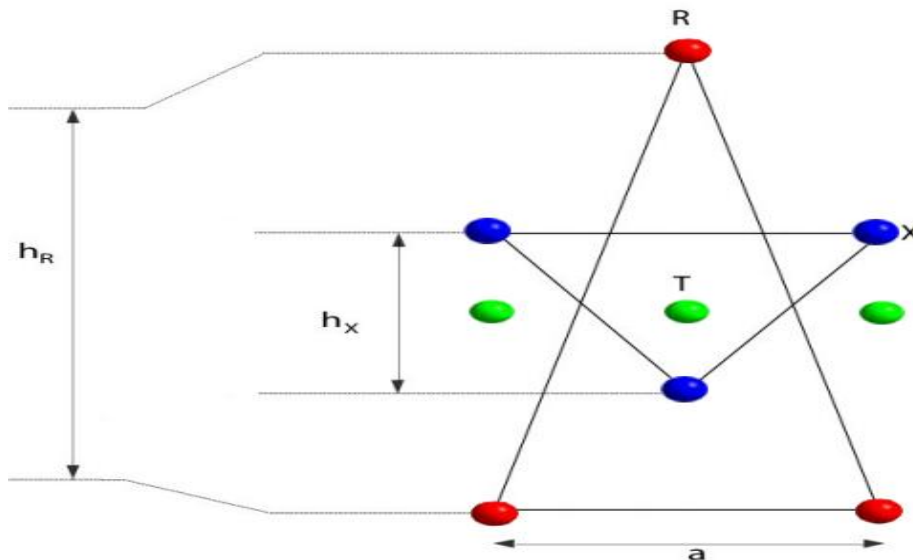


Figure 1.2 : Dimensions des blocs BaAl_4 dans la structure de type ThCr_2Si_2 .

1.3. Aspect magnétiques :

Les propriétés magnétiques des composés RT_2X_2 ont été largement étudiées [1]. Plusieurs caractéristiques essentielles se dégagent des données bibliographiques:

- a- Seul le manganèse porte un moment magnétique. Les températures de mise en ordre du sous-réseau de manganèse sont élevées (supérieures à la température ambiante). L'arrangement magnétique se caractérise par une succession de plans de Mn ferromagnétiques couplés ferro- ou antiferromagnétiquement le long de la direction d'empilement. L'anisotropie est toujours axiale avec des moments de l'ordre de $1.5 \mu_B$ à $2 \mu_B$ à la température ambiante.
- b- Le sous-réseau de lanthanoïde s'ordonne à plus basse température avec cependant quelques exceptions, telles que dans certains composés au cérium et au praséodyme. L'arrangement magnétique tridimensionnel est plus ou moins complexe avec des couplages R-R et R-Mn variant curieusement en fonction de R.
- c- Les directions d'anisotropie ainsi que les valeurs des moments varient avec les effets de champ cristallin. De plus, la compétition entre les différentes interactions R-R en fonction de la distance (interaction de type RKKY) entraîne l'apparition de structures incommensurables dans le cas des composés "122".

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

- ferromagnétique colinéaire: F (composés du manganèse)
- quatre types d'antiferromagnétiques colinéaires: AFI, AFH, AFH et AFIV, (composés du fer, cobalt, rhodium, iridium, cuivre, or)

-quatre types de structures magnétiques incommensurables et modulées en amplitude: LSWI, LSWH, LSWIH et LSWIV (composés du ruthénium, nickel, palladium, fer, argent, osmium) montrant clairement que les arrangements magnétiques dépendent non seulement de R mais aussi de la nature du métal de transition.

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

1.4. Propriétés physiques :

La structure de type ThCr_2Si_2 a été étudiée, en raison de ses propriétés diverses et multiples, comme la supraconductivité, le magnétisme, la valence intermédiaire et le comportement de fermions lourds.

1.4.1. La supraconductivité :

La supraconductivité fut découverte en 1911 par Kamerlingh Onnes à Leiden, trois ans après qu'il ait réussi à liquéfier l'hélium. Il découvre l'apparition d'une résistivité électrique nulle dans le mercure en dessous de 4.21K, acquérant ainsi la maîtrise des basses températures. Cet état est alors appelé supraconductivité. Quelques années plus tard, en 1933, Meissner et Ochsenfeld mettent en évidence l'expulsion totale du champ magnétique dans un supraconducteur refroidi sous champ magnétique.

La supraconductivité a été découverte dans de nombreux matériaux lorsqu'ils sont refroidis en dessous d'une certaine température dite température critique T_c . Cette température est généralement proche du zéro absolu, de l'ordre d'une dizaine de Kelvin au maximum. Le phénomène d'expulsion du champ magnétique, ou diamagnétisme parfait, est appelé effet Meissner-Ochsenfeld. Il est relativement connu du grand public à cause du phénomène de lévitation magnétique qu'il permet d'engendrer. Pour expliquer l'effet Meissner nous verrons que l'état supraconducteur doit acquérir une phase quantique fixe

introduite par l'approche de Ginzburg-Landau. Cette approche se base sur le constat que la transition de phase supraconductrice est du second ordre. Il existe alors un paramètre d'ordre qui évolue continûment à la transition, passant d'une valeur nulle dans l'état normal, à une valeur non nulle dans l'état supraconducteur. Ils postulent donc que le paramètre d'ordre serait un complexe de la forme:

$$\varphi = \sqrt{\rho_s} e^{i\theta} \quad (1.1)$$

φ serait homogène à une fonction d'onde décrivant l'état supraconducteur, ρ_s serait la densité des porteurs de charge qui conduisent sans dissipation, et θ une phase commune à l'ensemble de ces porteurs.

La théorie de Ginzburg-Landau permet donc une analyse poussée des propriétés supraconductrices. Mais elle reste phénoménologique et ne propose pas d'explication microscopique de la supraconductivité.

Le premier mécanisme microscopique a été apporté par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) en 1957, ce qui leur valut le prix Nobel de physique en 1972 [2]. Les paires de Cooper sont constituées de deux électrons de spins demi-entiers, ce qui en fait des particules de spin total entier. Elles possèdent donc une nature bosonique et ne sont pas soumises au principe de Pauli. Au contraire, lorsque les paires de Cooper apparaissent, elles forment simultanément un condensat cohérent. Toutes les paires de Cooper constituent alors un état quantique macroscopique, décrit par une seule et même fonction d'onde.

1.4.2. Le magnétisme :

Il existe principalement deux grandes familles d'atomes magnétiques : la première correspondant au remplissage de la sous-couche 3d des éléments de transition de la série du fer et la seconde correspondant au remplissage progressif de la sous-couche f des terres rares ou d'actinides. Ces éléments

comportent une couche électronique 3d, 4f ou 5f incomplète et portent un moment magnétique lorsqu'ils sont isolés, seuls quelques uns conservent un moment lorsqu'ils font partie d'un édifice atomique. Par contre, des éléments non magnétiques à l'état d'atome isolé se révèlent magnétiques quand ils appartiennent à un système : c'est le cas des autres éléments de transition 4d et 5d.

Dans l'image planétaire de l'atome, les électrons sont soumis à deux mouvements : une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital \vec{l} et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin \vec{s} . Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux (\vec{L}) ou de spins (\vec{S}) non nuls. Les corrélations intra-atomiques entre les électrons lèvent partiellement la dégénérescence de chaque configuration et conduisent à des niveaux d'énergie appelés termes et caractérisés par les nombres quantiques L et S. Chaque terme est ainsi $(2L+1)(2S+1)$ fois dégénéré. Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments \vec{L} et \vec{S} associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (1.2)$$

Où μ_B est le magnéton de Bohr.

Les moments de spins \vec{S} sont couplés entre eux par des interactions d'échange définies par l'hamiltonien d'Heisenberg :

$$H_{ech} = -2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (1.3)$$

Où J_{ij} est l'intégrale d'échange entre les spins \vec{S}_i et \vec{S}_j . L'ensemble de ces interactions tend à donner aux moments de spins des directions fixes les unes par rapport aux autres et à créer ainsi un ordre magnétique à longue distance.

Le couplage spin-orbite est une interaction qui agit entre les moments de spins \vec{S} individuels et les moments orbitaux \vec{L} . Dans le référentiel d'un électron, l'origine de ce couplage est due au mouvement du noyau qui crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin. Ces couplages individuels peuvent se réduire à l'énergie d'interaction :

$$H_{so} = -\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (1.4)$$

Où le paramètre λ est négatif dans le cas d'une couche moins qu'à moitié remplie et positif dans le cas contraire, si bien que les moments orbitaux et de spin ont tendance à être respectivement, selon le cas, antiparallèles ou parallèles. La dégénérescence de chaque terme est de nouveau partiellement levée par le couplage spin-orbite. Chaque niveau d'énergie, appelé "multiplet", est caractérisé par le nouveau nombre quantique J qui caractérise le moment cinétique total $\hbar \vec{J}$ tel que :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.5)$$

A l'intérieur d'un multiplet, il existe $(2J + 1)$ états. La mécanique quantique montre qu'à l'intérieur de chaque multiplet, le moment magnétique total $\vec{m} = \vec{m}_l + \vec{m}_s$ peut être considéré comme colinéaire au moment cinétique total $\hbar \vec{J} = \hbar (\vec{L} + \vec{S})$ et liés par la formule :

$$\vec{m} = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (1.6)$$

Où g_J est le facteur de Landé. Pour une configuration donnée, le nombre quantique J et par suite le facteur g_J est déterminé à partir des règles de Hund.

Dans le cas d'atomes magnétiques appartenant à un édifice cristallin, deux modèles ont été développés :

❖ *modèle des électrons localisés :*

Dans ce cas, les couches électroniques internes sont protégées par les couches externes et restent incomplètes lorsque l'atome est incorporé dans un édifice cristallin : elles sont donc porteuses d'un moment magnétique permanent. Cela

revient à dire que les électrons restent localisés autour de leur noyau d'origine et se trouvent dans un état électronique assez proche de celui de l'atome ou de l'ion libre. C'est le cas des éléments de la série des terres rares ou lanthanides (4f) et des actinides (5f) et dans certains cas particuliers, celui des éléments de transition du groupe du fer (3d).

❖ *modèle des électrons itinérants :*

Les électrons responsables du magnétisme sont des électrons de conduction totalement délocalisés. Ceux-ci vont pouvoir se déplacer dans tout le solide mais ce solide peut cependant être magnétique. C'est le cas pour les métaux et alliages des éléments de transition 3d (la couche 3d constitue la couche externe) où le moment magnétique est rarement le même que celui de l'atome isolé car les électrons de conduction se déplacent dans tout le matériau.

Lorsque les électrons responsables du magnétisme sont des électrons itinérants, la théorie des bandes rend bien compte des nombreux faits expérimentaux (pour plus de détails sur ces deux théories, cf. [Trémolet de Lacheisserie 1999]).

1.4.3. La valence intermédiaire :

Dans les systèmes à valence intermédiaire les ions de terre rare apparaissent avec une valence non entière. Ils sont caractérisés par une fluctuation quantique de la valence qui est indépendante de la température. Cette fluctuation est le résultat de l'hybridation entre les électrons f et les électrons de conduction. Elle se produit avec une fréquence ω_{sf} qui dépend de la température caractéristique de fluctuation de spins T_{sf} :

$$h\omega_{sf} = k_B T_{sf} \tag{1.6}$$

La fluctuation qui affecte la valence de l'élément f sera observée lorsque le mélange des états 4f avec ceux de la bande de conduction est important, sans pour autant que les énergies de Fermi et des niveaux 4f coïncident. Une importante extension radiale des orbitales f (cérium) favorisera les hybridations

4f - n(s, p, d) (coordinants) conduisant ainsi à l'augmentation de la densité d'états f au niveau de Fermi.

Le paramètre d'échange J_{cf} devient alors très grand. Dans ce cas les fluctuations de spins des systèmes à valence intermédiaire peuvent être identifiées comme un comportement de type Kondo avec une température de Kondo très élevée.

1.4.4. Les Fermions Lourds :

La grande variété et l'originalité des propriétés physiques observées dans les systèmes dits "Fermions lourds" est la raison pour laquelle ils ont suscité un très large intérêt au cours des dernières années.

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

$$C_P = C_E + C_L + C_M = \gamma T + \beta T^3 + C_M \quad (1.7)$$

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

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F) \quad (1.8)$$

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

La dénomination "Fermions Lourd" est donnée à des composés dont le comportement à basse température peut être décrit dans le formalisme de la théorie de Fermi par des quasi particules (les électrons de conduction au niveau de Fermi) de masse effective bien supérieure à celle de l'électron libre, indiquant qu'il y a de fortes corrélations électroniques (les électrons sont délocalisés mais fortement corrélés).

La chaleur spécifique de ces composés présente donc à basse température une large contribution électronique dont la valeur de γ peut être 100 à 1000 fois plus élevée que pour des métaux ordinaires ($\gamma < 5 \text{ mJmole}^{-1}\text{K}^{-2}$). La masse effective de ces quasi-particules est définie comme suit :

$$m^* = \frac{3\gamma h^2}{k_F k_B^2} \text{ avec } k_F = \left(\frac{3\pi^2 Z}{\Omega}\right)^{1/3} \quad (1.9)$$

Où Ω est le volume de maille et Z le nombre d'électrons de conduction par unité de volume.

Ces composés sont en général des intermétalliques contenant une forte quantité d'ions de terre rare (Ce, Yb) ou d'actinide (U, Np), présentant dans les deux cas une couche f incomplète associée à un moment magnétique plus ou moins localisé. La connaissance du terme γ permet d'avoir des informations sur l'état de localisation des électrons f. Ainsi les électrons lourds peuvent être considérés comme résultant de l'hybridation entre les orbitales localisées 4f ou 5f et les états des électrons de la bande de conduction (d ou s), près du niveau de Fermi.

1.5. Domaine d'application des isotypes de ThCr₂Si₂ :

1.5.1. La réfrigération magnétique :

Les travaux sur la réfrigération magnétique autour de la température ambiante sont un thème de recherche tout à fait nouveau qui a émergé depuis une dizaine d'années aux USA, Japon, Canada et Espagne.

Cette technologie est basée sur l'effet magnétocalorique(EMC), une propriété intrinsèque des matériaux magnétiques (Figure 1.3). Cet effet, découvert par Emil Warburg en 1881 avec le fer pur [3], se traduit par un échauffement ou un refroidissement du matériau lorsqu'il est aimanté ou désaimanté de manière adiabatique.

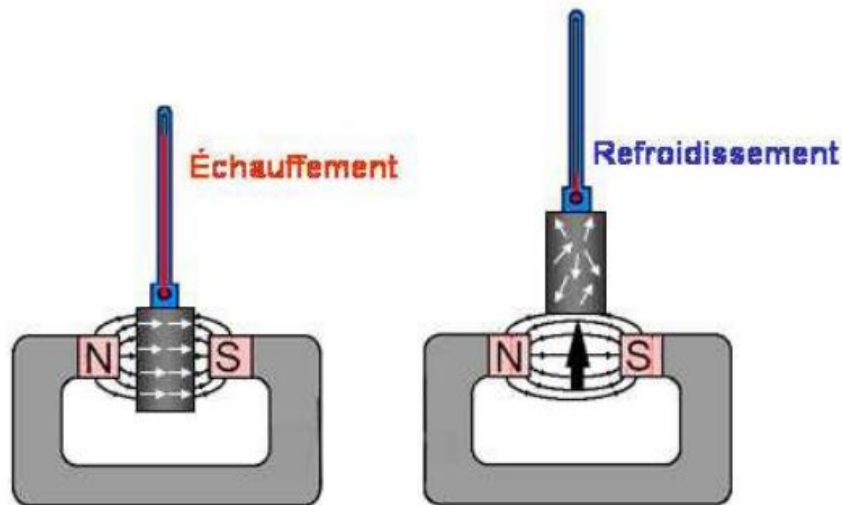


Figure 1.3 : Schématisation du principe de l'effet magnéto-calorique EMC.

La réfrigération magnétique exploite l'EMC en mettant en œuvre un cycle magnétothermique équivalent à celui de la réfrigération conventionnelle. Si l'on se réfère aux cycles traditionnels de réfrigération que subit un gaz, ils sont composés de quatre étapes essentielles :

- La compression, qui entraîne l'élévation en température d'un gaz.
- La condensation, phase pendant laquelle ont lieu les échanges thermiques entre le gaz et un milieu externe (refroidissement).
- La détente, phase pendant laquelle se détend et se refroidit le gaz.
- L'évaporation, phase pendant laquelle on lieue les échanges thermiques entre le gaz et un milieu externe (réchauffement).

Dans le cas de la réfrigération magnétique, quatre phases sont également définies. Cependant, c'est le matériau qui subit le cycle, et non pas le gaz. L'aimantation du matériau assure son échauffement et inversement avec sa désaimantation. L'analogie avec la réfrigération classique est décrite sur la figure 1.4.

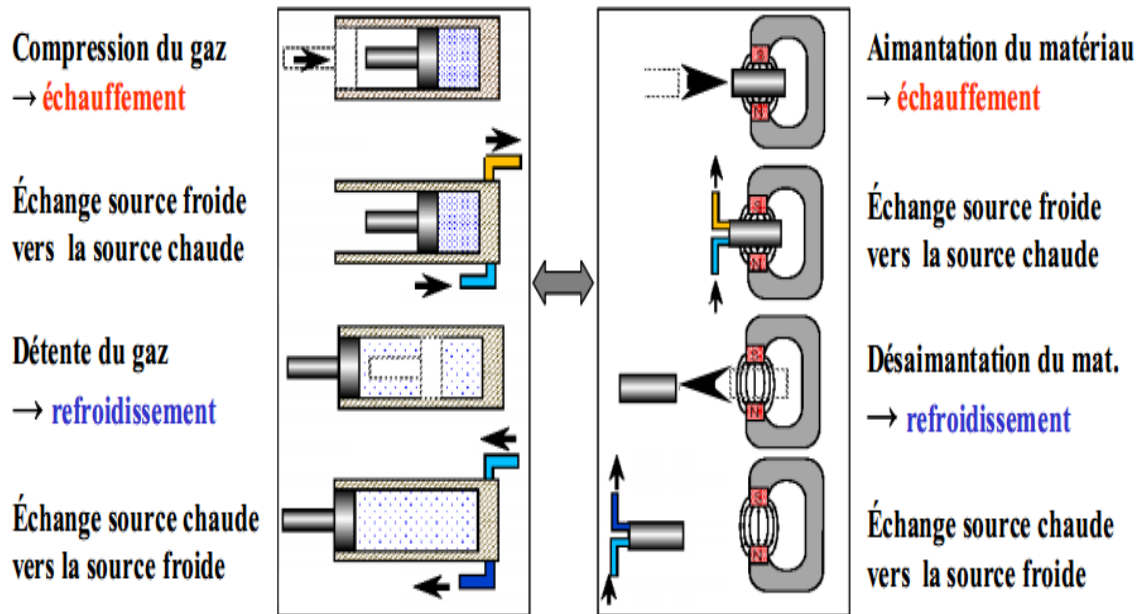


Figure 1.4 : Analogie entre le cycle de la réfrigération conventionnel et le cycle de la réfrigération magnétique (Allab, 2008).

L'efficacité de la réfrigération atteinte est remarquable et laisse entrevoir de réelles et nombreuses applications potentielles qui pourraient concurrencer les systèmes de réfrigération thermique classique ou encore thermoélectrique :

- réfrigération domestique ou industrielle,
- climatisation de bâtiment ou de véhicule
- refroidissement de systèmes portables : électronique, médical, etc.
- liquéfaction de gaz,

Les avantages technologiques, économiques et écologiques sont en effet multiples :

- absence de polluant atmosphérique comme le CFC ou ses substituts HCF et HFC, les fluides utilisés dans les démonstrateurs étant l'eau ou le glycol.

- Absence de bruits et de vibrations grâce à l'absence de compresseur.
- Possibilité de réaliser des systèmes compacts avec de fortes densités d'énergie, le matériau étant solide et non gazeux.
- Réglage aisé de la puissance ou des températures des sources froide et chaude.

Références :

[1]A. SZYTULA and J. LECIEJEWICZ "Magnetic properties of ternary intermetallic compounds of the RT_2X_2 type" "Handbook onthe Physics and Chemistry of Rare-Earth", Vol.12, Chapter 83.

[2]J.Bardeen,L.N.Cooper, and J.R.Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. Physical Review,106(1):162–164,1957.

[3] E. Warburg, Ann. Phys. 13 (1881) 141.



Chapitre 2

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité



2.1. Introduction :

L'un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide est l'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales et électroniques d'un cristal périodique. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux.

Les propriétés physiques des matériaux sont fortement liées aux comportements des électrons les constituant. Le calcul de ces propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. Les calculs proviennent, soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) utilisant la fonction d'onde pour décrire le système quantique, soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui utilise la densité électronique. On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$H\varphi = E\varphi \tag{2.1}$$

Où

E : est l'énergie totale du système, φ sa fonction d'onde (décrivant l'état du système) et \hat{H} son hamiltonien.

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \tag{2.2}$$

Dans laquelle les termes, T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{e-N} correspondent respectivement:

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \tag{2.3}$$

$$T_N = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_K \Delta_K \tag{2.4}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.5)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{K,L \neq K} U_{KL} = \frac{1}{2} \sum_{K,L \neq K} \frac{e^2 Z_K Z_L}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_K - \vec{R}_L|} \quad (2.6)$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,K} U_{K,i} = - \sum_{i,K} \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_K - \vec{r}_i|} \quad (2.7)$$

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

T_N : est l'énergie cinétique des noyaux.

V_{e-e} : interaction répulsive e-e.

V_{N-N} : interaction répulsive N – N.

V_{e-N} : interaction attractive e – N.

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.

Cette équation, résolue exactement dans le cas de l'atome d'hydrogène, demeure impossible à résoudre exactement pour les systèmes à plusieurs électrons du fait du potentiel d'interaction interélectronique. C'est pourquoi on a recours à des approximations.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger a été publiée en 1927 par Born et Oppenheimer. L'idée de cette approximation est basée sur le fait de la différence de masse entre le noyau et l'électron (rapport supérieur où égal à 1836), les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons ce qui fait que leur mouvement est très lent par rapport à celui des électrons. Born et Oppenheimer se sont basés sur ce fait pour établir leur fameuse approximation qui suppose

que les noyaux sont figés dans l'espace et que les électrons se déplacent dans le champ de ces noyaux fixes. Dans cette approche il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, et d'écrire la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire et l'autre électronique

$$\varphi(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R})\varphi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

Où $\chi(\vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux noyaux et $\varphi_{elec}(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde associée aux électrons avec les noyaux fixés dans la position \vec{R} .

L'énergie totale s'écrit alors comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique :

$$E = E_{nucl}(\vec{R}) + E_{elec}(\vec{R}) \quad (2.9)$$

La position des noyaux devient alors un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrodinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes

$$\hat{H}_{elec}\varphi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R})\varphi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})]\varphi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{elec}(\vec{R})\varphi_{elec}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.11)$$

2.3. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree-Fock constitue la base de la majorité des méthodes de chimie quantique, ab initio et semi-empiriques grâce à ses réussites confirmées dans ce domaine depuis plusieurs décennies [1]. 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, dans cette approximation la fonction d'onde du système est écrite sous la forme d'un produit de ses fonctions monoélectronique. Ces dernières sont des fonctions d'espaces qui ne dépendent que du vecteur position (\vec{r})

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_i(\vec{r}_1) \varphi_j(\vec{r}_2) \dots \varphi_k(\vec{r}_N) \quad (2.12)$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree.

En 1930, Fock [3] permet de pallier à ce défaut en imposant cette antisymétrie en choisissant une fonction d'onde qui est le résultat d'un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'onde monoélectroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétrique par rapport à l'échange.

$$\varphi_{H-F}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$[-\nabla_i^2 + V_N(\vec{r}) + V_H(\vec{r})] \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.14)$$

Où $V_N(r)$ et $V_H(r)$ sont respectivement le potentiel dû aux noyaux et le champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

Le système (2.14) se résout de manière auto-cohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Notant, enfin, que cette approximation de Hartree-Fock devient rapidement prohibitive quand le nombre d'électrons augmente ce qui limite son usage en physique du solide.

2.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

A partir des travaux de Thomas [1927], de Fermi [1928], et de Slater [1960], ont formulé la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, plus connue sous le sigle DFT, comme une théorie exacte pour traiter le problème à N corps. Cette théorie

remplace la fonction d'onde multi-électronique $\varphi_i(\vec{r})$, utilisant $3N$ variables, par une fonctionnelle de la densité électronique décrite par seulement trois variables spatiales. L'objectif principal de la DFT consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps, elle est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [4].

2.4.1. Quelques définitions essentielles :

❖ La densité électronique :

Pour un système à N électrons se trouvant dans un état représenté par la fonction d'onde φ , la probabilité de trouver n'importe lequel de ces N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}_1$ quelque soit son spin et quelques soient les positions et les spins des $N-1$ autres électrons est donné par :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 dS_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (2.15)$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité de probabilité ou en terme plus courant la «densité électronique».

Dans cette équation, l'intégrale multiple représente la probabilité qu'un seul électron se trouve dans $d\vec{r}_1$. Mais comme les électrons sont indiscernables, la probabilité de trouver n'importe lequel des électrons à cette position est tout simplement N fois la probabilité d'un seul électron.

La densité électronique possède deux propriétés fondamentales : elle s'annule à l'infini et son intégral donne le nombre total des électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.16)$$

$$\text{Et } \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (2.17)$$

Reste à mentionner que contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une grandeur observable et peut être mesurée expérimentalement par diffraction de rayons X.

❖ ***La fonctionnelle :***

Le concept mathématique principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est, comme le nom l'indique bien, la notion de la fonctionnelle. Ainsi contrairement au concept familier de fonction qui associe un nombre à un autre nombre, la fonctionnelle associe une fonction à un nombre. En d'autre terme, on peut dire qu'une fonctionnelle est une fonction dont l'argument est lui-même une fonction. Par convention on note entre crochets l'argument de la fonctionnelle. Le schéma suivant illustre plus clairement ce dont on vient de dire:

$$x \xrightarrow{f(x)} y \quad (2.18)$$

Et

$$f(x) \xrightarrow{F[f(x)]} y \quad (2.19)$$

où $f(x)$ est la fonction qui associe x à y et $F[f(x)]$ est la fonctionnelle qui associe la fonction $f(x)$ au scalaire y .

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, la fonction principale est la densité électronique. L'idée principale étant d'exprimer l'énergie du système en fonction de la seule densité électronique rendant de cette façon l'énergie une fonctionnelle de la densité électronique: $E[\rho(\vec{r})]$.

❖ ***Le principe variationnel :***

Dans le cas idéal, un système moléculaire pour lequel on définit un opérateur hamiltonien \hat{H} exact, admet plusieurs fonctions propres avec comme valeurs propres les énergies des différents états électroniques de la molécule. L'énergie la plus basse E_0 , correspond à l'état fondamental de la molécule dont la fonction d'onde est φ_0 .

$$\langle \varphi_0 | \hat{H} | \varphi_0 \rangle = E_0 \quad (2.20)$$

Dans la pratique, on ne connaît pas cette fonction d'onde exacte φ_0 . Même si on impose une forme particulière, comme par exemple un déterminant de Slater, il n'est pas certain qu'on ne puisse jamais la trouver ! Donc si on prend n'importe quelle fonction d'onde φ_{essai} valide (normalisée, son carré intégrable et satisfaisant la condition d'antisymétrie), on est certain de cette inégalité :

$$\langle \varphi_{essai} | \hat{H} | \varphi_{essai} \rangle \geq E_0 \quad (2.21)$$

Ce qui veut dire que la fonction d'onde φ_{essai} qui donnera l'énergie E_{essai} la plus faible (se rapprochant donc de l'énergie exacte E_0) sera la fonction d'onde la plus proche de la fonction d'onde exacte. C'est ce qu'on appelle "le Principe variationnel". A ce point le principe variationnel est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie et en physique théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale.

2.4.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn établirent leurs deux fameux théorèmes donnant naissance à la théorie de la fonctionnelle de la densité telle qu'elle est admise dans nos jours.

Dans leur premier théorème Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction E est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ donné, s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \overline{d\vec{r}} \quad (2.22)$$

Où $\int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \overline{d\vec{r}}$ représente l'énergie potentielle due à l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$

indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.23)$$

Où $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons) et l'énergie d'échange et de corrélation, E_{xc} .

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} ne sont pas connues exactement.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn décrit que la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ est minimale quand la densité électronique $\rho(\vec{r})$ coïncide avec la vraie densité de l'état fondamental.

Malgré que les théorèmes de Hohenberg-Kohn confirment l'écriture de l'énergie totale d'un système électronique comme fonctionnelle de la densité mais ils ne donnent pas son expression exacte, ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\vec{r})]$. C'est le formalisme de Kohn-Sham qui va le faire.

2.4.3. Les équations de Kohn-Sham :

En 1965, Kohn et Sham ont élaboré une méthode pratique pour trouver l'énergie de l'état fondamental à partir de la densité électronique de l'état fondamental [5]. L'idée de base introduit par Kohn-Sham [5] a été de remplacer le système réel de N électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) se déplaçant dans un potentiel effectif, qui peut être étudié facilement, à condition que la densité à l'état fondamental du système en question soit égale à celle de certains systèmes (choisis) à particules non interagissant entre elles.

$$\rho_{fictif}(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.24)$$

La fonctionnelle d'énergie de Kohn-Sham $E[\rho(\vec{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{KS}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

$T_{KS}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique de Kohn-Sham du système d'électrons sans interaction,

$$T_{KS}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.26)$$

$\varphi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde associée aux particules sans interaction.

E_H l'énergie de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique définie par :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.27)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.28)$$

E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation. Ce terme contient la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r})\right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.29)$$

Où

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.30)$$

Et

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.31)$$

Les équations de Kohn et Sham (2.29) permettent de transformer le problème à N corps en un système d'électrons indépendants soumis à un potentiel effectif moyen dû aux autres électrons. La résolution de ces équations se fait de manière auto-cohérente selon un schéma proposé ci-dessous.

2.4.4. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour représenter la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel $V(r)$ et les orbitales de Kohn-Sham φ_i . Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant une précision suffisante.

Dans la méthode LAPW, les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (2.32)$$

Où $\phi_j(r)$ sont les fonctions de base et les C_{ij} sont les coefficients de l'expansion.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure(2.1).

On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (2.33)$$

où 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 cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (2.28).

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (2.34)$$

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

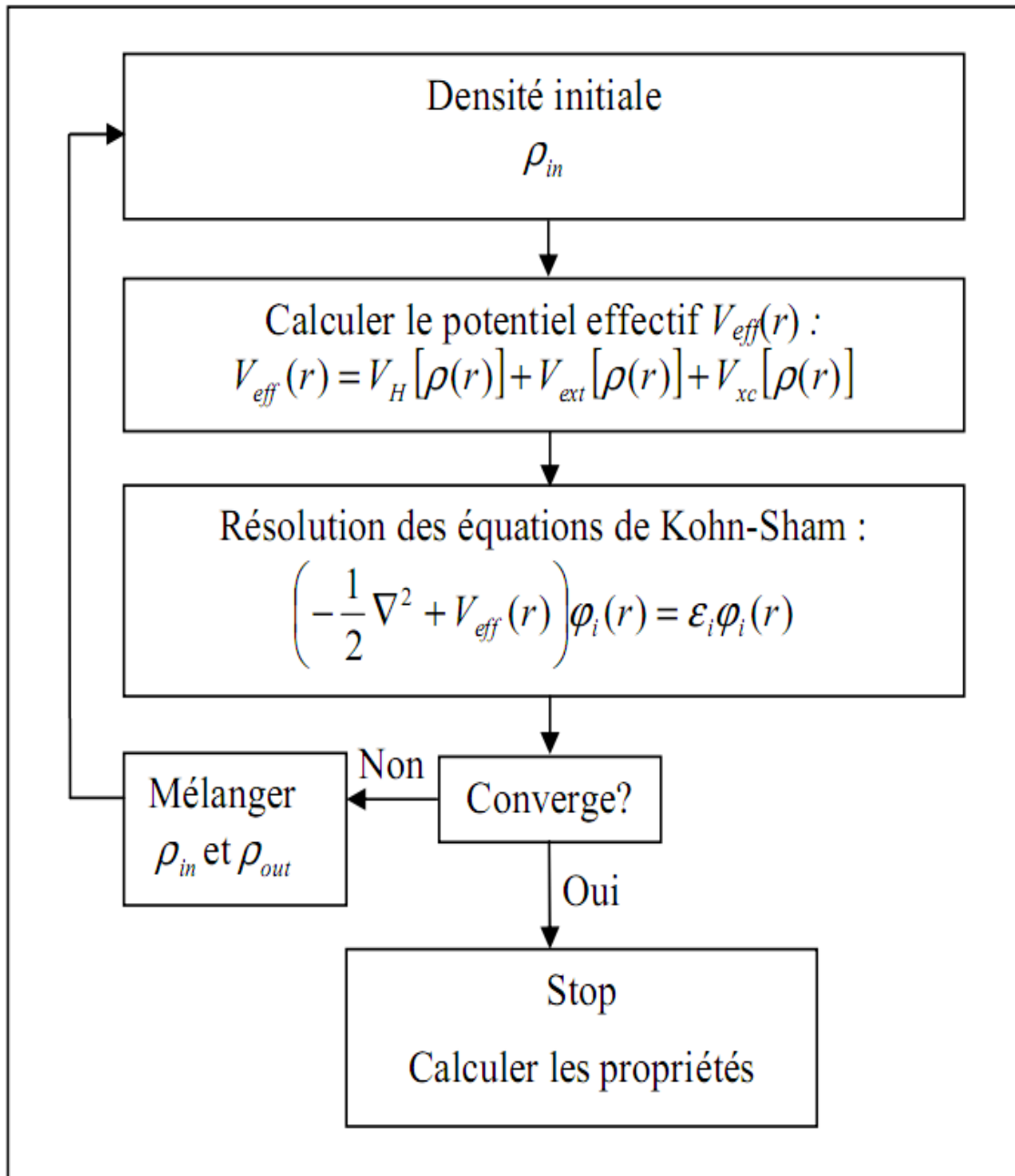


Figure 2.1 : Schéma de cycle auto-cohérent (SCF) pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

2.5. Traitement de l'échange et de corrélation :

Dans les équations de Kohn et Sham le terme d'énergie d'échange et corrélation demeure toujours inconnu sous forme analytique, c'est la seule ambiguïté dans l'approche de Kohn et Sham (KS). La complexité formelle de ce terme rend la résolution des équations de KS difficile, néanmoins cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations. Parmi les formulations proposées, l'approximation de la densité locale (LDA) pour les systèmes non magnétique ou celle de la densité locale de spin (LSDA) pour les matériaux polarisés en spin.

2.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) [6-9] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où ρ est constante); puis d'utiliser l'énergie d'échange et de corrélation correspondante à un gaz homogène d'électrons qu'est le seul système pour lequel la forme d'énergie d'échange-corrélation est connue numériquement avec précision à partir des calculs Monte Carlo [10].

On peut alors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.35)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\vec{r})$.

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + E_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.36)$$

Le terme d'échange $E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être exprimé analytiquement d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [11].

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{1/3} \quad (2.37)$$

Tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [12] et ensuite paramétré en différentes formes [13].

2.5.2. L'approximation de la densité locale de spin (LSDA) :

Pour décrire les systèmes magnétiques, on a recours à l'approximation de la densité locale polarisée en spin (LSDA). La LSDA utilise le même principe que la LDA en différenciant les populations électroniques de spin up et down par des densités $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. Le terme d'échange et corrélation dans cette formulation prend alors la forme [14] :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})]d^3(\vec{r}) \quad (2.38)$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

Références

- [1] A. Szabo et N.S.Ostlund ,Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Theory (Ed. McGraw-Hill , New York -1989).
- [2]D.R.Hartree,Proc.Camb.Phil.Soc.24,89(1928).
- [3] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [4] P.HohenbergandW.Kohn. Phys.Rev,136:B864,(1969).
- [5] W.Kohn et L.J.Sham,Phys . Rev . A 140 ,1113 (1965).
- [6] K. Schwarz and P. Blaha : Lecture Notes in Chemistry 67,139 (1996).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [8] J. Callaway and N.H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
- [9] R.M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [10] C. Frayet, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [11] P.M.A. Dirac, “Quantum Mechanics of Many-Electron Systems”, Proc. Roy. Soc (Londres) 714-733,123 (1929).
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” Phys. Rev. Lett. 45: 566,(1980).
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048, (1981).
- [14] S.H.Vosko,L.Wilk ,and M.Nusair .Accurate spin-depenent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis . Can.J.Phys.,58(8) :1200-1211,1980.



Chapitre 3

La méthode des ondes planes augmentées linéarisée



3.1. Introduction :

Les diverses méthodes de calcul de la structure électronique des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, elles diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises, actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ainsi, la rapidité de calcul de cette méthode est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, nous rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

3.2. La méthode APW :

La méthode des ondes planes augmentées (APW) [2,3] a été développée par Slater en 1937 [4]. Il introduisait des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT.

Dans la méthode APW l'espace est divisé en deux régions, illustré sur la figure(3.1). La première région décrit des sphères appelées «Muffin-Tin» qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

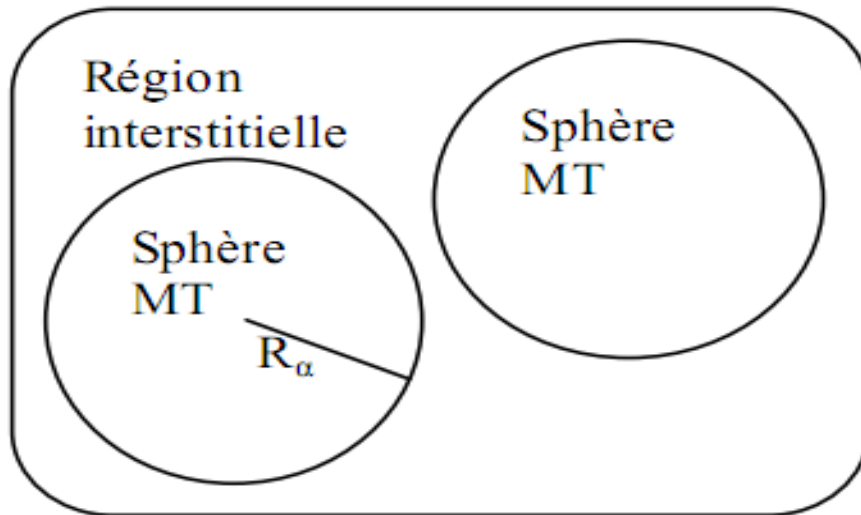


Figure 3.1 : Potentiel « Muffin-Tin »

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.1)$$

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

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

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (3.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cet orthogonalité disparaît en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (3.3)$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (3.3) et en l'intégrant par parties.

Le problème de cette méthode réside dans l'expression (3.1), qui n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère muffin-tin, et par conséquent, les calculs deviennent moins précis au niveau des limites des sphères. Afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [5] et Andersen [1]. L'approche de ce dernier était de représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

3.3. La méthode LAPW :

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) est une nouvelle forme de la méthode APW, elle représente une amélioration de cette dernière. Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (3.2) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (3.4)$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.5)$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (3.6)$$

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

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de

$(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions 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. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

3.4. Les 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 la 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.

3.5. Détermination des fonctions de base :

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Il y a deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

3.5.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (3.7)$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$.
La condition aux limites $rU_l(0) = 0$ ayant été appliquée.

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (3.8)$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (3.9)$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (3.8) de la forme

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (3.10)$$

En utilisant la condition de normalisation (3.9), il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (3.11)$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée,

$$N_1 = \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) \quad (3.12)$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (3.13)$$

Avec

$$U_l'(E,r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E,r)}{\partial r} \right) \quad \text{et} \quad \dot{U}_l \equiv \left(\frac{\partial U_l(E,r)}{\partial E} \right)$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ numériquement et la fonction U_l peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (3.14)$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l qui est $\|\dot{U}_l\|$, permet une indication sur l'intervalle où la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation. Les erreurs de linéarisation sont acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque

la condition $\| \dot{U}_l \| |E_l - \varepsilon| \leq 1$ est vérifiée, où E_l est le paramètre d'énergie et ε l'énergie des bandes.

Dans le cas contraire, on adopte d'autres options à savoir :

- a) Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres, et on les traite séparément.
- b) Utiliser un développement des orbitales locales (la méthode quadratique).
- c) Réduire la taille de la sphère, c'est à dire, réduire la norme $\dot{U}_l(r)$.

3.5.2. Les fonctions radiales relativistes :

Dans la méthode FP-LAPW les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [6], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace k . Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères muffin-tin, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (3.8) et (3.9) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\varphi_{K\mu} = \begin{bmatrix} g_k x_{k\mu} \\ -i f_k \sigma_r x_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

Où k est le nombre quantique relativiste, $x_{k\mu}$ représente les deux composantes spin-orbite.

Les fonctions g_k et f_k doivent satisfaire les équations radiales suivantes:

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c} (V-E) g_k + \left[\frac{K-1}{r} \right] f_k \quad (3.16)$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r} g_k + 2MC f_k \quad (3.17)$$

Où c est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (3.18)$$

Koelling et Harmon [7] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\varphi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (3.19)$$

A l'énergie E , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels l et m comme:

$$\varphi_{lms} = \left[\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left[-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right] Y_{lm} x_s \right] \quad (3.20)$$

Où x_s est la composante spin-orbite non relativiste. En posant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c \varphi_l$, les équations scalaires relativistes deviennent:

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (3.21)$$

Et

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (3.22)$$

Celle-ci peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-(2Z/c)^2]^{1/2}-1}{(2Z/c)} \quad (3.23)$$

Le terme de l'interaction spin-orbite $-\left(\frac{V'}{4M^2 c^2}\right)(k+1)P$ doit être ajouté à l'équation (3.22). La dérivée par rapport à l'énergie donne des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (3.24)$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (3.25)$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et φ_l . Ces deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace U^2 dans l'équation (3.9), est $g^2 + f^2$.

3.5.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont construites de façon qu'elles soient continues aux limites des sphères muffin-tin ainsi que leurs dérivées premières. Ceci permet de déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque onde plane et atome. Pour atteindre ce but, on utilise :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur et la dérivée radiale des fonctions U_l et \dot{U}_l à la limite de la sphère ($r=R_\alpha$).

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\varphi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{(ik_n r)} \quad (3.26)$$

Où Ω est le volume de la cellule élémentaire, k est le vecteur d'onde et k_n est un vecteur du réseau réciproque. Avec : $k_n = k + k_n$.

- Dans la région sphérique :

$$\varphi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (3.27)$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\varphi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (3.28)$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (3.29)$$

Où

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U}_l(d/dr)j_l(k_n R_\alpha) - (d\dot{U}_l/dr)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (3.30)$$

Et

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (3.31)$$

Où

$$b_l(k_n) = \frac{(dU_l/dr)j_l(k_n R_\alpha) - U_l(d/dr)j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 [(dU_l/dr)\dot{U}_l - U_l(d\dot{U}_l/dr)]} \quad (3.32)$$

Et compte tenu de l'équation (3-13), les équations (3.29, 3.30, 3.31 et 3.32) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (3.33)$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j'_l(n) - U'_l j_l(n)] \quad (3.34)$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (3.35)$$

$$b_l(k_n) = [U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n)] \quad (3.36)$$

Où $j_l(k_n, R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie E_l est constante, la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

3.6. Détermination des potentiels :

Kohn et Sham ont utilisé un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation, et un autre coulombien $V_c(r)$.

3.6.1. Le potentiel coulombien :

Le potentiel coulombien $V_c(r)$ est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (3.37)$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann [8] et Weinert [9] (la procédure est illustrée sur la figure (3.2), basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre sa variation est rapide dans la région sphérique.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

L'intégration de l'équation de Poisson se fait dans l'espace réciproque et la densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (3.38)$$

Les ondes planes e^{iGr} sont exprimées en termes de fonctions de Bessel j_l .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (3.39)$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G| \cdot |r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (3.40)$$

Où r est la coordonnée radiale, r_α la position de la sphère α de rayon R_α .

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (3.41)$$

Le potentiel interstitiel V_{pw} est donné par :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) \quad (3.42)$$

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (3.43)$$

$K_v(r)$ sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

Donc :

$$V_v^{PW}(r) = \sum_m C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad (3.44)$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_r(r) = V_v^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]' + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r' \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r'}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (3.45)$$

Où les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

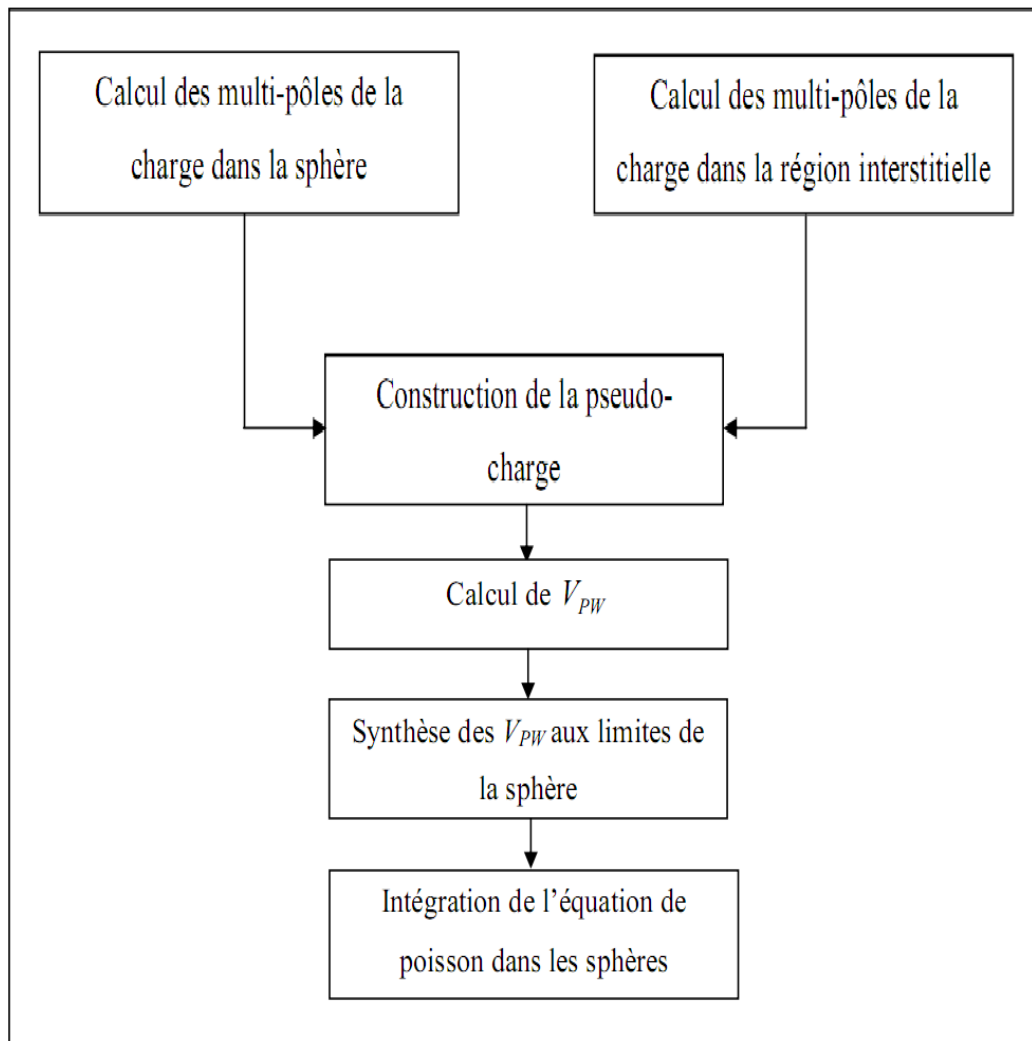


Figure 3.2 : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge.

3.6.2. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La procédure est illustrée par le diagramme de la figure (3.3). La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [10, 11].

Mattheiss [12] a utilisé la formule de Wigner [13] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (3.46)$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

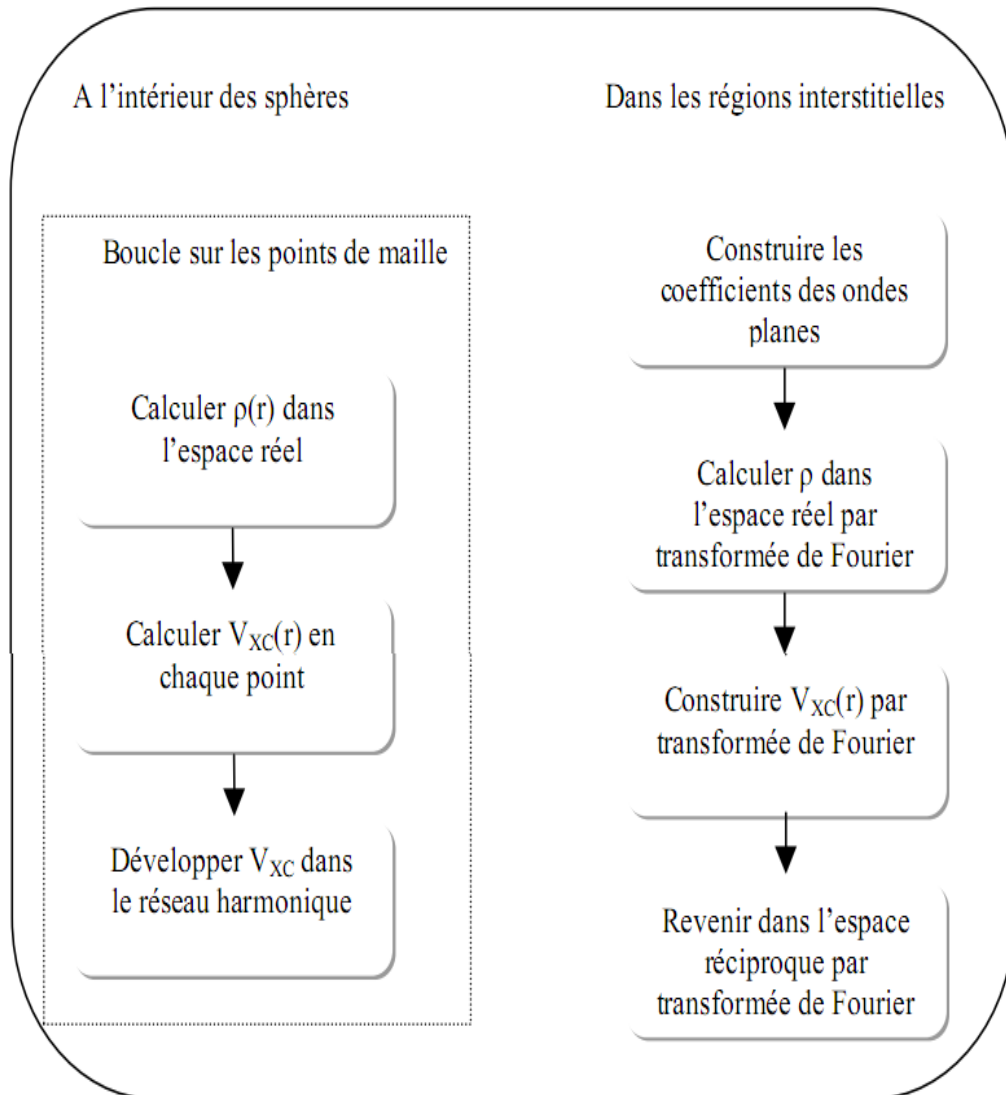


Figure 3.3 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

3.7. Les équations variationnelles :

Dans la méthode LAPW la résolution des équations de Khon-Sham se fait par la méthode variationnelle [14] en utilisant la solution générale:

$$\varphi = \sum_G C_G \phi_G(K_G) \quad (3.47)$$

Les éléments de matrices $S_{GG'}$ et $H_{GG'}$ de l'équation séculaire :

$$H_{GG'} = ES_{GG'} \quad (3.48)$$

Sont donné par :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (3.49)$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G^* | H | \phi_{G'} \rangle \quad (3.50)$$

Ils sont décomposés en composés interstitiels et sphériques, le dernier est en plus décomposé en termes sphériques, énergie cinétique plus la partie $l = 0$ du potentiel, et non sphériques dans le cas de l'Hamiltonien.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r e^{i(G'-G)r} \theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (3.51)$$

Et

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r \theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G') \quad (3.52)$$

T est l'énergie cinétique.

Les $S_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions au chevauchement de la sphère α .

$H_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions à l'Hamiltonien.

$V_{\alpha}^{NS}(G, G')$ sont les contributions pour le potentiel $l \neq 0$.

et $\theta(r)$ est une fonction de pas définie comme étant nulle à l'intérieur de n'importe quelle sphère et égale à l'unité dans l'interstitiel.

3.8. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [1]. 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 auxquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [15,16] et les métaux de transition [17,18]. 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.

3.8.1. La Méthode LAPW+LO :

En 1991, Singh [19] a introduit l'idée des orbitales locales (LO) qui en plus de l'amélioration de la flexibilité variationnelle, permettent le traitement efficace des états de semi-cœur, ils sont locaux dans le sens qu'ils sont complètement confinés dans les sphères MT. Les orbitales locales sont construites par les fonctions radiales de LAPW U et \dot{U} à l'énergie E_1 dans la région de valence et la troisième fonction radiale à E_2 autour de l'énergie des états semi-cœur.

Une orbitale locale (LO) est définie par :

$$\varphi_{lm}^{LO}(r) = \begin{cases} [A_{lm}^{LO}U_1(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO}\dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO}U_1(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ 0 & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.53)$$

Où les coefficients C_{lm}^{LO} sont de la même nature que les coefficients A_{lm}^{LO} et B_{lm}^{LO} définis comme étant les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . Ces trois coefficients sont déterminés de façon à ce que l'orbitale locale soit normalisée et qu'elle ait une valeur et sa dérivée nulles continûment sur la sphère muffin tin. $E_{1,l}$ et $E_{2,l}$ représentent les énergies

correspondant à la bande l et à l'orbitale locale l pour un nombre quantique principal n différent (dans le cas du cuivre, on a 3p et 4p).

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle se rapporte. Ces orbitales locales sont alors ajoutées à la base LAPW. Donc l'addition des orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

3.8.2. La méthode APW+lo :

Le problème avec la méthode APW résultait en la dépendance en énergie de la base utilisée. Cette dépendance peut être écartée dans la méthode LAPW+LO, au prix de l'utilisation d'une base légèrement plus grande. Dans la méthode APW+lo abordée à présent, la base utilisée est indépendante de l'énergie tout en préservant une taille identique à celle de la méthode APW. Dans ce sens, la base APW+lo combine les meilleures caractéristiques de celle des APW et LAPW+LO. Une base APW+lo est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde.

Le premier étant les ondes planes APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{-i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.54)$$

Comme on a pu le constater avec l'utilisation d'énergies fixées, cette base ne permet pas une bonne description des fonctions propres. Elle est donc augmentée par un deuxième type de fonctions. Ces dernières ne sont autres que les orbitales locales (lo), cependant elles diffèrent de celles employées avec la base LAPW (LO). Elles sont définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{lo} U_l(r, E_l) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.55)$$

Les coefficients A_{lm}^{lo} et B_{lm}^{lo} sont déterminés par normalisations, et en considérant que l'orbitale locale ait une valeur zéro à la limite de la sphère muffin-tin (mais sa dérivée est non nulle).

3.9. Concept de la méthode FP-LAPW :

Les méthodes APW et LAPW définis précédemment utilisent des approximations sur le potentiel introduit dans l'hamiltonien sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} V_0 = \text{constant} & r > R_\alpha \\ V_0^{MT}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.56)$$

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [20] 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 elle est développée sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.57)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.58)$$

3.10. Le code Wien2k :

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par Peter Balha et Karlheinz

Schwartz [21] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne(Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie la méthode FP-LAPW est le programme Wien. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [22,23], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [24], les oxydes non ferromagnétiques [25] et même les molécules [26].

Ce programme est composé de plusieurs sous programmes indépendants (figure 3.4), chacun d'eux effectue une étape bien précise des calculs. En commençant par la spécification du système à étudier (composition, structure cristalline,symétrie,etc...),passant par le calcul auto-cohérent(SCF calculations) et procédant aux calculs des caractéristiques électroniques et optiques du système en question (densité de charge, densité d'états ,structure de bande ,etc ...).

La première étape consiste donc à exécuter un nombre de programmes afin de préparer les données nécessaires aux calculs auto-cohérents, à savoir :

NN donne les distances entre les plus proches voisins et qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans le calcul de la structure de bandes, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY produit les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN conçoit la maille k-points dans la zone de Brillouin.

DSTART calcule la densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques trouvées par LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 :génère le potentiel à partir de la densité électronique.

LAPW1 :calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres(résolution des équations Kohn-sham).

LAPW2 :détermine la densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE :calcule les états du cœur et les densités.

MIXER :mélange les densités initiales (input) et finales (output) et vérifie le critère de convergence .

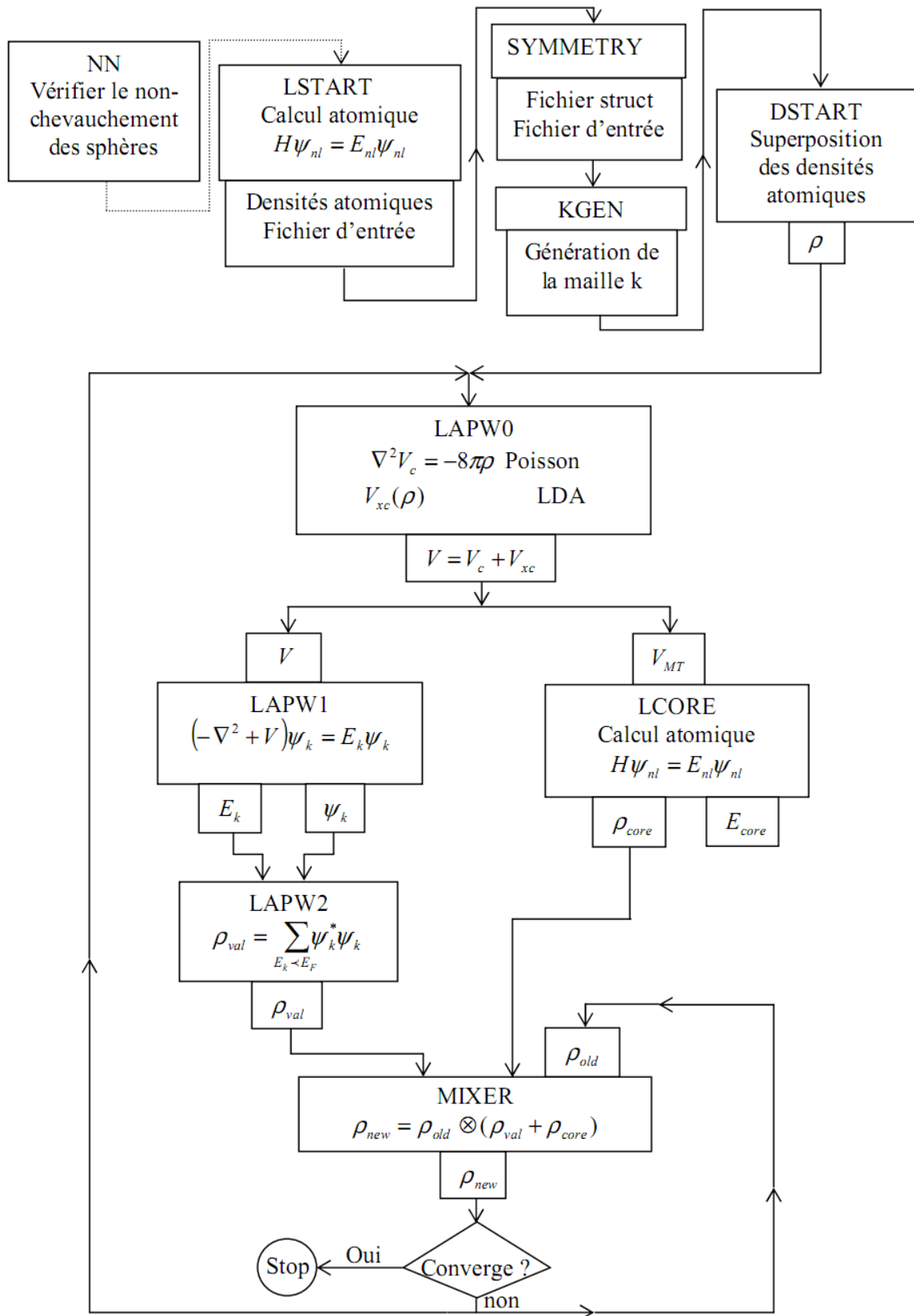


Figure 3.4: Schéma du code WIEN2k.

Références :

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] T. L. Loucks, The Augmented-Plane-Wave Method (Benjamin, New York) (1967).
- [3] Im Tsidilkovski, Band structure of semi-conductors, 19, 35 (1982).
- [4] J. C. Slater, The Self-Consistent Field for S. Molecules and Solids (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [5] D.D.Koelling et G.O.Arbman ,J.Phys .F5,2041 (1975).
- [6] P. Novak, "Calculation of spin-orbit coupling". Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Czech Republic.
- [7] D.D. Koelling and B. Harmon, J. Phys. C 10, 3107 (1977).
- [8] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [9] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [10] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [11] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [12] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [13] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934).
- [14] J.C. Slater. Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [15] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451, (1991) .
- [16] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42,8858, (1990) .
- [17] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43,1441, (1991).
- [18] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849, (1992).
- [19] D.Singh ,Phys . Rev.B 43,6388(1991).

- [20] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [22] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [23] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [24] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [25] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [26] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).



Chapitre 4

Résultats et interprétations



4.1. Détails de structure :

Les composées intermétallique RMn_2Si_2 ($\text{R} = \text{Nd}$, et Ce) cristallisent dans la structure tétragonale centré avec le groupe d'espace $I4 / mmm$ similaire à la structure de type ThCr_2Si_2 . Les éléments R et Mn occupent respectivement les sites $2(a)(0,0,0)$ et $4(d)(0,1/2,1/4; 1/2,0,1/4)$, tandis que le métalloïde Si occupe la position spéciale $4(e)(0,0,z; 0,0,-z)$ forme un tétraèdre autour du métal de transition avec des distances Mn-Si très courtes, de type covalent tandis que les atomes R et Mn forment des réseaux carrés avec des distances R-R et Mn-Mn voisines de 4 et 2,9 Å respectivement, de type métallique.

Il est intéressant de noter que les composés CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 ont une caractéristique cristallographique importante est que cette structure se compose des couches de terres rares, d'éléments de transition, et de silicium perpendiculairement à l'axe tétragonal c et disposé dans l'ordre :



Les couches d'atomes Si et Mn forment une structure en sandwich avec un atome de terre rare situé entre les sandwichs voisins. Chaque atome de R est entouré de huit atomes Si et huit atomes Mn , qui sont situées dans les coins d'un cube voir la figure (4.1)

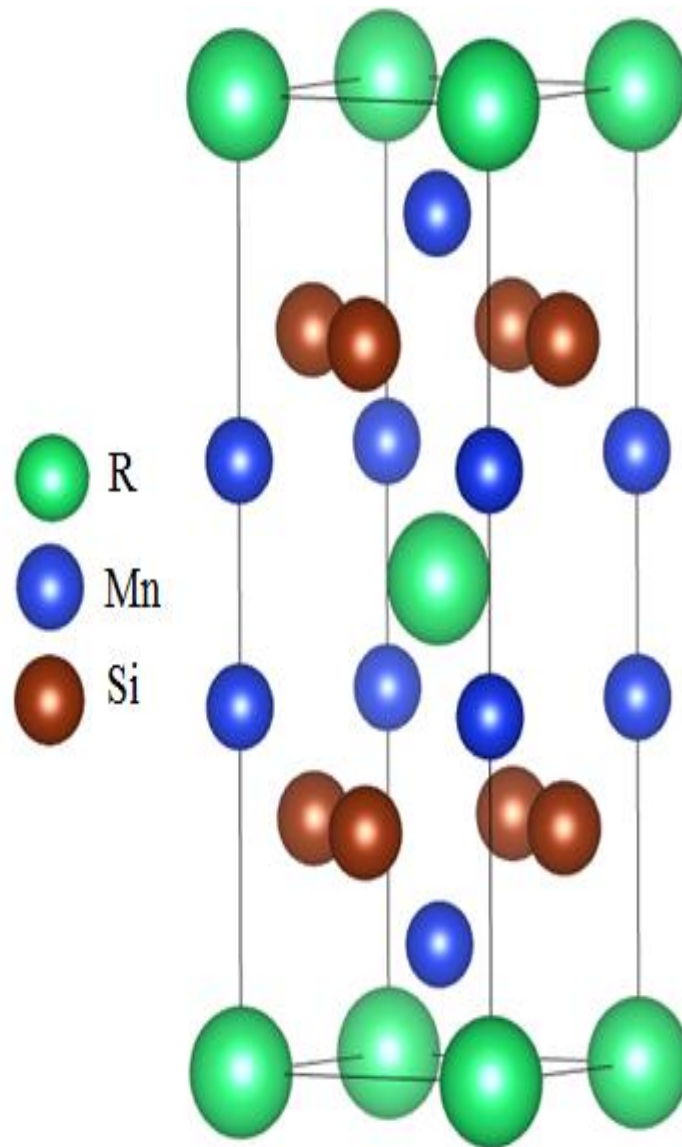


Figure 4.1: Structures cristallines de RMn_2Si_2 .

4.2. Détails de calcul :

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés en utilisant le code Wien2k [1], qui est une implémentation de la méthode FP-(L) APW+lo dans le cadre de la DFT [2]. Le potentiel d'échange et de corrélation est calculé par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) paramétrisées par Perdew et Wang [3]. Suivant la méthode (FP-(L) APW+lo), la cellule unitaire est partitionnée en deux régions : (i) les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} , (ii) la région interstielle (la région qui reste). Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés différemment dans ces deux régions. A l'intérieur des sphères, ils sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à un moment angulaire $l_{max}=10$, et en série de fourrier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure. $R_{MT} K_{max}= 9$, celui-ci détermine la taille de la base utilisée dans cette région où R_{MT} est le plus petit rayon muffin tin et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est $G_{max} = 12(\text{a.u})^{-1}$. La valeur de R_{MT} des atomes que nous avons utilisée pour Mn et Si est 2(u.a) et 2.5 (u.a) pour Ce et Nd . On considère que les calculs auto-cohérents (self-consistent) ont convergé lorsque l'énergie totale est stable à 10^{-4} (Ry).

Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin, sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin à été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack. L'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement dans le voisinage d'un point k , de sorte qu'il est possible de condenser l'information

sur toute une région de la ZB en un point unique. On a utilisé une maille de $11 \times 11 \times 11$ points-k dans la première zone de Brillouin.

La configuration électronique de chaque élément est:

Ce: [Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$

Nd: [Xe] $6s^2 4f^4$

Mn: [Ar] $4s^2 3d^5$

Si: [Ne] $3s^2 3p^2$

4.3. Propriétés structurales :

La détermination des propriétés structurales d'un matériau à étudier est le premier pas important pour accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, thermiques, ...), car ces propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé. Elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité B et sa dérivée B' , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température $T=0K$) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [4,5] donnée par

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (4.1)$$

Où E_0 , V_0 , B_0 et B'_0 sont respectivement : l'énergie totale de l'état fondamental, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Le module de compressibilité qui mesure la rigidité du cristal, est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation:

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

Les figures (4.2) et (4.3) représentent les énergies totales obtenues par rapport au volume en effectuant des calculs sans et avec polarisation de spin pour les deux composés $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$ respectivement.

Nous avons constaté que la phase ferromagnétique est la phase la plus stable pour les deux composés dans des conditions ambiantes, vu que l'énergie correspondante est la plus basse.

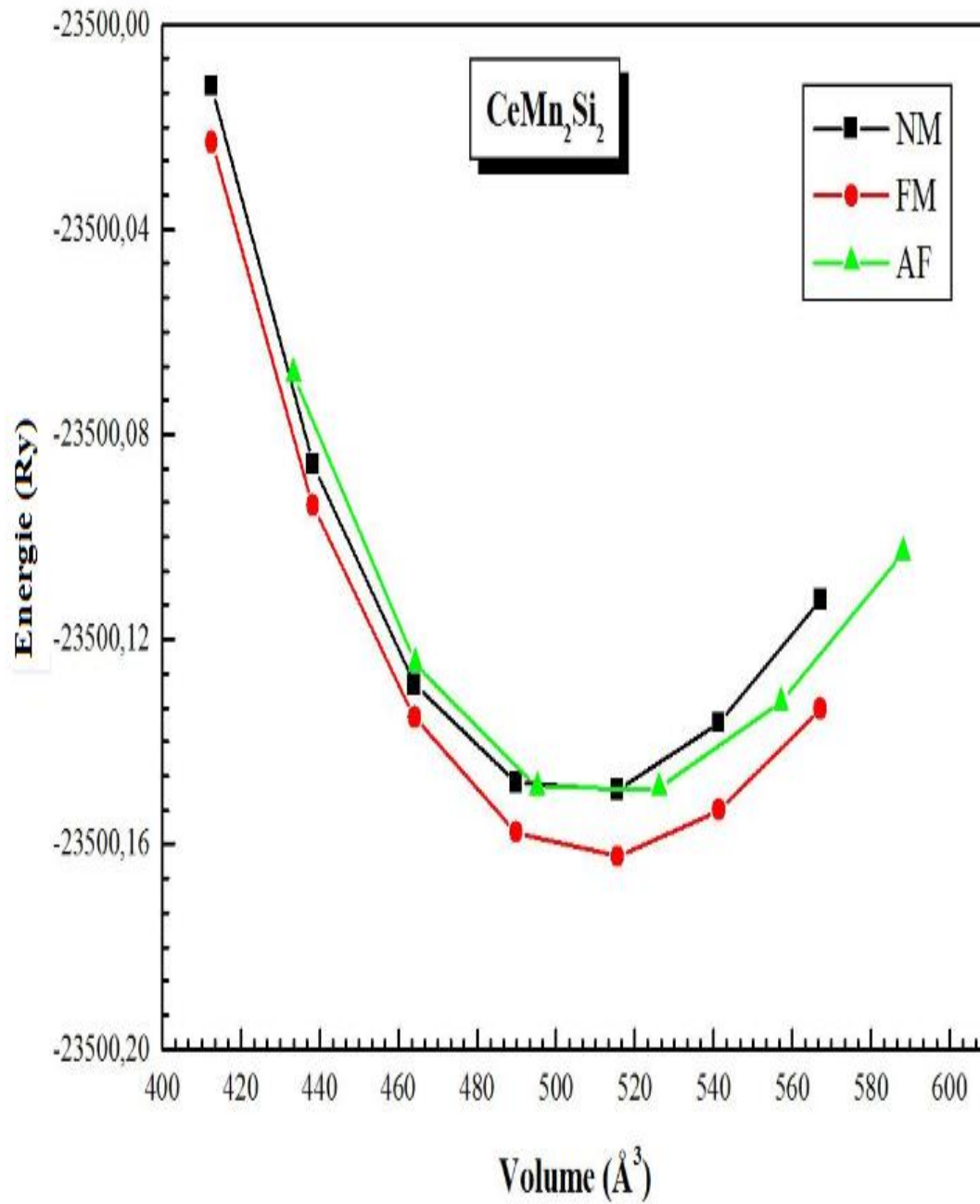


Figure 4.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de CeMn₂Si₂.

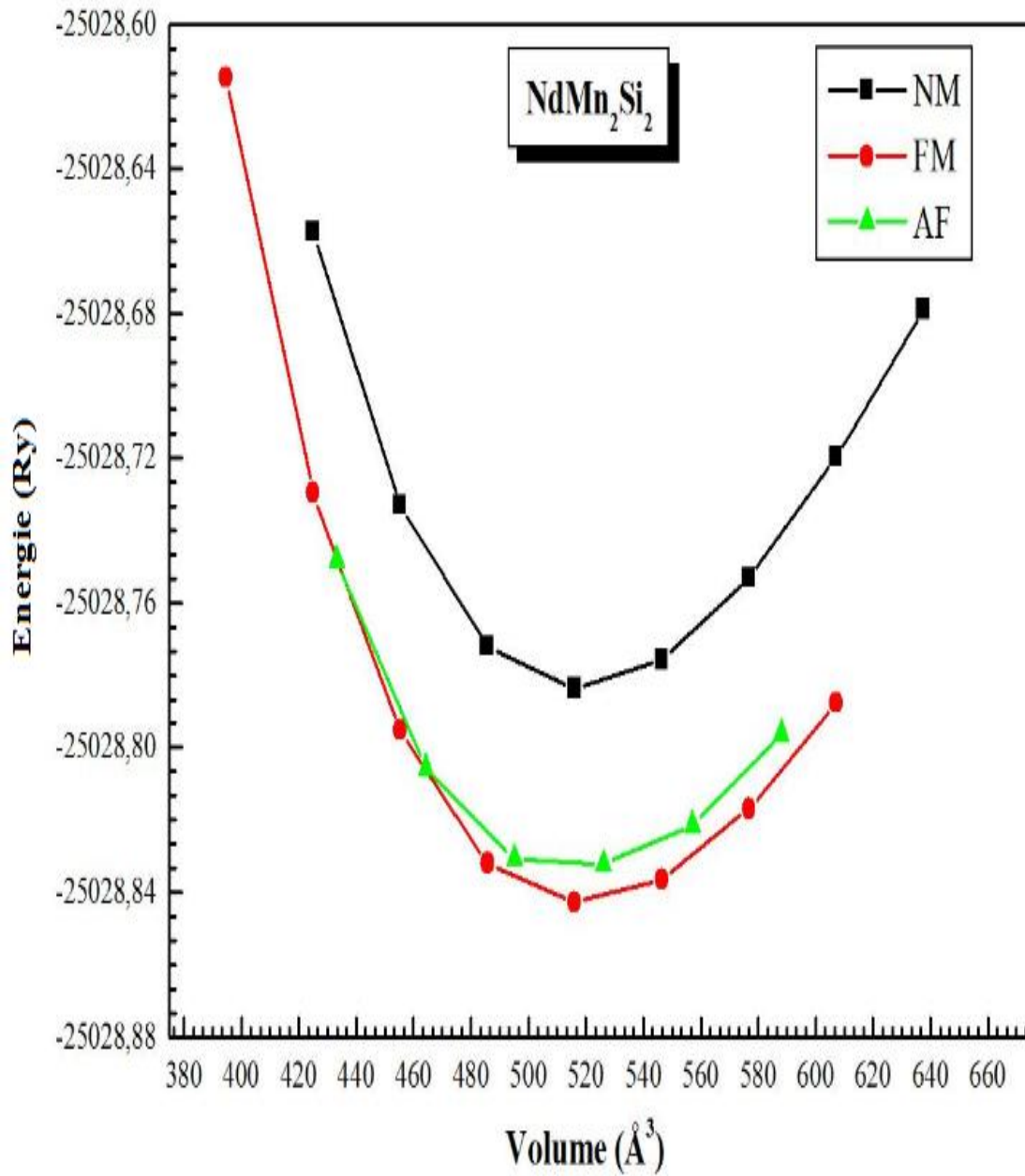


Figure 4.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de NdMn₂Si₂.

L'ensemble des résultats des paramètres structuraux de l'état fondamental des composés $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$ est rassemblé dans le tableau (4.1).

Tableau 4.1 : La constante du réseau a , le paramètre interne z , le module de compression B et sa dérivé B' pour $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$ dans les deux approximations LDA et LSDA comparés à d'autres données expérimentales.

		a	c	z	B	B'
CeMn₂Si₂	NM	3.92	9.71	0.3705	174.26	3.84
	FM	3.87	10.08	0.3755	158.24	3.3
	AF	3.835	10.28	0.382	154.75	4.25
	EXP	4.054 ^{'a'}	10.61 ^{'a'}	0.372 ^{'a'}	/	
NdMn₂Si₂	NM	3.96	9.79	0.3525	157.24	4.26
	FM	3.86	10.33	0.364	139.96	3.59
	AF	3.85	10.3	0.388	137.42	4.84
	EXP	4.013 ^{'a'}	10.554 ^{'a'}	0.376 ^{'a'}	/	

^a :Ref. [6].

Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux. Il montre que nos résultats des paramètres de maille d'équilibre sont en bon accord avec les mesures expérimentales disponibles. En outre, nous attribuons que la valeur du module de compressibilité pour $CeMn_2Si_2$ est beaucoup plus élevée que $NdMn_2Si_2$; on constate que ce dernier est plus compressible que $CeMn_2Si_2$, ainsi nous remarquons l'existence d'une importante variation du module de compressibilité lors du changement des configurations magnétiques, les deux composés présentent une grande dureté dans la phase non magnétique comparée à ceux magnétiques.

Nous étudions les propriétés magnétiques en calculant les valeurs des moments magnétiques qui illustrent le caractère ferromagnétique pour les deux composés et ceux qui figurent dans le tableau (4.2) avec les données expérimentales.

Tableau 4.2 : Les valeurs des moments magnétiques pour CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 .

		ENERGIE	M TOTAL	M « R »	M « Mn »	M « Si »
CeMn_2Si_2	FM	-23500.15141	3.36	0.15	1.51	/
	AF	-23500.16246	/	/	1.45	/
EXP		/		/	2.3 ^a	
NdMn_2Si_2	FM	-25028.84279	6.69	3.13	1.58	/
	AF	-25028.83436	6.49	3.02	1.29	/
EXP		/	/	/	2.57 ^a	/

a :Ref. [7].

Le moment magnétique total du NdMn_2Si_2 est plus grand que le moment magnétique total du CeMn_2Si_2 . Pour le composé CeMn_2Si_2 le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de Mn alors que l'atome Ce possède des moments magnétiques négligeables tandis que le moment magnétique de composé NdMn_2Si_2 est localisé au niveau des deux atomes magnétiques Nd et Mn.

Nous avons mentionné dans la partie d'introduction que les propriétés physiques des composés RMn_2X_2 sont très sensibles aux distances interatomiques et le chevauchement entre les ions voisins. Afin d'illustrer cette déclaration, nous avons tracé l'énergie totale en fonction de la distance Mn-Mn pour les différentes configurations magnétiques des deux composés étudiés (voir figure (4.4) et (4.5)).

D'après ces figures, on voit clairement qu'il y a une forte dépendance entre la distance Mn-Mn et le couplage magnétique entre eux. D'autre part, nous signalons que le passage de l'état antiferromagnétique à l'état ferromagnétique est due à la diminution de la valeur $d_{\text{Mn-Mn}}$.

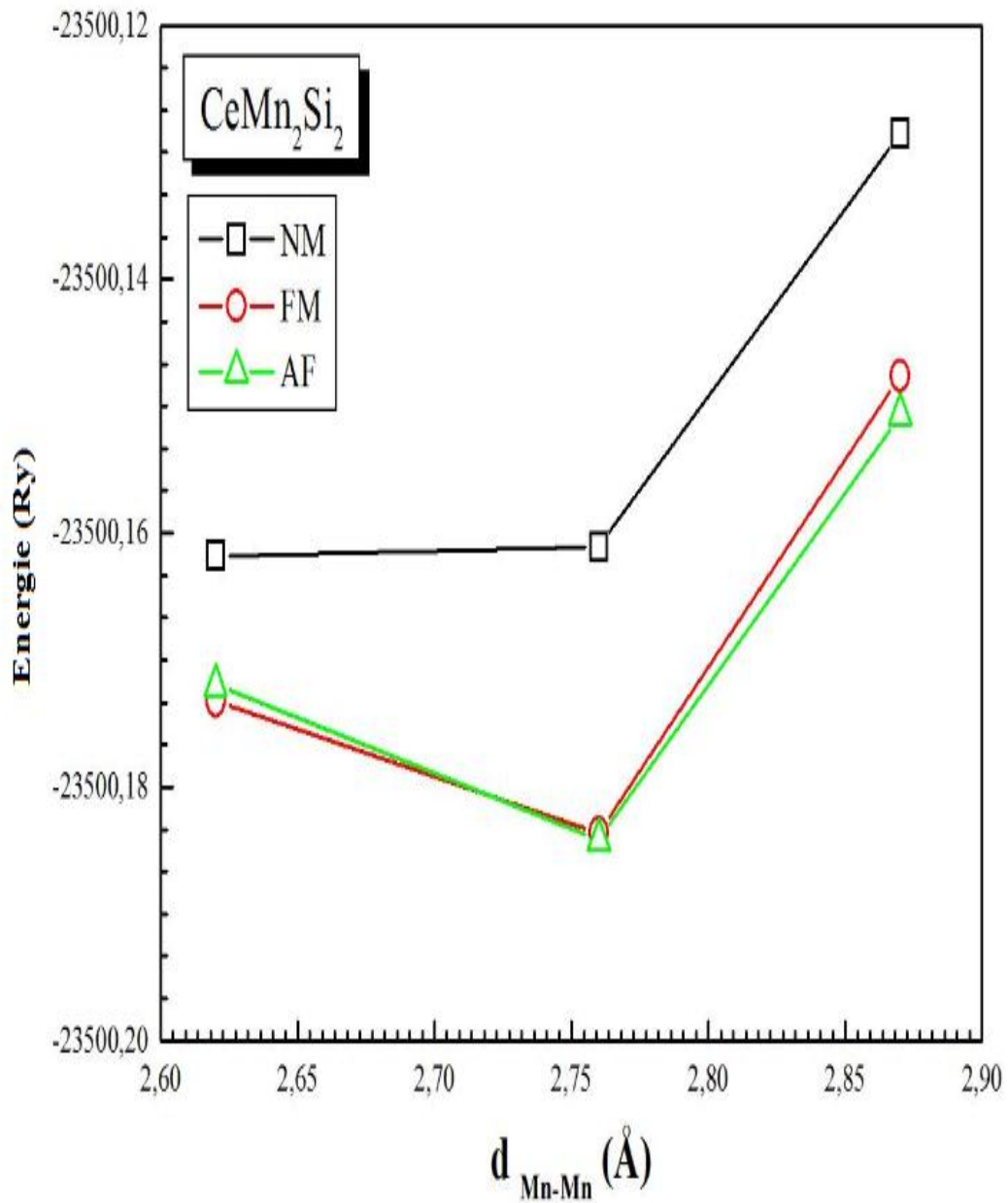


Figure 4.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du $d_{\text{Mn-Mn}}$ de CeMn₂Si₂.

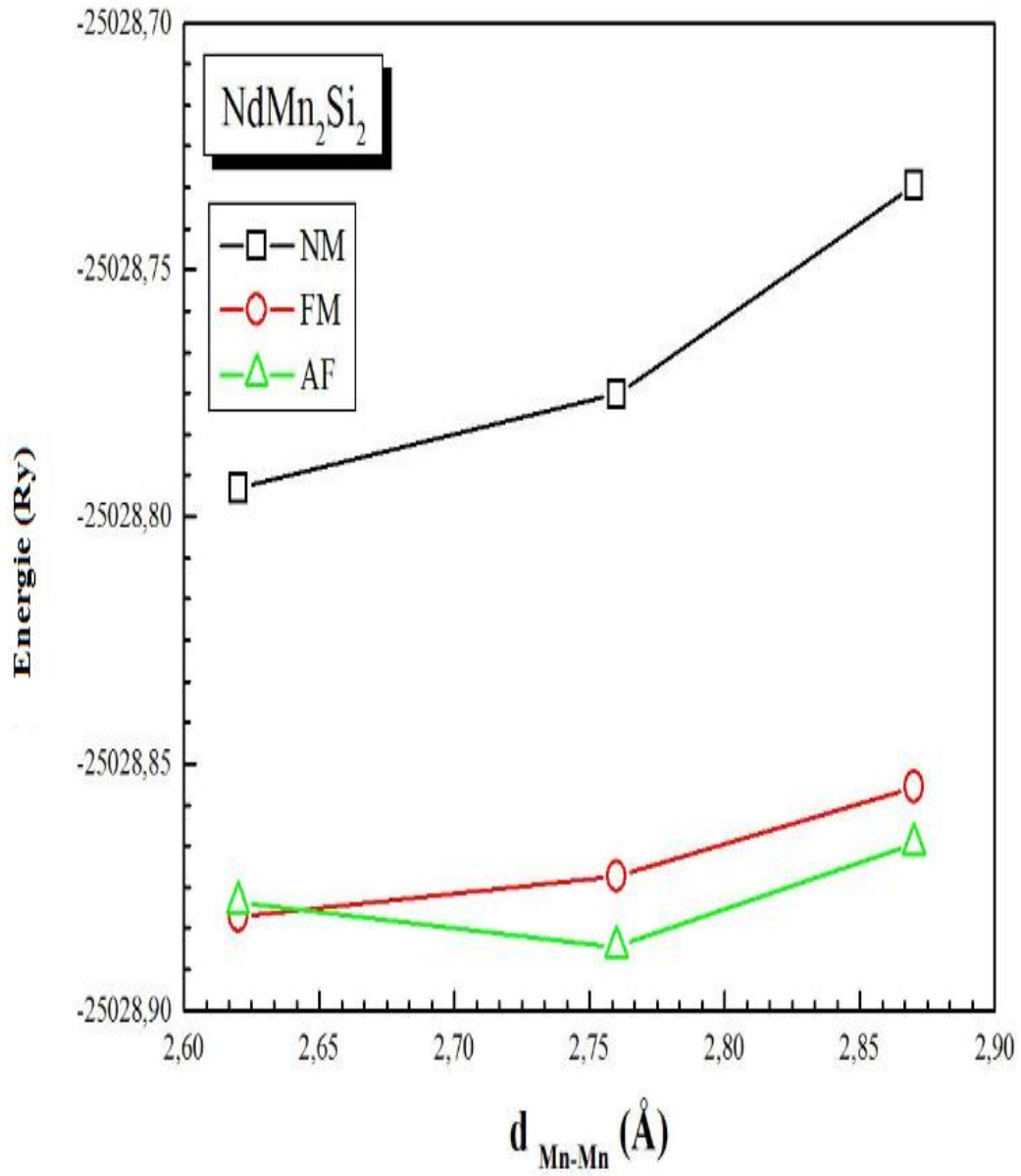


Figure 4.5 : Variation de l'énergie totale en fonction du $d_{\text{Mn-Mn}}$ de NdMn_2Si_2 .

4.4. Densité d'états électroniques :

La densité d'état (DOS) permet d'avoir accès aux propriétés électroniques et de transport d'un matériau. La densité d'état comptabilise le nombre des états électroniques liants et anti-liants ayant une énergie donnée. Elle nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

Les densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) de nos composés (CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2) sont calculées sur une fenêtre d'énergies $[-12 - 6]$ (eV) par la LSDA et représentées dans les figures (4.6) et (4.7).

Le tracé des TDOS et PDOS, permet en premier lieu de constater que le profil de DOS est presque similaire à la fois pour l'état ferromagnétique et antiferromagnétique avec une contribution substantielle des atomes Nd (Ce) autour du niveau de Fermi et d'autre part la présence d'une densité très élevée d'états au niveau de Fermi (selon le critère de Stones) présentant une forte indication de l'existence d'un caractère magnétique dans ces composés.

En plus on remarque que la densité d'états des deux composés est non nulle au niveau de Fermi ce qui confirme leur métallicité ainsi dans les deux configurations magnétiques la densité d'état présente une antisymétrie entre les spins up et les spins down, attestant ainsi de l'existence d'un moment total permanent.

A partir des calculs des densités d'état partielles, les figures obtenues montrent que pour nos composés les états liantes entre (-10 et -7) eV proviennent des orbitales s de Si. Les densités d'état de (-6eV jusqu'au niveau de Fermi) sont dominées par des orbitales d de l'atome Mn avec un faible apport de silicium, tandis que les états anti-liantes situés entre (le niveau de Fermi et 3eV) sont dues aux orbitales d de l'atome de Mn et f du métal de terre rare.

Cependant, les états les plus élevés anti-liantes entre (3 et 6) eV montrent une petite densité formée par une hybridation des trois éléments constitutifs avec une contribution principale provenant de l'orbitale d du Nd pour le composé NdMn_2Si_2 .

Enfin, on note qu'au niveau de Fermi il y a hybridation entre les orbitales d de l'atome Mn et f de Ce /Nd, ce qui permet de dire que le Mn et les métaux de terre rare correspondent à la conduction électronique dans ces composés .Ainsi, on remarque qu'au niveau de Fermi on est face à une large densité d'état qui pourrait être responsable d'une grande conductivité électrique.

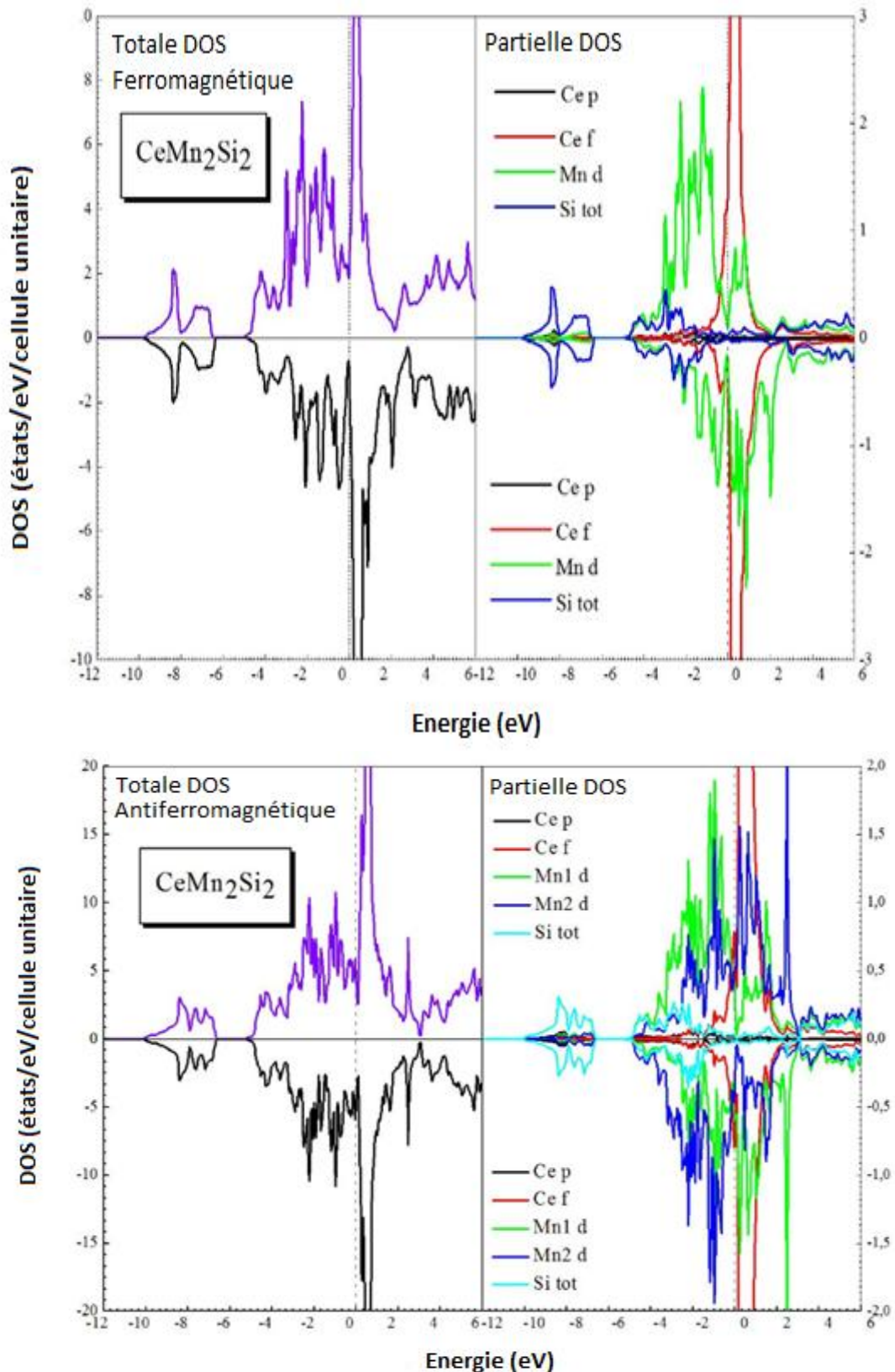


Figure 4.6: Densité d'états totale et partielle du CeMn_2Si_2 calculée par la LSDA.

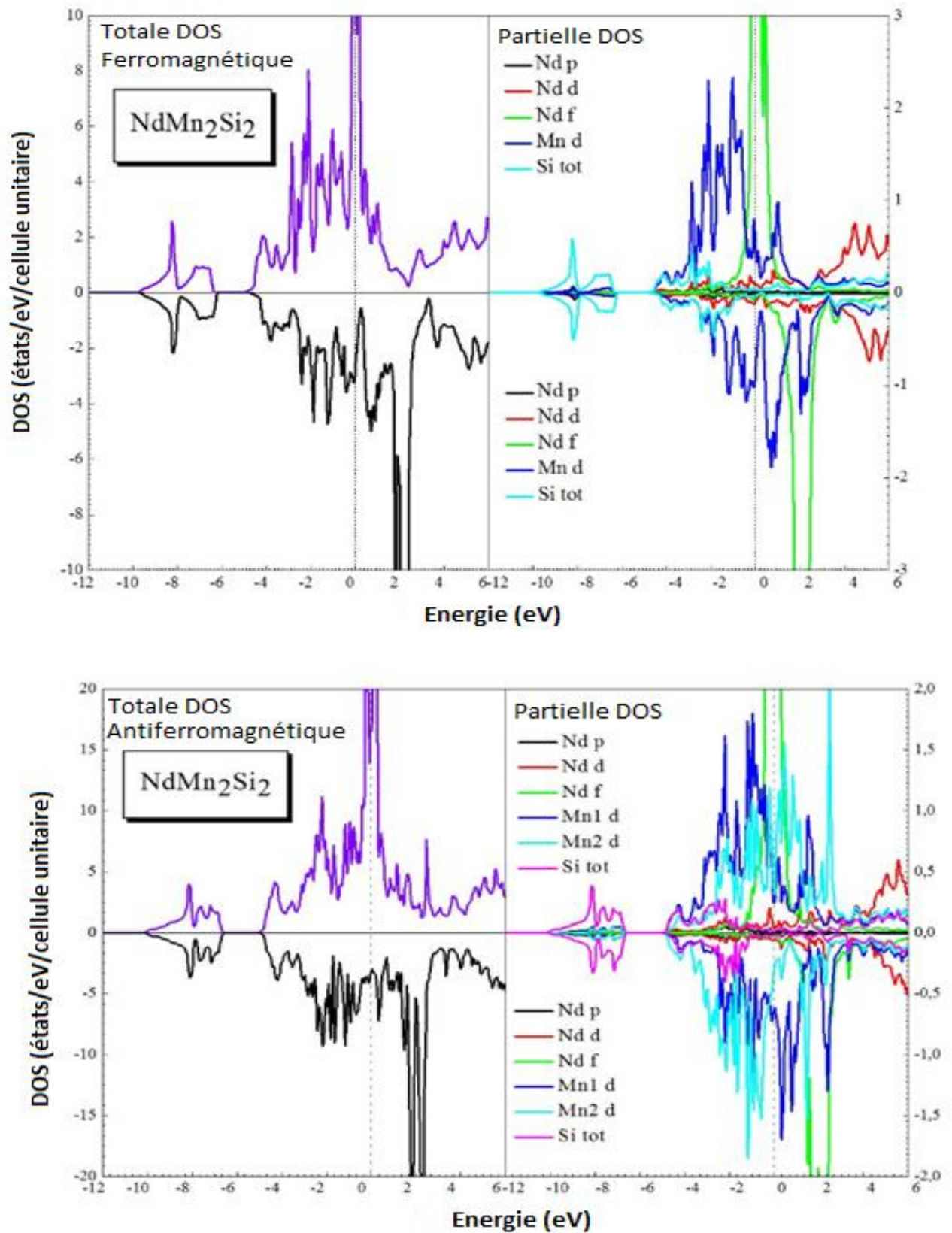


Figure 4.7: Densité d'états totale et partielle du NdMn_2Si_2 calculée par la LSDA.

4.5. Les propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques décrivent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est également importante pour le domaine de l'ingénierie [8]. La connaissance des propriétés élastiques des matériaux a une importance capitale sur le plan de recherche fondamentale, notamment pour la compréhension des mécanismes des liaisons entre les atomes. Toutefois, pour la bonne compréhension des propriétés élastiques et mécaniques, les calculs des constantes élastiques sont essentiels, car ces derniers établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux.

4.5.1. Les constantes élastiques :

Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les matériaux à structure cristalline tétragonale possèdent six constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Pour obtenir ces constantes élastiques de ces composés, nous avons utilisé le calcul numérique du premier principe en calculant les composés de la tenseur des contraintes δ pour les petites taches, en utilisant le procédé mis au point récemment par Reshak et Morteza et intégré dans le code WIEN2k. Cette technique est décrite en détail dans la référence [9].

Théoriquement, les constantes élastiques sont définies au moyen d'un développement de Taylor de l'énergie totale $E(V, \delta)$ pour le système, par rapport à une petite contrainte (δ) au réseau. Si l'on considère les vecteurs du réseau de Bravais de la structure cristalline tétragonale comme une forme de matrice (R), la distorsion du réseau (R') est exprimée en multipliant R avec la matrice de distorsion à savoir ($R'=R*D$), qui s'écrit de la manière suivante :

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_{xx} & \delta_{xy}/2 & \delta_{xz}/2 \\ \delta_{yx}/2 & 1 + \delta_{yy} & \delta_{yz}/2 \\ \delta_{zx}/2 & \delta_{zy}/2 & 1 + \delta_{zz}/2 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Avec la symétrie $\delta_{yx} = \delta_{xy}$ et en notation de Voigt .Il est souvent commode de changer la notation de Voigt afin de réduire le nombre d'indices. La notation de Voigt remplace $xx \rightarrow 1$, $yy \rightarrow 2$, $zz \rightarrow 3$, zy (et yz) $\rightarrow 4$, xz (et zx) $\rightarrow 5$, xy (et yx) $\rightarrow 6$.

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \delta_6/2 & \delta_5/2 \\ \delta_6/2 & 1 + \delta_2 & \delta_4/2 \\ \delta_5/2 & \delta_4/2 & 1 + \delta_3/2 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Nous exprimons l'énergie du système tendue au moyen d'un développement de Taylor dans les paramètres de distorsion,

$$E(V,\delta)=E(V_0, 0) + V_0(\sum_{i=1}^6 \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + O(\delta^3)) \quad (4.5)$$

Les termes linéaires disparaissent si la contrainte ne provoque pas de changements dans le volume du cristal. Sinon, τ_i sont liés à la contrainte sur le cristal et C_{ij} sont des constantes élastiques, $E(V_0, 0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et V_0 est le volume de la maille élémentaire non déformée que nous utilisons pour évaluer les constantes élastiques.

Il existe six constantes élastiques indépendantes pour une symétrie tétragonale. De ce fait, nous avons besoin de six contraintes différentes pour les déterminer. Les six contraintes utilisées dans le Package Tetra-élastique sont décrites ci-dessous. Les trois premiers sont écrits comme des distorsions :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Et

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Ces trois distorsions changent le paramètre de maille dans les directions a et c. La symétrie de la maille tendue reste donc tétragonale, mais le volume des mailles distorsion se modifie en utilisant D_1, D_2 et D_3 , l'énergie de ces distorsions peut être obtenue comme suit :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 ((C_{11} + C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)) \quad (4.9)$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 (C_{zz} \delta^2 + O(\delta^3)) \quad (4.10)$$

$$\text{Avec } C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (4.11)$$

Et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(\frac{C_{33}}{2} \delta^2 + O(\delta^3) \right) \quad (4.12)$$

Le deuxième type de trois distorsions sont la distorsion orthorhombique (D_4 et D_6) et monoclinique (D_5) à volume conservé donné par l'expression suivant :

$$D_4 = \begin{pmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & \delta \\ \delta & \delta & 1 + \delta^2 \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

$$\text{Et } D_6 = \begin{pmatrix} (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} & \delta & 0 \\ \delta & (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Et l'énergie de ces distorsions peut être obtenue comme suit :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0((C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)) \quad (4.16)$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(4(C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)) \quad (4.17)$$

Et

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2(C_{66})\delta^2 + O(\delta^4)) \quad (4.18)$$

4.5.2. La stabilité mécanique :

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [10, 11], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs.

La stabilité mécanique d'un système tétragonal nécessite que les six constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} obéissent aux conditions de Born suivantes :

$$C_{11} > |C_{12}|; (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2; C_{44} > 0; C_{66} > 0. \quad (4.19)$$

Les valeurs trouvées pour les C_{ij} des $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$ obéissent à ces conditions, indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure tétragonal pour les deux composés.

4.5.3. Les propriétés mécaniques :

La connaissance des constantes élastiques C_{ij} nous permet de calculer d'autres grandeurs mécaniques (élastiques) telles que la compressibilité B , les modules d'Young et de cisaillement (Y et G), ainsi que le coefficient de Poisson(σ) qui

sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau. Les méthodes les plus souvent utilisées pour calculer ces modules à partir des C_{ij} sont la méthode de Voigt [12], méthode de Reuss [13] et méthode de Hill [14-16].

- ❖ Méthode de Voigt ; dans cette méthode la déformation est uniforme le module de compressibilité et le module de cisaillement sont définie par :

$$B_V = \frac{1}{9} \{ 2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} \} \quad (4.20)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (C_{33} - 2C_{13} + 2C_{11} - C_{12} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (4.21)$$

- ❖ Méthode de Reuss ; dans cette méthode c'est la contrainte qui est distribuée uniformément dans le cristal le module de compressibilité et le module de cisaillement sont définie par :

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (4.22)$$

$$G_R = 15 \left(\frac{18B_V}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)^{-1} \quad (4.23)$$

- ❖ Méthode de Hill ; Hill prend la moyenne des deux methods précédentes:

$$B_{VRH} = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (4.24)$$

$$G_{VRH} = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (4.25)$$

Le module de Yong et le coefficient de poisson sont définie dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill par :

$$Y = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})} \quad (4.26)$$

$$\sigma = \frac{3B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})} \quad (4.27)$$

Où les indices V, R et H se réfèrent respectivement à Voigt, Reuss et Hill.

Nos résultats concernant les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}), la compressibilité (B_{VRH}), le module de cisaillement (G_{VRH}), le module de Yong (Y) et le coefficient de poisson (σ) des composés $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$ en utilisant l'approximation LSDA sont donnés dans le tableau (4.3).

Tableau 4.3 : Les constants élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} (en GPa)), le module de compressibilité (B_{VRH} (en GPa)), le module de cisaillement (G_{VRH} (en GPa)), le module de Young (Y (en GPa) et le coefficient de poisson (σ) pour $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$.

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
CeMn₂Si₂	277.39	101.94	109.11	178.86	128.89
NdMn₂Si₂	326.06	114.38	104.03	122.65	124.17
	C_{66}	B_{VRH}	G_{VRH}	Y	σ
CeMn₂Si₂	97.56	149.42	92.32	229.66	0.243
NdMn₂Si₂	84.99	138.91	85.97	213.51	0.243

D'après les résultats du tableau (4.3), nous pouvons noter que ces constantes calculées pour ses composés n'ont pas fait objet de mesures expérimentales préalables, à notre connaissance. Nos résultats montrent que la valeur de la constante C_{11} est plus grande que les autres constantes. Donc, on peut dire que la résistance de changement de longueur est la plus importante dans les deux composés.

Le module de compressibilité B donne la résistance à la fracture tandis que le module de cisaillement G représente la résistance à la déformation plastique, de sorte que le rapport B/G proposé par Pugh peut être considéré comme un critère de comportement à l'usage [17]. Un rapport supérieur à 1,75 est associé à la ductilité, tandis qu'une valeur inférieure à 1,75 indique la fragilité du composé.

Les valeurs calculées de deux composées $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$ présentent un rapport inférieur à 1,75 ceci explique leur fragilité.

Le module de Young est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, et est utilisé pour fournir une mesure de la rigidité de la matière solide, c'est à dire la plus grande valeur de E , est la plus rigide du matériau. A cet effet nos calculs indiquent que $CeMn_2Si_2$ est plus rigide que $NdMn_2Si_2$.

Le coefficient de Poisson peut également être utilisé pour distinguer la fragilité et la ductilité en métal et intermétalliques des matériaux, selon Frantsevich et al. [18]. Les métaux ayant un coefficient de Poisson d'environ $1/3$ sont ductile, alors que les métaux ayant un coefficient de Poisson moins de $1/3$ sont déduites comme étant fragile. Sur la base du coefficient de Poisson représenté sur le tableau (4.3), il est également constaté que les deux composés $CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$ présentent la nature fragile. Ces résultats sont en accord avec les résultats estimés par le rapport B/G .

4.6. Les propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques microscopiques sont étroitement liées à la dynamique microscopique des atomes et sont également directement liés au quanta de vibrations du réseau appelés phonons. Les phonons contribuent directement à un certain nombre de phénomènes tels que la dilatation thermique, la dépendance de la température des propriétés mécaniques, des transitions de phase et des diagrammes de phase. La chaleur spécifique d'un matériau est une des propriétés thermodynamiques les plus importants indiquant sa rétention de la chaleur ou de la capacité de la perte. Ainsi la température de Debye est un paramètre fondamental important étroitement lié à beaucoup de propriétés physiques telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. Elle est employée pour distinguer les limites haute et basse température pour un solide. Elle peut être calculée à partir de la chaleur spécifique ou encore à partir des propriétés élastiques.

4.6.1. Modèle quasi harmonique de Debye :

La détermination des propriétés thermodynamiques d'un matériau est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique (μ) qui sont des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'équation d'état d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et stabilité de phases.

Pour déterminer ces propriétés on se base sur le modèle quasi-harmonique de Debye implanté dans le code de Gibbs qui permet :

1) Le calcul de la température de Debye $\theta_D(V)$ à partir des deux étapes suivantes :

La première étape l'approximation isotopique permet la détermination de la température de Debye comme suit :

$$\theta_D = \hbar(6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{K_B^2 M}} \quad (4.28)$$

Où V , M , n , B_S , $f(\sigma)$ et k_B représentent respectivement le volume, la masse molaire, le nombre d'atome par une formule unité, le module de compression adiabatique, une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson du solide isotrope et enfin, la constante de Boltzmann. La seconde étape est de considérer le module de compression adiabatique B_S égal au module de compression isothermique B_T ce qui nous donne l'équation suivante :

$$B_S \approx B_T = V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (4.29)$$

E représente l'énergie totale du cristal calculée pour un volume V donné, à la température $T = 0$ K.

2) L'obtention de la fonction de non équilibre de Gibbs $G^*(V ; T, P)$ suivante :

$$G^*(V ; T, P) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(T, \Theta(V)) \quad (4.30)$$

A_{vib} Représente l'énergie vibrationnelle libre d'Helmholtz donnée par le modèle de Debye comme suit :

$$A_{\text{vib}}(\Theta ; T) = nKT \left[\frac{9\Theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\Theta/T} \right) - D(\Theta/T) \right] \quad (4.31)$$

Où $D(\Theta/T)$ représente l'intégrale de debye définie comme suit :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad , \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_b T} \quad (4.32)$$

3) La minimisation de la fonction de Gibbs $G^*(V;P, T)$ par rapport au volume V

$$\left(\frac{\partial G^*(V;P,T)}{\partial V} \right)_{P,T} = 0 \quad (4.33)$$

Pour l'obtention de l'équation d'état thermique (EOS : Equation Of State) $V(p,T)$ et le potentiel chimique de la phase correspondante. La capacité calorifique C_V , l'entropie S et le coefficient de dilatation thermique A sont exprimés comme suit [19] :

$$C_V = 3nK \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (4.34)$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \right] \quad (4.35)$$

$$A = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (4.36)$$

γ : est le paramètre de Gróneisen, qui est défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (4.37)$$

4.6.2. Détails de calcul :

Les propriétés thermodynamiques de nos composés CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 ont été déterminées en utilisant le modèle quasi harmonique de Debye dans lequel la température de Debye $\theta_D(V)$ (fréquence du phonon) ne dépend que du volume du cristal. Cette méthode est implémentée dans le code Gibbs ; un ensemble de programmes élaboré par Blanco et al. [20]. Elle nécessite uniquement un

ensemble de points de l'énergie totale en fonction du volume $\{E(V), V\}$ autour de la géométrie d'équilibre. L'ensemble des valeurs $\{E(V), V\}$ est obtenu dans notre cas à partir de la méthode des ondes planes linéairement augmentées. Par conséquent, les effets thermiques sont inclus dans l'équation d'état thermique $V(p, T)$ du solide à partir de laquelle les différentes propriétés thermodynamiques sont calculées. Les résultats calculés pour les propriétés thermiques à température ambiante pour les deux composés intermétalliques ($CeMn_2Si_2$ et $NdMn_2Si_2$) sont répertoriés dans le tableau (4.4).

Tableau 4.4 : Propriétés thermiques prédites des différents composés à 300 K : coefficient de dilatation thermique (A en $10^{-5}K^{-1}$), chaleur spécifique (C_v et C_p en J/mol K), les modules de compressibilités isotherme et adiabatique (B et B_s en GPa) ; la température de Debye (θ_D en K).

	A	C_p	C_v	B	B_s	Θ_D
CeMn₂Si₂	2.77	114.12	112.51	151.15	153.31	435.44
NdMn₂Si₂	3.40	115.93	113.72	135.82	138.45	411.64

A partir du tableau (4.4), nous avons remarqué que la valeur du coefficient de dilatation thermique pour $CeMn_2Si_2$ est inférieure à celle de la $NdMn_2Si_2$, qui est cohérente avec le fait que $CeMn_2Si_2$ est le matériau le plus résistant au changement du volume, c'est un peu plus compact que $NdMn_2Si_2$ possède un module de compressibilité élevé et amenant à une plus grande température de Debye. En conséquence, le composé $CeMn_2Si_2$ possède une bonne conductivité thermique suivant la règle générale, si θ_D sera plus élevé, la conductivité thermique associé des matériaux et la température de fusion sera également plus élevé. D'autre part, l'évolution de la capacité calorifique à un volume constant C_v avec la température pour les deux composés est illustrée sur la figure (4.8).

A basses températures, la chaleur spécifique augmente rapidement avec T ; C_V est proportionnelle à T^3 [21] selon la relation simplifiée de Debye :

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = aT^3 \quad (4.38)$$

avec $N = n.N_A$, où n est nombre d'atomes dans la formule chimique, N_A est le nombre d'Avogadro, k_B est la constante de Boltzmann. Puis C_V augmentent lentement aux températures élevées. À haute température, la capacité calorifique C_V est assez proche de la limite classique de Dulong et Petit où $C_V = 3nN_A K_B = 120$ (J/mol.K).

La variation de l'expansion relative de volume en fonction de la température est schématisée sur la figure (4.9), les courbes commencent avec l'expansion est négligeable et une pente nulle, puis augmente fortement entre 100 et 400 K, et au-dessus de 400 K, la variation se rapproche peu à peu d'un comportement linéaire avec un taux de croissance qui devient faible, ce qui nous amène à dire que la dépendance d'expansion avec la température est faible pour les hautes températures.

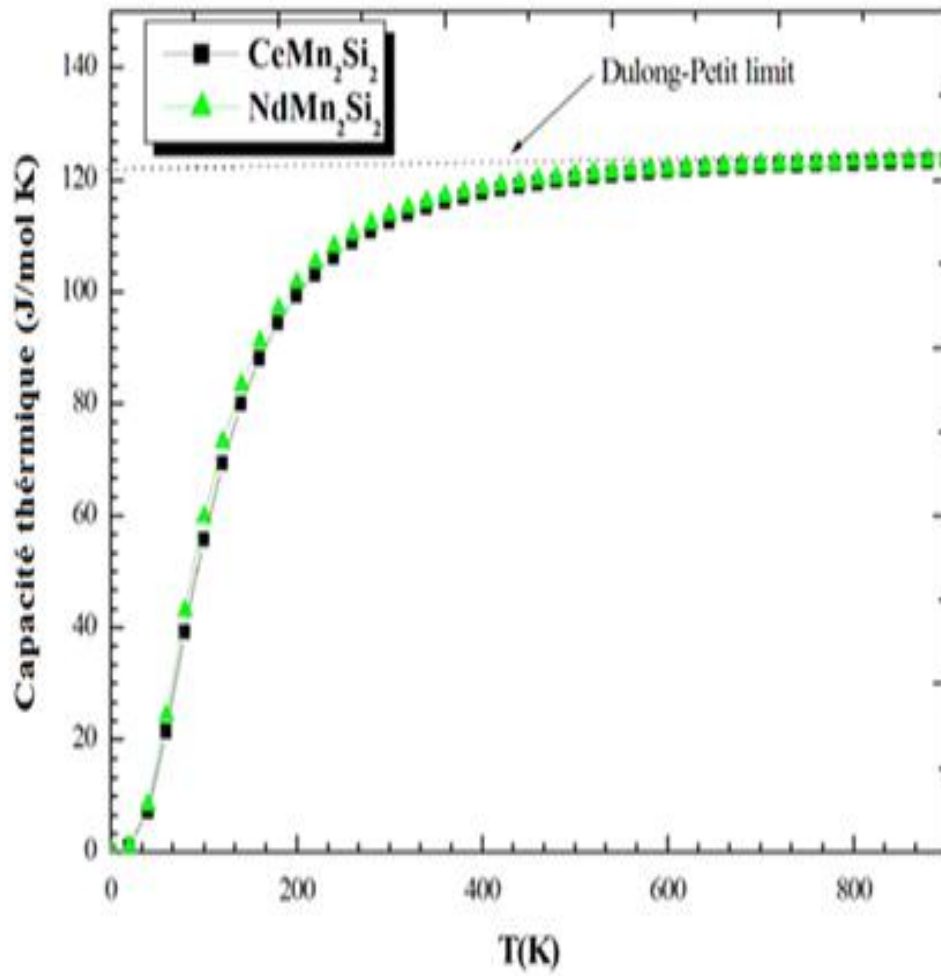


Figure 4.8 : Capacité thermique C_v en fonction de la température de CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 .

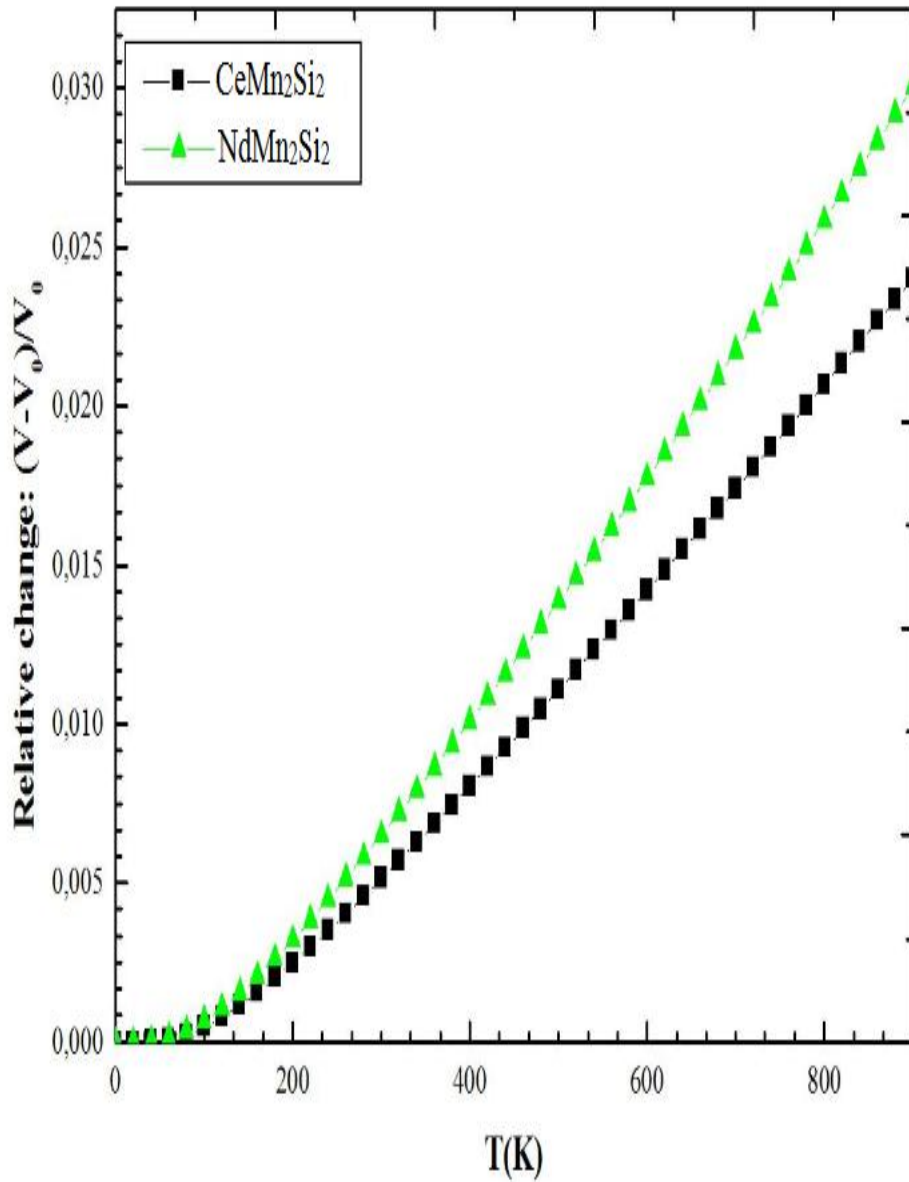


Figure 4.9 : L'expansion relative de volume en fonction de la température CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 .

Référence

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [3] Perdew, J. P. and Wang Y., Phys. Rev., B45, 13244 (1992).
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A, (1944).
- [5] V.G. Tyuterev, N. Vast, Computational Materials science, Volume 38, issue 2, (2006).
- [6] P. Kumar, K. G. Suresh, A. K. Nigam, A. Magnus, A. A. Coelho and S. Gama, Phys. Rev. B .77, 224427 (2008).
- [7] K. R. Andress and E. Z. Albertini, Metallkd. 27 126 (1935).
- [8] E. Schreiber, O. L. Anderson et N. Soga, Elastic constants and their measurement (McGraw-Hill, Inc. USA). (1973)
- [9] A.H. Reshak and Morteza Jamal, Int. J. Electrochem. Sci., 8 12252 (2013).
- [10] P. M. Robinson and Michael B. Beves, in Intermetallic Compounds, J. H. Westbrook, ed. (Wiley, New York). Chap. 3, (1967). [11] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K,—an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by Karlheinz Schwarz (Tech. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [12] Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig: Teubner; (1928).
- [13] Reuss A, Angew. Z. Math. Mech. 9,49 (1929).
- [14] Hill R. Proc. Phys. Soc. A 65,349 (1952).

- [15] Hill R. J. Mech. Phys. Solids 11,357 (1963).
- [16] Hill R. Proc. Phys. Soc. London 65,396 (1952).
- [17] S.F. Pugh, Philos Mag. 45,823(1954).
- [18] I.N.Frantsevich , F.F.Voronov and S.A.Bokuta, Elastic Constants and Elastic moduli of Metals and Insulators Handbook, Edited by I. N. Frantsevich (Naukuva Dumka, Kiev),PP.60-180.(1983).
- [19] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys.Rev. B 66 ,144112(2002).
- [20] M.A.Blanco, E.Francisco, V.Luaña, “GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model”, Computer Physics Communications, Comput.Phys. Commun. 57–72 ,158 (2004).
- [21] P. Debye, Ann. Phys. 39, 789, (1912).

Conclusion générale :

En définitive, ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermiques des composés intermétalliques CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 isotypes de ThCr_2Si_2 .

L'outil employé pour effectuer ce travail est la méthode (FP-LAPW+lo) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation la densité locale de spin (LSDA). Les propriétés thermodynamiques de composés étudiés ont été calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS.

A la lumière des résultats trouvés et qui ont été discutés concernant nos composés, on a déduit que les propriétés structurales sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. La confrontation de nos résultats avec ceux de l'expérience confirme le comportement général connu pour cette approximation. Dans ce contexte nous avons examiné la stabilité magnétique des deux composés, nous avons observé une stabilité ferromagnétique.

Pour les propriétés électroniques, en l'occurrence les densités d'états électroniques totales et partielles, ont montré que les deux composés CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 sont des conducteurs, possèdent un caractère métallique.

En ce qui concerne les propriétés élastiques, les valeurs des constantes élastiques obtenues satisfont la condition de stabilité mécanique et par conséquent nos composés étudiés sont stables. En calculant les rapports B/G et se basant sur la suggestion de Pugh, on a montré que CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 doivent être classés comme matériaux fragiles.

Par la suite, en explorant les propriétés thermodynamiques de CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2 sous l'effet de la température entre 0 et 900 K. Les résultats obtenus sont prédictifs vu l'absence de données expérimentales et théoriques relatives à ces propriétés dans la littérature.



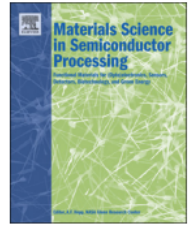
Publication



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp

First-principles study of structural, electronic, elastic and thermal properties of intermetallic ternary compounds (RMn₂Si₂: R=Ce and Nd)



H. Louhab^a, A. Yakoubi^a, H. Khachai^a, O. Miloud Abid^a, R. Khenata^{b,*},
R. Ahmed^{c,*}, G. Murtaza^d, S. Bin Omran^e

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

^b Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique, Université de Mascara, 29000, Algeria

^c Department of Physics, Faculty of Science, Universiti Teknologi Malaysia, Skudai 81310, Johor, Malaysia

^d Materials Modeling Laboratory, Department of Physics, Islamia College University, Peshawar, Pakistan

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

ARTICLE INFO

Keywords:

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

ABSTRACT

In this study, the structural, magnetic, electronic, elastic and thermal properties of the ternary intermetallic, RMn₂Si₂ (R=Ce and Nd), compounds are presented. The study is carried out by employing the full-potential (FP) linearized augmented plane wave (LAPW) plus local orbital (lo) approach based on the density functional theory (DFT). To depict the exchange-correlation energy (an important component of total energy calculations), the local-density approximation and the local spin density approximation (LDA/LSDA) are used. Our calculated results for equilibrium lattice parameters are in good agreement with the available experimental measurements. The total energy calculations reveal the strong dependence to the distance between atomic species in these compounds. The analysis of the partial and total densities of states (DOS) of both compounds (CeMn₂Si₂ and NdMn₂Si₂) demonstrates their metallic and magnetic character as well. Whereas the calculated values of Poisson's ratio and B/G present their brittle makeup. At the end, using a quasi-harmonic Debye model as implemented in GIBBS code, the thermal properties were calculated.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

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

of isostructural/nearly isostructural materials. Intermetallic compounds, in general, are characterized the compounds involving two or more elemental metals in a definite proportion. In line with their physical properties and building principles, intermetallic compounds are classified into five groups (Pearson's Handbook of Crystallographic Data). Among them one of the widely considered group is of the hybrid framed structured intermetallic compounds like BaAl₄ [1] or ThCr₂Si₂ [2]. The compounds belonging to this group are anticipated potential candidates for applications in magnetic refrigeration technology [3–6]. Particularly the materials showing ThCr₂Si₂-type crystal structure

* Corresponding author.

E-mail addresses: khenata_rabah@yahoo.fr (R. Khenata), rashidahmed@utm.my (R. Ahmed).

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

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

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

2. Computational details

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

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

3. Results and discussion

3.1. Structural parameters and bulk modulus

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

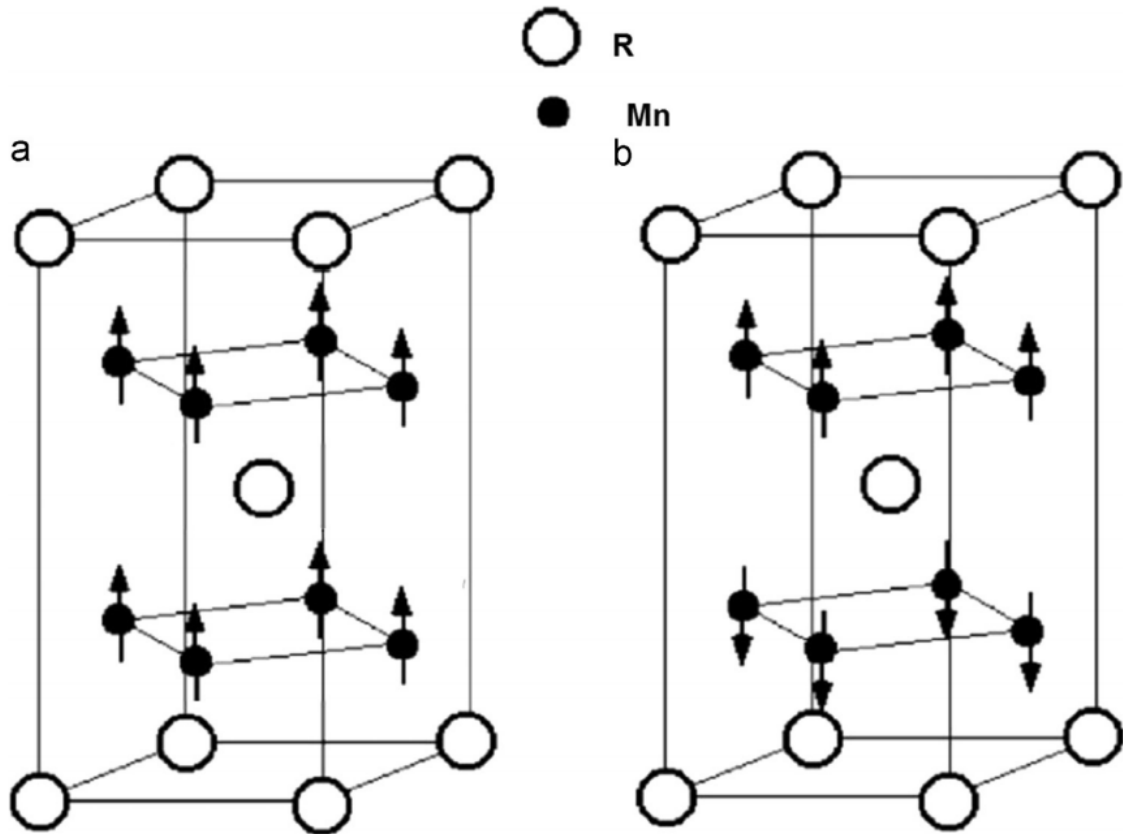


Fig. 1. Ferromagnetic (a) and antiferromagnetic (b) structures of the manganese subsystem observed in RMn_2Si_2 compounds.

(CeMn_2Si_2 and NdMn_2Si_2) compounds, as listed in Table 1, also show that our calculated results for lattice constants are in good agreement with the available experimental measurements. Moreover we predicate that the value of bulk modulus for CeMn_2Si_2 is much higher than NdMn_2Si_2 , displaying it harder one in comparison with NdMn_2Si_2 compound as one can see in Table 1. In addition, we investigate the magnetic properties by calculating the values of magnetic moments of ferromagnetic and antiferromagnetic state for the both compounds and those are listed in Table 2 together with the experimental data.

We have mentioned in the introduction part that the physical properties of RMn_2X_2 compounds are very sensitive to the interatomic distances and the overlapping between neighboring ions; so in order to illustrate this statement we displayed the total energy per formula unit for the different magnetic configurations of both studied compounds as a function of the Mn–Mn distance as depicted in Fig. 3. Following this figure it is clear that there is a strong dependence between the Mn–Mn distance and the magnetic coupling between them. The transition from the antiferromagnetic to ferromagnetic states is due to the decrease in $d_{\text{Mn-Mn}}$ value. The obtained results affirm that the herein studied compounds are very sensitive to the interatomic distances between neighboring ions and shows strong correlation between the magnetic properties and the separation between Mn layers.

3.2. Electronic densities of states (DOS)

To shed light on the bonding nature in RMn_2Si_2 ($\text{R}=\text{Nd}$ and Ce) intermetallic compounds, the total and partial

densities of states (TDOS and PDOS) have been calculated. As the DOS performs a critical role at the Fermi level (E_F) for certain important physical properties such as magnetism, superconductivity etc, therefore the precise position of E_F is crucial in determining trustworthy results for these properties. The calculated TDOS and PDOS for the both (CeMn_2Si_2 and NdMn_2Si_2) compounds are displayed in Figs. 4 and 5. From these figures one can see that DOS profile is almost similar for both the ferromagnetic and antiferromagnetic with a substantial contribution of Nd (Ce) atoms around the Fermi level. It is known that the Fermi level separates the occupied bonding states and the unoccupied anti-bonding states. From Figs. 4 and 5, it is seen that for the CeMn_2Si_2 compound the bonding states between -6 and the Fermi level are dominated by the Mn-d states with a small contribution of Silicon, whilst the anti-bonding states situated between the Fermi level and 3.0 eV are dominated by the Mn-d and Ce-f states. The highest anti-bonding states show a small density formed by an hybridization of the three constituent elements. The density of state DOS spectrum for the NdMn_2Si_2 compound has similar contribution that of CeMn_2Si_2 , except that above 3.0 eV the main contribution comes from Nd-d states for the anti-bonding states. Furthermore we note that there is hybridization between Mn-d and Ce/Nd-f states at the Fermi level, confirming the metallic nature of these compounds.

3.3. Elastic properties

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

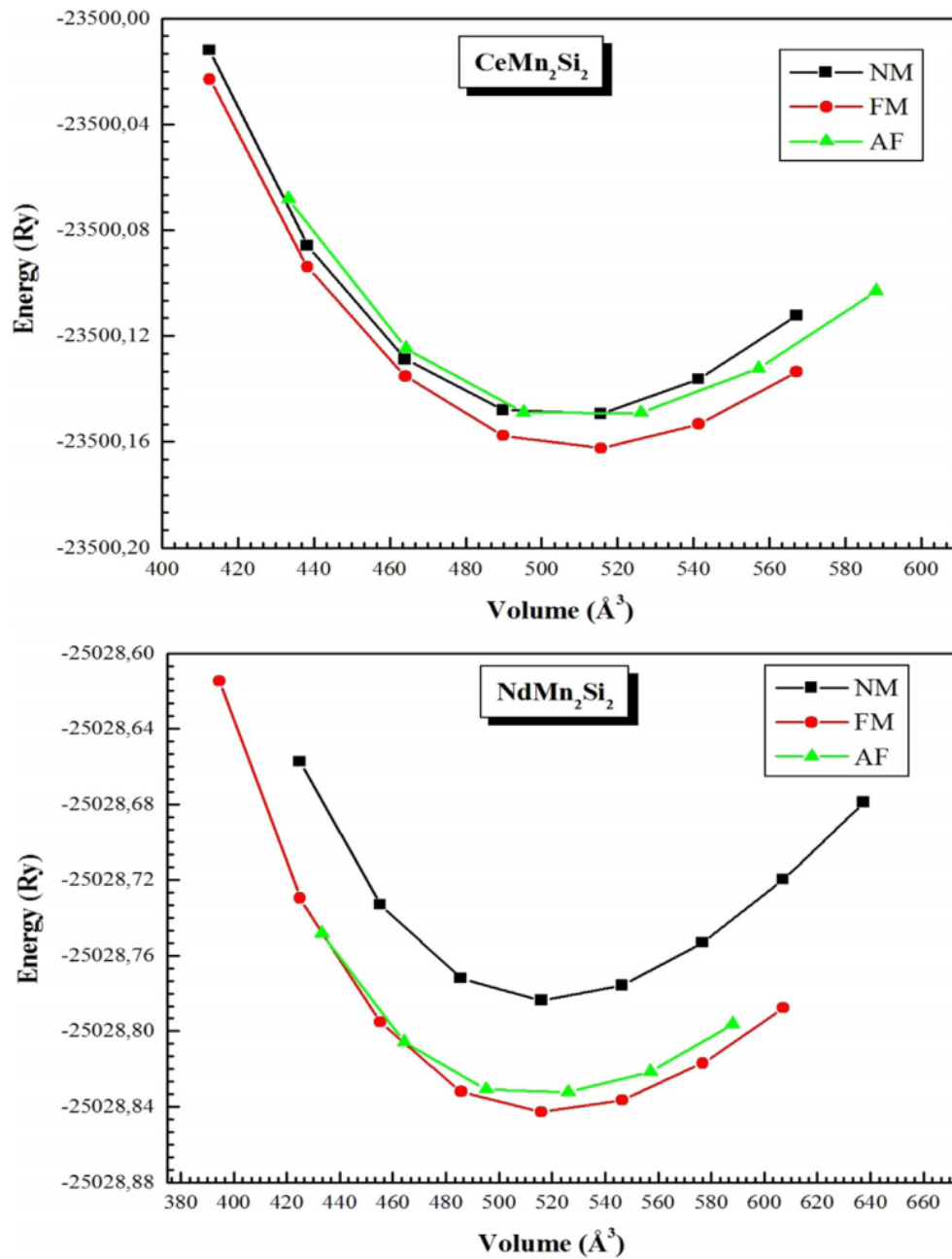


Fig. 2. Calculated total energies versus volume of intermetallic CeMn_2Si_2 and NdMn_2Si_2 .

Table 1
The lattice constant “ a ” and “ c ” (in Å), the internal parameters z , the bulk modulus B (in GPa) and its first derivative B' of RMn_2Si_2 compared to experimental values in Refs. [5,9].

		a	c	Internal parameter z	B	B'
CeMn_2Si_2	NM	3.92	9.71	0.3705	174.26	3.84
	FM	3.87	10.08	0.3755	158.24	3.3
	AF	3.835	10.28	0.382	154.75	4.25
	EXP	4.054 ^a	10.61 ^a	0.372 ^a	/	
NdMn_2Si_2	NM	3.96	9.79	0.3525	157.24	4.26
	FM	3.86	10.33	0.364	139.96	3.59
	AF	3.85	10.3	0.388	137.42	4.84
	EXP	4.013 ^a	10.554 ^a	0.376 ^a	/	

^a Ref. [5].

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

Table 2

Total energies and magnetic moments within optimized parameters.

		Energies (Ry)	<i>M</i> total	<i>M</i> «R»	<i>M</i> «Mn»	<i>M</i> «Si»
CeMn₂Si₂	FM	-23500.15141	3.36	0.15	1.51	/
	AF	-23500.16246	/	/	1.45	/
	EXP	/	/	/	2.3 ^a	/
NdMn₂Si₂	FM	-25028.84279	6.69	3.13	1.58	/
	AF	-25028.83436	6.49	3.02	1.29	/
	EXP	/	/	/	2.57 ^a	/

^a Ref. [1].

thorough understanding their elastic and mechanical properties, calculations of the elastic constants are essential. To obtain the elastic constants of these compounds with tetragonal structure we have used the numerical first-principle calculation by computing the compounds stress tensor δ for small stains, using the method developed recently by Reshak and Morteza and integrated in WIEN2k code. This technique is discussed in detail in Ref. [17]. By following this scheme, calculations of the elastic constants and the mechanical properties such as bulk modulus (B_{VRH}), shear modulus (G_{VRH}), Young modulus (Y) and Poisson ratio (σ) of both (CeMn₂Si₂ and NdMn₂Si₂) compounds has been carried out and are shown in Table 3. So far, no experimental or theoretical data about elastic stiffness is found in the literature for comparison.

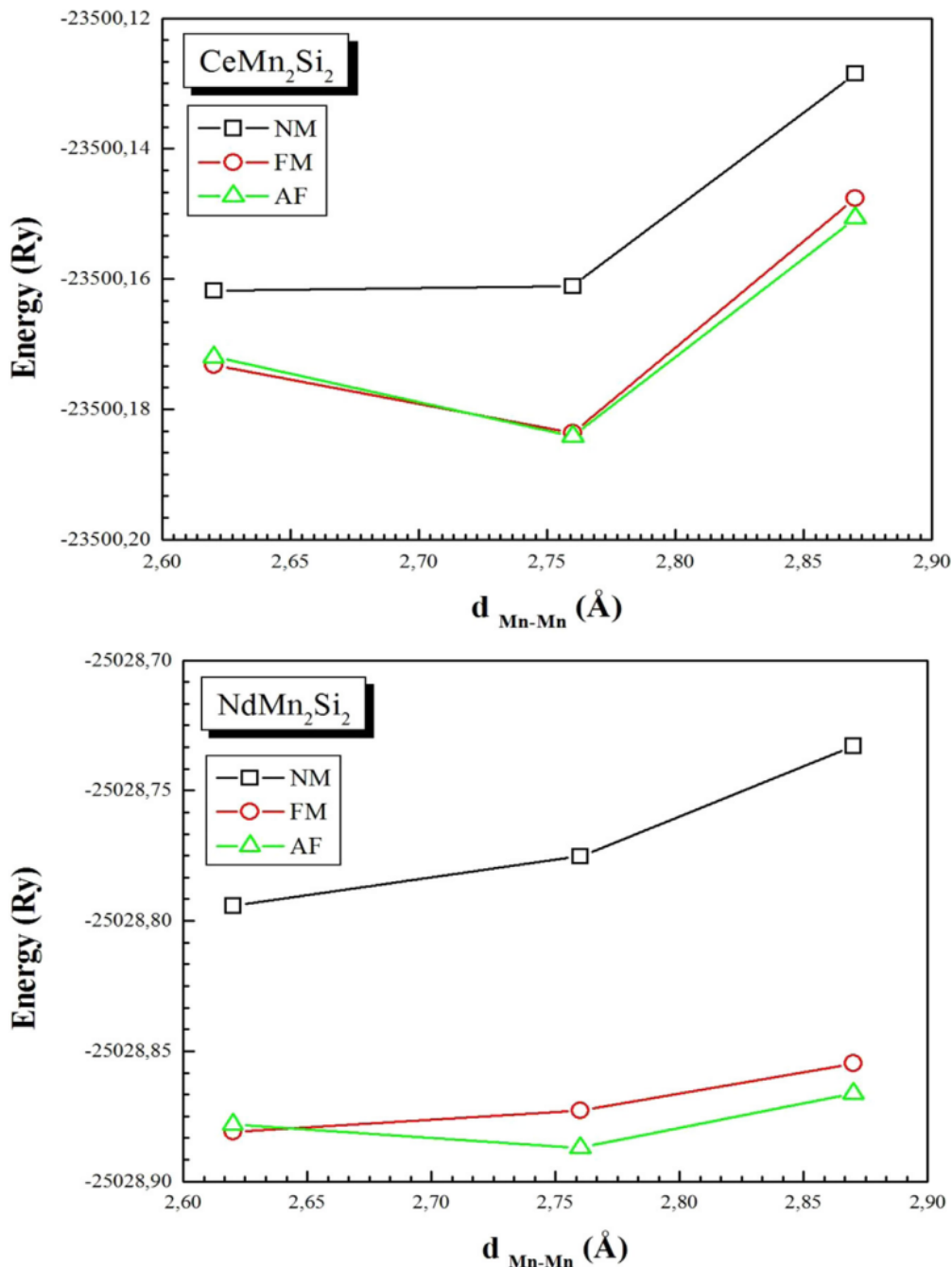


Fig. 3. Total energy per formula unit of different magnetic configurations of RMn_2Si_2 as a function of the d_{Mn-Mn} distance. The lattice parameter c has been kept fixed at the experimental value.

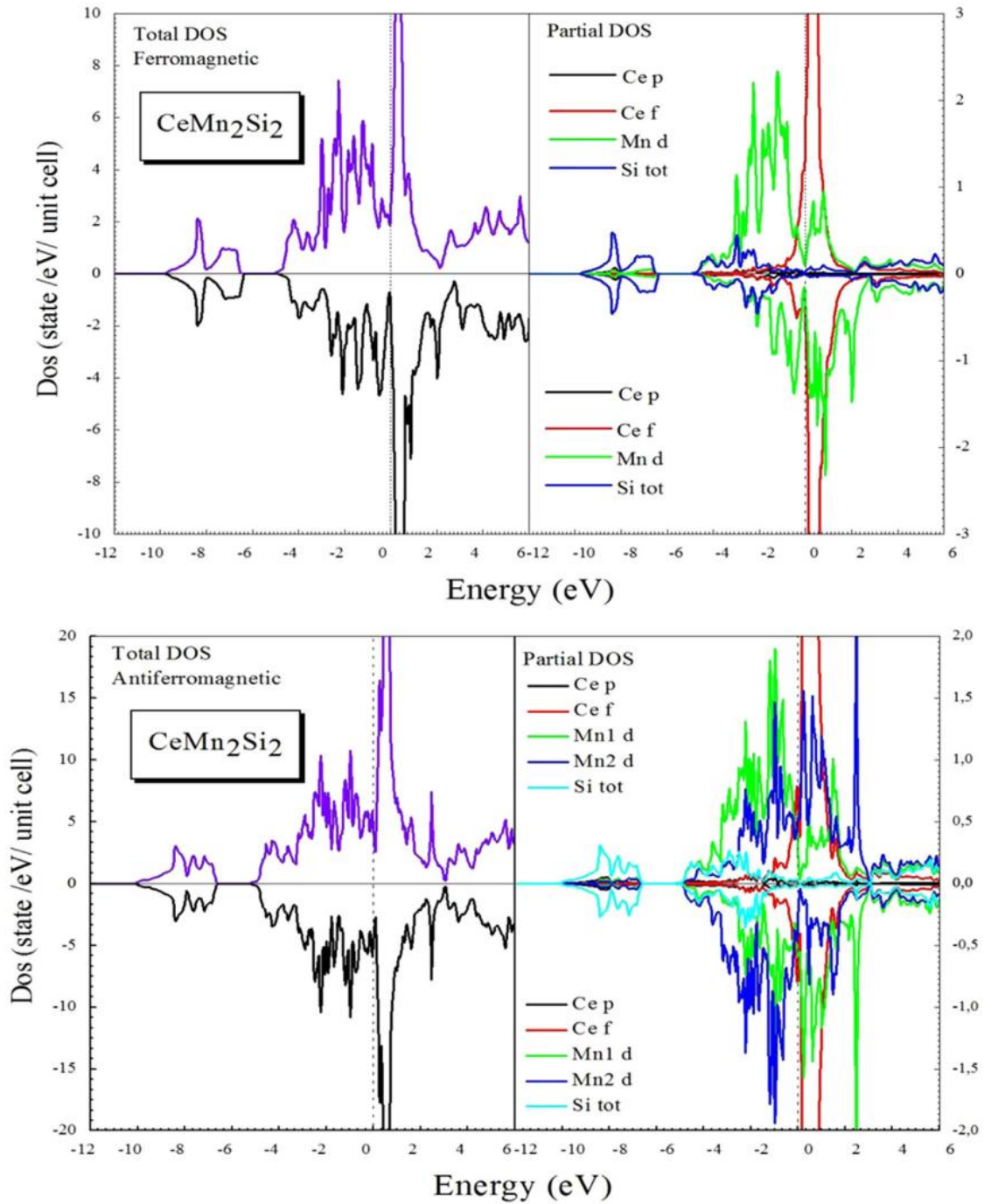


Fig. 4. Calculated total and partial densities of CeMn_2Si_2 in ferromagnetic and antiferromagnetic states.

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

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

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

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

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

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

Similarly value of shear modulus is evaluated as:

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

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

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

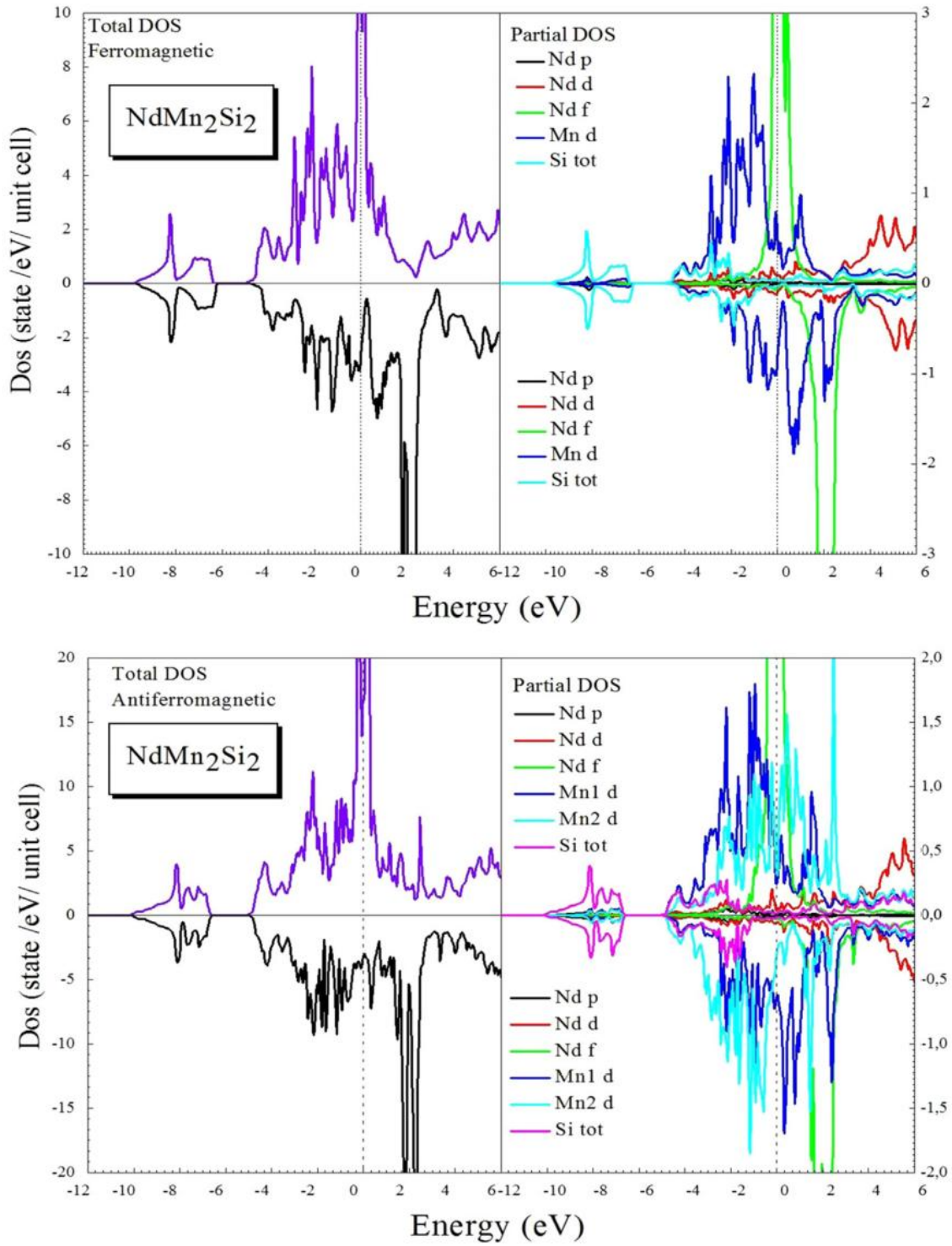


Fig. 5. Calculated total and partial densities of NdMn_2Si_2 in ferromagnetic and antiferromagnetic states.

Table 3

The calculated elastic constants C_{ij} (in GPa), Voigt–Reuss–Hill bulk modulus B_{VRH} (in GPa), shear modulus G_{VRH} (in GPa), Young modulus Y (in GPa), B/G ratio and Poisson's ratio (σ) of CeMn_2Si_2 and NdMn_2Si_2 .

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B_{VRH}	G_{VRH}	B/G	Y	σ
CeMn_2Si_2	277.39	101.94	109.11	178.86	128.89	97.56	149.42	92.32	1.62	229.66	0.243
NdMn_2Si_2	326.06	114.38	104.03	122.65	124.17	84.99	138.91	85.97	1.61	213.51	0.243

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

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

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

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

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

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

Table 4

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

	α	C_p	C_v	B	B_s	θ_D
$CeMn_2Si_2$	2.77	114.12	112.51	151.15	153.31	435.44
$NdMn_2Si_2$	3.40	115.93	113.72	135.82	138.45	411.64

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

3.4. Thermal properties

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

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

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

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

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

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

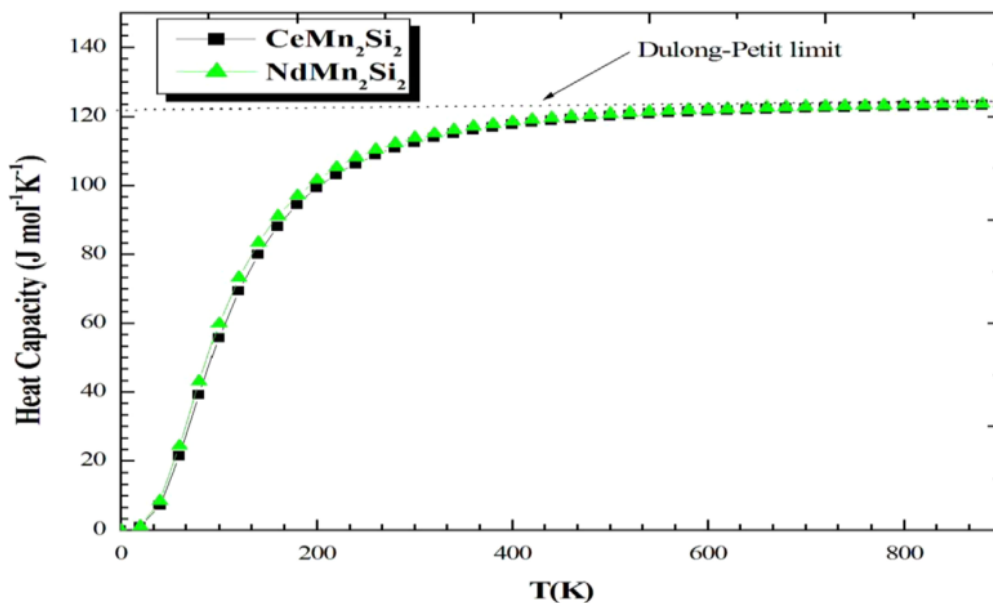


Fig. 6. The variation of the heat capacity as a function of temperature for $CeMn_2Si_2$ and $NdMn_2Si_2$ compounds.

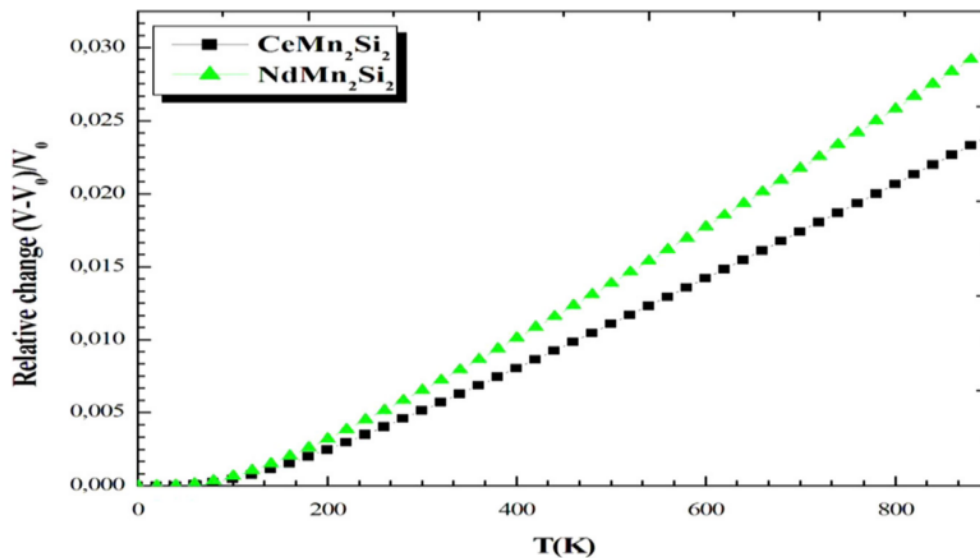


Fig. 7. The variation of the relative volume expansion as a function of temperature for CeMn₂Si₂ and NdMn₂Si₂ compounds.

intermetallic compounds are listed in Table 4. We can remark that the value of thermal expansion coefficient for CeMn₂Si₂ is lower than that of the NdMn₂Si₂, which is consistent in line with the fact that CeMn₂Si₂ possesses a higher bulk modulus and lower volume reduction when it is compressed. Similarly, the value of the specific heat at constant volume follows reasonably to the Dulong–Petit classical limit i.e., $C_v = 3nNk_B$ (where n is number of moles) at high temperatures commonly like other solids (see Fig. 6). Similarly, the values of C_p for both CeMn₂Si₂ and NdMn₂Si₂ compounds are somewhat larger than C_v , showing consistency with the well established relation between C_p and C_v as shown:

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

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

The Debye temperature is another essential fundamental parameter which is directly related to many physical properties of solids like melting temperature, specific heat, etc. As a rule of thumb, if θ_D will be higher, the associated thermal conductivity of the materials and the melting temperature will also be higher. In line this, our results specify that the CeMn₂Si₂ compound possesses a good thermal conductivity. Similarly relative volume expansion as a function of the temperature, plotted in Fig. 7 for the both crystal structures, show that; at starting, the expansion is negligible and the slope of the curves is almost zero, however its value increases from 100 K to 200 K very rapidly and then gradually approaches to linear behavior. Since the experimental results for the both compounds are not found yet for judgment, uniformity in results point to their appropriateness.

4. Conclusions

The structural, magnetic, electronic, elastic and thermal properties of the RMn₂Si₂ (R=Ce and Nd) ternary intermetallic compounds have been studied. The study was carried out at the level of LDA/LSDA approach of the exchange

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

Acknowledgments

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

References

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

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

Résumé :

Dans cette étude, les propriétés structurales, magnétiques, électroniques, élastiques et thermiques des composés intermétalliques ternaires, RMn_2Si_2 ($\text{R} = \text{Ce}$ et Nd), sont présentés. L'étude est réalisée en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linearisées à potentiel total (FP.LAPW), plus orbital local (lo) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour décrire l'énergie d'échange-corrélation, le rapprochement de la densité locale et l'approximation de densité de spin locale (LDA / LSDA) sont utilisés. Nos résultats calculés pour les paramètres de maille d'équilibre sont en bon accord avec les mesures expérimentales disponibles. Les calculs d'énergie totale révèlent la forte dépendance de la distance entre les espèces atomiques dans ces composés. L'analyse des densités d'états partielles et totales (DOS) des deux composés (CeMn_2Si_2 et NdMn_2Si_2) démontre leur caractère métallique et ainsi magnétique. Considérant que les valeurs calculées de ratio de Poisson B/G présentent leur nature fragile. A la fin, en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique mis en œuvre dans le code GIBBS, les propriétés thermiques ont été calculées.

المخلص :

في هذا البحث قمنا بدراسة الخواص البنيوية والمغناطيسية والالكترونية والميكانيكية والحرارية للمركبات الثلاثية السباتكية $(\text{Nd,Ce=R})\text{RMn}_2\text{Si}_2$ وذلك باستعمال طريقة الامواج المستوية خطيا لكمون كامل (FP.LAPW) بالاضافة الى المدار المحلي (lo) التي تركز على نظرية الكثافة الدالية (DFT) والتي تعتمد على النظريات التقريبية، ففي هذا البحث استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب (LSDA) لدراسة كمون التبادل والترابط.

من خلال دراستنا تبين لنا ان قيم ثابت الشبكة المتحصل عليها متوافقة مع النتائج التجريبية الموجودة وان المركبان المدروسان هما معادن مغناطيسية ذات نوعية لينة، خصائصها الحرارية درست في برنامج GIBBS الذي يعتمد على النموذج شبه التوافقي لـ Debye.

Abstract

In this study, the structural, magnetic, electronic, elastic and thermal properties of the ternary intermetallic, RMn_2Si_2 ($\text{R} = \text{Ce}$ and Nd), compounds are presented. The study is carried out by employing the full-potential (FP) linearized augmented plane wave (LAPW) plus local orbital (lo) approach based on the density functional theory (DFT). To depict the exchange-correlation energy, the local-density approximation and the local spin density approximation (LDA/LSDA) are used. Our calculated results for equilibrium lattice parameters are in good agreement with the available experimental measurements. The total energy calculations reveal the strong dependence to the distance between atomic species in these compounds. The analysis of the partial and total densities of states (DOS) of both compounds (CeMn_2Si_2 and NdMn_2Si_2) demonstrates their metallic and magnetic character as well. Whereas the calculated values of Poisson's ratio and B/G present their brittle makeup. At the end, using quasi-harmonic Debye model as implemented in GIBBS code, the thermal properties were calculated.