

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji-Laghouat



Faculté des Sciences

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement

Le: 13/10/2022

Mr FEKIEUR Belkacem

Thème

**Etude ab-initio des intermétalliques dans le système RE-Ni-Ge
(RE = Ce et La)**

JURY:

Mr Gherib Abdelaziz	Professeur	Université Amar Telidji de Laghouat	Président
Mr Chafa Azzedine	Professeur	USTHB - Bab Ezzouar	Examineur
Mr Benyelloul Kamel	Directeur de recherche	CDER/URAER Ghardaia	Examineur
Mr Gueddouh Ahmed	MCA	Université Amar Telidji de Laghouat	Examineur
Mr Guibadj Abdenacer	Professeur	Université Amar Telidji de Laghouat	Encadreur
Mr Lagoun Brahim	Professeur	Université Amar Telidji de Laghouat	Co-encadreur

Dédicaces

Dédicaces

*Au nom de dieu le clément et le Miséricordieux et en termes
d'amour et de fidélité, je dédie cette présente thèse*

que j'espère utile:

A la mémoire de ma grande mère

A mes parent que Dieu les protège

A ceux qui m'ont entouré et soutenu :

Ma femme

Mes enfants : Imane, Anis et Yasmine

Mes Frères et mes Sœurs

Ainsi qu'aux deux familles :

BELKHELFA et BEZOUJ

Et à tous mes proches et mes amis

Remerciements

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a offert volonté et la patience pour terminer ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire physico-chimie des matériaux à l'université Amar Telidji de Laghouat.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au professeur GUIBADJ Abdenacer de l'université Amar Telidji pour m'avoir fait confiance en acceptant de diriger ma thèse.

Je remercie le professeur LAGOUN Brahim de l'université Amar Telidji pour m'avoir fait partager ses connaissances scientifiques et pour répondre patiemment à toutes mes questions. C'est avec une extrême gentillesse, qu'il a toujours fait preuve d'une grande disponibilité.

Je remercie le professeur GHERIB Abdelaziz de l'université Amar Telidji pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude au professeur CHAFA Azzedine de l'université USTHB- Bab Ezzouar d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail. Je remercie très vivement Mr BENYELLOUL Kamel, Directeur de recherche des Energies renouvelables à Ghardaïa, et Mr GUEDDOUH Ahmed, Maître de conférence A de l'université Amar Telidji, pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ma thèse en tant que rapporteurs.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	V
Nomenclatures.....	IX
Introduction générale.....	1

Chapitre I: Les composés intermétalliques dans le système

RE(Ce et La)-Ni-Ge

I-1. Introduction.....	5
I-2. Les électrons de l'orbitale f dans les composés à base de terre rare.....	7
I-3. Les électrons de l'orbitale f et le niveau de Fermi	7
I-4. Interactions des électrons de l'orbitale f avec la bande de conduction.....	7
I-4-1. Interactions magnétiques de type RKKY	8
I-4-2. Interactions de type Kondo.....	9
I-4-3. Compétition entre interactions de type RKKY et de type Kondo.....	9
I-4-4. Comportement de valence intermédiaire.....	10
I-4-5. Comportement de valence mixte.....	11
I-4-6. Comportement de type "verre de spin".....	11
I-4-7. Comportement de type "Fermions lourds"	12
I.5. Le système ternaire Ce-Ni-Ge.....	13
I.6. Conclusion.....	14
Références bibliographiques du chapitre I.....	15

Chapitre II : Le cadre théorique sur les méthodes de calcul

II-1. Introduction	17
II.2. Équation de Schrödinger	17
II-3. L'approximation de Born-Oppenheimer	18
II-4. L'approximation du champ auto-cohérent (self consistent).....	18
II-4-1. L'approximation de Hartree	18
II-4-2. L'approximation de Hartree-Fock (AHF).....	19

II-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
II-5-1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	20
II-5-2. L'approche de Kohn-Sham.....	21
II-5-3. L'approximation de la densité locale (LDA).....	22
II-5-4. L'approximation de la densité locale de spin (LSDA).....	23
II-5-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	23
II-6. La DFT et les systèmes cristallins.....	23
II-7. Le code de WIEN2k.....	25
II-8. Propriétés mécaniques.....	25
II-8-1. Propriétés élastiques.....	25
II-8-2. Le comportement ductile/fragile des matériaux.....	33
II-8-3. Température de Debye.....	34
II-8-4. L'Anisotropie.....	34
II-9. Conclusion.....	36
Références bibliographiques du chapitre II	37

Chapitre III : Les composés Ce_2NiGe_3 et La_2NiGe_3

III-1. Le composé Ce_2NiGe_3	41
III-1.1. Introduction.....	41
III-1.2. Résultats et discussions	42
III-1.2.1. . Détails de calcul.....	42
III-1.2.2. Propriétés structurales et magnétisme de Ce_2NiGe_3	43
III-1.2.3. Propriétés électroniques de Ce_2NiGe_3	46
III-1.2.4. Propriétés mécaniques de Ce_2NiGe_3	49
III-1.2.5. Anisotropie	51
III-2. Le composé La_2NiGe_3	54
III-2.1. Introduction.....	54
III-2.2. Résultats et discussions	55
III-2.2.1. . Détails de calcul.....	55
III-2.2.2. Propriétés structurales et magnétisme de La_2NiGe_3	56
III-2.2.3. Propriétés électroniques de La_2NiGe_3	59

III-2.2.4. Propriétés mécaniques de La_2NiGe_3	62
III-2.2.5. Anisotropie	64
III.3. Conclusion.....	66
Références bibliographiques du chapitre III	67

Chapitre IV : Les composés $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$ et $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$

IV-1. Le composé $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	69
IV-1.1. Introduction.....	69
IV-1.2. Résultats et discussions	71
IV-1.2.1. Détails de calcul.....	71
IV-1.2.2. Propriétés structurales et magnétisme de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	71
IV-1.2.3. Propriétés électroniques de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	74
IV-1.2.4. Propriétés mécaniques de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	77
IV-1.2.5. Anisotropie	78
IV-2. Le composé $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	82
IV-2.1. Introduction.....	82
IV-2.2. Résultats et discussions	83
IV-2.2.1. Détails de calcul.....	83
IV-2.2.2. Propriétés structurales et magnétisme de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	84
IV-2.2.3. Propriétés électroniques de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	86
IV-2.2.4. Propriétés mécaniques de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	89
IV-2.2.5. Anisotropie	91
IV.3. Conclusion.....	93
Références bibliographiques du chapitre IV	94

Chapitre V : Les composés CeNiGe_2 et LaNiGe_2

V-1. Le composé CeNiGe_2	95
V-1.1. Introduction.....	95
V-1.2. Résultats et discussions	97

V-1.2.1. Détails de calcul.....	97
V-1.2.2. Propriétés structurales et magnétisme de CeNiGe ₂	98
V-1.2.3. Propriétés électroniques de CeNiGe ₂	101
V-1.2.4. Propriétés mécaniques de CeNiGe ₂	103
V-1.2.5. Anisotropie	105
V-2. Le composé LaNiGe ₂	108
V-2.1. Introduction.....	108
V-2.2. Résultats et discussions	110
V-2.2.1. Détails de calcul.....	110
V-2.2.2. Propriétés structurales et magnétisme de LaNiGe ₂	110
V-2.2.3. Propriétés électroniques de LaNiGe ₂	113
V-2.2.4. Propriétés mécaniques de LaNiGe ₂	115
V-2.2.5. Anisotropie	116
V.3. Conclusion.....	119
Références bibliographiques du chapitre V	120

Chapitre VI : Les composés CeNi₂Ge₂ et LaNi₂Ge₂

VI-1. Le composé CeNi ₂ Ge ₂	121
VI-1.1. Introduction.....	121
VI-1.2. Résultats et discussions.....	123
VI-1.2.1. Détails de calcul.....	123
VI-1.2.2. Propriétés structurales et magnétisme de CeNi ₂ Ge ₂	123
VI-1.2.3. Propriétés électroniques de CeNi ₂ Ge ₂	125
VI-1.2.4. Propriétés mécaniques de CeNi ₂ Ge ₂	128
VI-1.2.5. Anisotropie	129
VI-2. Le composé LaNi ₂ Ge ₂	133
VI-2.1. Introduction.....	133
VI-2.2. Résultats et discussions.....	134
VI-2.2.1. Détails de calcul.....	134
VI-2.2.2. Propriétés structurales et magnétisme de LaNi ₂ Ge ₂	134
VI-2.2.3. Propriétés électroniques de LaNi ₂ Ge ₂	136
VI-2.2.4. Propriétés mécaniques de LaNi ₂ Ge ₂	140

Sommaire

VI-2.2.5. Anisotropie	141
VI.3. Conclusion.....	144
Références bibliographiques du chapitre VI	145
Conclusion générale	146

Liste des figures

Figure I.1: Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques	8
Figure I.2: Représentation schématique de la variation des deux énergies E_K , E_{RKKY} et de la température d'ordre magnétique T_M en fonction de la constante de couplage J_{cf}	10
Figure I.3: Représentation schématique des diagrammes énergétiques pour les composés intermétalliques contenant une terre rare normale ou anormale; E_F représente le niveau de Fermi du système et E_f le niveau 4f : (a) Comportement magnétique d'électrons f localisés et (b) Comportement magnétique d'électrons f moins localisés - Systèmes de valence intermédiaire	10
Figure I.4: Représentation schématique du diagramme énergétique pour des systèmes de valence mixte	11
Figure I.5: États magnétiques fondamentaux selon le niveau de frustration et de désordre ...	12
Figure I.6: Représentation schématique de la densité d'états pour les systèmes "Fermions lourds où apparaît le niveau résonnant "d'Abrikosov - Suhl"	12
Figure I.7: Diagramme de phase ternaire à 670 et 870 K du système Ce-Ni-Ge d'après Salamakha et al	13
Figure III.1.1: Structure cristalline du Ce_2NiGe_3	42
Figure III.1.2: La variation de l'énergie en fonction du volume pour Ce_2NiGe_3	44
Figure III.1.3: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour Ce_2NiGe_3	44
Figure III.1.4: La structure de bande U_p de Ce_2NiGe_3	47
Figure III.1.5: La structure de bande D_n de Ce_2NiGe_3	47
Figure III.1.6: La densité électronique totale et les densités partielles de Ce_2NiGe_3	48
Figure III.1.7: La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes Ce, Ni et Ge	48
Figure III.1.8: Le module de Young E en 3D de Ce_2NiGe_3	52
Figure III.1.9: Le module de compressibilité B en 3D de Ce_2NiGe_3	52
Figure III.1.10: Le module de Young E en 2D de Ce_2NiGe_3	53
Figure III.1.11: Le module de compressibilité B en 2D de Ce_2NiGe_3	53
Figure III.2.1: Structure cristalline du La_2NiGe_3	55
Figure III.2.2: La variation de l'énergie en fonction du volume pour La_2NiGe_3	57
Figure III.2.3: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour La_2NiGe_3	57
Figure III.2.4: La structure de bande U_p de La_2NiGe_3	60
Figure III.2.5: La structure de bande D_n de La_2NiGe_3	60
Figure III.2.6: La densité électronique totale et les densités partielles de La_2NiGe_3	61
Figure III.2.7: La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes La, Ni et Ge	61
Figure III.2.8: Le module de Young E en 3D de La_2NiGe_3	64
Figure III.2.9: Le module de compressibilité B en 3D de La_2NiGe_3	65

Figure III.2.10: Le module de Young E en 2D de La_2NiGe_3	65
Figure III.2.11: Le module de compressibilité B en 2D de La_2NiGe_3	66
Figure IV.1.1: Structure cristalline du $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	70
Figure IV.1.2: Représentation de la structure cristalline de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$ projetée sur le plan (001). X désigne les atomes de Ni et de Ge distribués aléatoirement avec la répartition suivante X= 25% Ni + 75% Ge	71
Figure IV.1.3: La variation de l'énergie en fonction du volume pour $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	72
Figure IV.1.4: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	72
Figure IV.1.5: La structure de bande Up de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	75
Figure IV.1.6: La structure de bande Dn de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	75
Figure IV.1.7: La densité électronique totale et les densités partielles de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	76
Figure IV.1.8: La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes Ce, Ni et Ge	76
Figure IV.1.9: Le module de Young E en 3D de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	79
Figure IV.1.10: Le module de compressibilité B en 3D de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	80
Figure IV.1.11: Le module de Young E en 2D de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	80
Figure IV.1.12: Le module de compressibilité B en 2D de $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	81
Figure IV.2.1: La structure $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	83
Figure IV.2.2: La variation de l'énergie en fonction du volume pour $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	85
Figure IV.2.3: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	86
Figure IV.2.4: La structure de bande Up de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	87
Figure IV.2.5: La structure de bande Dn de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	88
Figure IV.2.6: La densité électronique totale et les densités partielles de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	88
Figure IV.2.7: La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes La, Ni et Ge	89
Figure IV.2.8: Le module de Young E en 3D de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	92
Figure IV.2.9: Le module de compressibilité B en 3D de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	92
Figure IV.2.10: Le module de Young E en 2D de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	93
Figure IV.2.11: Le module de compressibilité B en 2D de $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$	93
Figure V.1.1: Structure cristalline de CeNiGe_2	96
Figure V.1.2: (a) Structure cristalline de CeNiGe_2 et environnements présents : (b) prismes trigonaux $[\text{Ce}_6]$ et (c) antiprismes $[\text{Ce}_4\text{Ge}_4]$	96
Figure V.1.3: La variation de l'énergie en fonction du volume pour CeNiGe_2	98
Figure V.1.4: La variation de l'énergie en fonction du rapport b/a pour CeNiGe_2	99
Figure V.1.5: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour CeNiGe_2	99
Figure V.1.6: Structure de bande Up de CeNiGe_2	101
Figure V.1.7: Structure de bande Dn de CeNiGe_2	101

Figure V.1.8: La densité électronique totale et les densités partielles de CeNiGe ₂	102
Figure V.1.9: La densité électronique du CeNiGe ₂ calculée à partir du code Xcrysden	103
Figure V.1.10: Le module de Young E en 3D de CeNiGe ₂	105
Figure V.1.11: Le module de compressibilité B en 3D de CeNiGe ₂	106
Figure V.1.12: Le module de Young E en 2D de CeNiGe ₂	106
Figure V.1.13: Le module de compressibilité B en 2D de CeNiGe ₂	107
Figure V.2.1: Structure cristalline de LaNiGe ₂	109
Figure V.2.2: La variation de l'énergie en fonction du volume pour LaNiGe ₂	110
Figure V.2.3: La variation de l'énergie en fonction du rapport b/a pour LaNiGe ₂	111
Figure V.2.4: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour LaNiGe ₂	111
Figure V.2.5: Structure de bande Up de LaNiGe ₂	113
Figure V.2.6: Structure de bande Dn de LaNiGe ₂	113
Figure V.2.7: La densité électronique totale et les densités partielles de LaNiGe ₂	114
Figure V.2.8: La densité électronique du LaNiGe ₂ calculée à partir du code Xcrysden	114
Figure V.2.9: Le module de Young E en 3D de LaNiGe ₂	117
Figure V.2.10: Le module de compressibilité B en 3D de LaNiGe ₂	117
Figure V.2.11: Le module de Young E en 2D de LaNiGe ₂	118
Figure V.2.12: Le module de compressibilité B en 2D de LaNiGe ₂	118
Figure VI.1.1: Structure cristalline du CeNi ₂ Ge ₂	122
Figure VI.1.2: La structure de CeNi ₂ Ge ₂ (composée d'antiprismes [Ce ₄ Ni ₄])	122
Figure VI.1.3: La variation de l'énergie en fonction du volume pour CeNi ₂ Ge ₂	123
Figure VI.1.4: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour CeNi ₂ Ge ₂	124
Figure VI.1.5: La structure de bande Up de CeNi ₂ Ge ₂	126
Figure VI.1.6: La structure de bande Dn de CeNi ₂ Ge ₂	126
Figure VI.1.7: Les densités des états : totale et partielles de CeNi ₂ Ge ₂	127
Figure VI.1.8: La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes Ce, Ni et Ge	127
Figure VI.1.9: Le module de Young E en 3D de CeNi ₂ Ge ₂	130
Figure VI.1.10: Le module de compressibilité B en 3D de CeNi ₂ Ge ₂	131
Figure VI.1.11: Le module de Young E en 2D de CeNi ₂ Ge ₂	131
Figure VI.1.12: Le module de compressibilité B en 2D de CeNi ₂ Ge ₂	132
Figure VI.2.1: Structure cristalline du LaNi ₂ Ge ₂	134
Figure VI.2.2: La variation de l'énergie en fonction du volume pour LaNi ₂ Ge ₂	135
Figure VI.2.3: La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour LaNi ₂ Ge ₂	135
Figure VI.2.4: La structure de bande Up de LaNi ₂ Ge ₂	138

Liste des figures

Figure VI.2.5: La structure de bande de LaNi_2Ge_2	138
Figure VI.2.6: Les densités des états : totale et partielles de LaNi_2Ge_2 .	139
Figure VI.2.7: La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes La, Ni et Ge.	139
Figure VI.2.8: Le module de Young E en 3D de LaNi_2Ge_2	142
Figure VI.2.9: Le module de compressibilité B en 3D de LaNi_2Ge_2	142
Figure VI.2.10: Le module de Young E en 2D de LaNi_2Ge_2	143
Figure VI.2.11: Le module de compressibilité B en 2D de LaNi_2Ge_2	143

Liste des tableaux

Tableau I.1: Quelques données sur les éléments chimiques formant notre système RE-Ni-Ge étudié	6
Tableau I.2: Rayons ioniques et coordinences des ions formant notre système RE-Ni-Ge étudié	6
Tableau I.3: Données cristallographiques des composés ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge d'après Salamakha	14
Tableau III.1.1: Données cristallographiques concernant le composé Ce_2NiGe_3	41
Tableau III.1.2: Les configurations électronique et les rayons R_{MT} des atomes Ce, Ni et Ge.	42
Tableau III.1.3: La différence totale d'énergie (mRy/a.u)	45
Tableau III.1.4: Les paramètres expérimentaux et calculés	45
Tableau III.1.5: Les positions atomiques expérimentales et calculés	45
Tableau III.1.6: Les forces calculées (mRy/a.u)	45
Tableau III.1.7: Les distances interatomiques dans Ce_2NiGe_3 à $T=2.8$ K	45
Tableau III.1.8: Les constants élastiques (GPa) calculés de Ce_2NiGe_3	49
Tableau III.1.9: La matrice de compliance élastique (GPa^{-1}) de Ce_2NiGe_3	49
Tableau III.1.10: Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G	50
Tableau III.1.11: La température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t de Ce_2NiGe_3	51
Tableau III.1.12: Les indices d'anisotropie calculés de Ce_2NiGe_3	51
Tableau III.2.1: Données cristallographiques concernant le composé La_2NiGe_3	54
Tableau III.2.2: Les configurations électronique et les rayons R_{MT} des atomes Ce, Ni et Ge.	55
Tableau III.2.3: La différence totale d'énergie (mRy/a.u)	58
Tableau III.2.4: Les paramètres de réseau expérimentaux et calculés	58
Tableau III.2.5: Les positions atomiques expérimentales et calculés	58
Tableau III.2.6: Les forces calculées (mRy/a.u)	58
Tableau III.2.7: Les distances interatomiques dans La_2NiGe_3 à $T=2.8$ K	58
Tableau III.2.8: Les constants élastiques (GPa) calculés de La_2NiGe_3	62
Tableau III.2.9: La matrice de compliance élastique (GPa^{-1}) de La_2NiGe_3	62
Tableau III.2.10: Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G de La_2NiGe_3	63
Tableau III.2.11: La température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t de La_2NiGe_3	63
Tableau III.2.12: Les indices d'anisotropie calculés de La_2NiGe_3	64
Tableau IV.1.1: Données cristallographiques concernant le composé $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$	69

Tableau IV.1.2: Distances interatomiques sélectionnées autour du cérium [d(Ce-Ce) et d(Ce-X), X désigne les atomes de Ni et de Ge répartis aléatoirement dans la structure CeNi _{0.5} Ge _{1.5} avec la répartition suivante : X=25% Ni + 75% Ge	70
Tableau IV.1.3: Distances cérium-cérium dans les prismes trigonaux [Ce ₆] (hauteur du prismes et distances dans la base des prismes) en Å dans CeNi _{0.5} Ge _{1.5}	70
Tableau IV.1.4: Les paramètres expérimentaux et calculés	73
Tableau IV.1.5: Les positions atomiques expérimentales et calculées	73
Tableau IV.1.6: Les forces calculées (mRy/a.u)	73
Tableau IV.1.7: La différence totale d'énergie (mRy/a.u)	73
Tableau IV.1.8: Les constants élastiques calculés de Ce ₂ NiGe ₃ (GPa)	77
Tableau IV.1.9: La matrice de compliance élastique (GPa ⁻¹) de CeNi _{0.5} Ge _{1.5}	77
Tableau IV.1.10: Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G	78
Tableau IV.1.11: La température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t de CeNi _{0.5} Ge _{1.5}	78
Tableau IV.1.12: Les indices d'anisotropie calculés de CeNi _{0.5} Ge _{1.5}	78
Tableau IV.2.1: Données cristallographiques concernant le composé LaNi _{0.5} Ge _{1.5}	82
Tableau IV.2.2: Distances interatomiques sélectionnées autour du lanthane [d(La-La) et d(La-X), X désigne les atomes de Ni et de Ge répartis aléatoirement dans la structure LaNi _{0.5} Ge _{1.5} avec la répartition suivante : X=25% Ni + 75% Ge	83
Tableau IV.2.3: Distances lanthane-lanthane dans les prismes trigonaux [La ₆] (hauteur du prismes et distances dans la base des prismes) en Å dans LaNi _{0.5} Ge _{1.5}	83
Tableau IV.2.4: Les paramètres expérimentaux et calculés	84
Tableau IV.2.5: Les positions atomiques expérimentales et calculées	84
Tableau IV.2.6: Les forces calculées (mRy/a.u)	85
Tableau IV.2.7: La différence totale d'énergie (mRy/a.u)	85
Tableau IV.2.8: Les constants élastiques calculés de La ₂ NiGe ₃ (GPa)	89
Tableau IV.2.9: La matrice de compliance élastique (GPa ⁻¹) de LaNi _{0.5} Ge _{1.5}	90
Tableau IV.2.10: Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G	90
Tableau IV.2.11: La température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t de LaNi _{0.5} Ge _{1.5}	91
Tableau IV.2.12: Les indices d'anisotropie calculés de LaNi _{0.5} Ge _{1.5}	91
Tableau V.1.1: Données cristallographiques concernant le composé CeNiGe ₂	95
Tableau V.1.2: Distances interatomiques sélectionnées autour du cérium [d(Ce-Ce) et d(Ce-Z), Z désignant les plus proches voisins Ni ou Ge] dans CeNiGe ₂ à T=300 K	97
Tableau V.1.3: Distances cérium-cérium dans les prismes trigonaux [Ce ₆] (hauteur du prismes et distances dans la base des prismes) en Å dans CeNiGe ₂	97
Tableau V.1.4: Les configurations électronique et les rayons R_{MT} des atomes Ce, Ni et Ge..	97

Tableau V.1.5: Les paramètres expérimentaux et calculés du CeNiGe ₂	100
Tableau V.1.6: Les positions atomiques expérimentales et calculés du CeNiGe ₂	100
Tableau V.1.7: Les forces calculées (mRy/a.u)	100
Tableau V.1.8: La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de CeNiGe ₂	100
Tableau V.1.9: Les constants élastiques calculés de CeNiGe ₂ (GPa)	104
Tableau V.1.10: La matrice de compliance élastique (GPa ⁻¹) de CeNiGe ₂	104
Tableau V.1.11: Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G	104
Tableau V.1.12: La température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t	104
Tableau V.1.13: L'indice universel d'anisotropie (A^U) et les pourcentages d'anisotropie en compression (A_B) et en cisaillement (A_G) de CeNiGe ₂	105
Tableau V.2.1: Données cristallographiques concernant le composé LaNiGe ₂	108
Tableau V.2.2: Distances interatomiques sélectionnées autour du lanthane [d(La-La) et d(La-Z), Z désignant les plus proches voisins Ni ou Ge] dans LaNiGe ₂	109
Tableau V.2.3: Distances lanthane-lanthane dans les prismes trigonaux [La ₆] (hauteur du prismes et distances dans la base des prismes) en Å dans LaNiGe ₂	109
Tableau V.2.4: Les paramètres expérimentaux et calculés du LaNiGe ₂	112
Tableau V.2.5: Les positions atomiques expérimentales et calculés du LaNiGe ₂	112
Tableau V.2.6: Les forces totales calculées (mRy/a.u)	112
Tableau V.2.7: La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de LaNiGe ₂	112
Tableau V.2.8: Les constants élastiques calculés de LaNiGe ₂ (GPa)	115
Tableau V.2.9: La matrice de compliance élastique (GPa ⁻¹) de LaNiGe ₂	115
Tableau V.2.10: Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G pour LaNiGe ₂	115
Tableau V.2.11: La température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t pour LaNiGe ₂	116
Tableau V.2.12: L'indice universel d'anisotropie (A^U) et les pourcentages d'anisotropie en compression (A_B) et en cisaillement (A_G) de LaNiGe ₂	116
Tableau VI.1.1: Données cristallographiques concernant le composé CeNi ₂ Ge ₂	121
Tableau VI.1.2: Distances interatomiques existant à température ambiante calculées à partir du code Xcrsden dans CeNi ₂ Ge ₂	122
Tableau VI.1.3: Les paramètres expérimentaux et calculés de CeNi ₂ Ge ₂	124
Tableau VI.1.4: Les positions atomiques expérimentales et calculées de CeNi ₂ Ge ₂	124
Tableau VI.1.5: Les forces totales calculées (mRy/a.u) de CeNi ₂ Ge ₂	125
Tableau VI.1.6: La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de CeNi ₂ Ge ₂	125
Tableau VI.1.7: Les constants élastiques calculés de Ce ₂ NiGe ₃ (GPa)	128
Tableau VI.1.8: La matrice de compliance élastique (GPa ⁻¹) de CeNi ₂ Ge ₂	128

Tableau VI.1.9: Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G pour CeNi ₂ Ge ₂	129
Tableau VI.1.10: La température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t de CeNi ₂ Ge ₂ pour CeNi ₂ Ge ₂	129
Tableau VI.1.11: L'indice universel d'anisotropie (A^U) et les pourcentages d'anisotropie en compression (A_B) et en cisaillement (A_G) de CeNi ₂ Ge ₂	130
Tableau VI.2.1: Données cristallographiques concernant le composé LaNi ₂ Ge ₂	133
Tableau VI.2.2: Distances interatomiques existant à température ambiante calculées à partir du code Xcrsden dans LaNi ₂ Ge ₂	133
Tableau VI.2.3: Les paramètres expérimentaux et calculés de LaNi ₂ Ge ₂	136
Tableau VI.2.4: Les positions atomiques expérimentales et calculées de LaNi ₂ Ge ₂	136
Tableau VI.2.5: Les forces totales calculées (mRy/a.u) de LaNi ₂ Ge ₂	136
Tableau VI.2.6: La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de LaNi ₂ Ge ₂	136
Tableau VI.2.7: Les constants élastiques calculés de LaNi ₂ Ge ₂ (GPa)	140
Tableau VI.2.8: La matrice de compliance élastique (GPa ⁻¹) de LaNi ₂ Ge ₂	140
Tableau VI.2.9: Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G de LaNi ₂ Ge ₂	140
Tableau VI.2.10: La température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t de LaNi ₂ Ge ₂	141
Tableau VI.2.11: L'indice universel d'anisotropie (A^U) et les pourcentages d'anisotropie en compression (A_B) et en cisaillement (A_G) de LaNi ₂ Ge ₂	141

Nomenclatures

a, b, c	Paramètres cristallins.
C_{ij}	Constantes élastiques.
S_{ij}	Constantes de compliance élastique.
h	Constante de Planck.
\hat{H}	Hamiltonien total du cristal.
K_B	Constante de Boltzman.
V	Volume.
E_F	Niveau de Fermi.
J_{cf}	Paramètre d'échange.
\vec{S}	Spin électronique.
$RKKY$	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida
$N(E_F)$	Densité d'états au niveau de Fermi.
T_g	Température de gel.
GE	Groupe d'espace.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité.
Ψ	Fonction d'onde.
Ψ_n	Fonction d'onde nucléaire.
Ψ_e	Fonction d'onde électronique.
E	Energie propre.
\hat{T}_e	Energie cinétique totale des électrons.
\hat{T}_N	Energie cinétique totale des noyaux.

U_{e-e}	Potentielle des électrons.
\hat{U}_{N-e}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
\hat{U}_{N-N}	Energie potentielle d'interaction des noyaux.
\hat{h}_i	Hamiltonien d'un électron i.
$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$	Potentiel dû aux interaction noyaux-noyaux et celles des autres électron-noyaux
$\hat{V}_i(\vec{r})$	Potentiel de Hartree d'un électron i.
$\rho_i(\vec{r})$	Densité d'électrons.
$\rho_0(\vec{r})$	Densité électronique à l'état fondamental.
$\delta_{\sigma_i\sigma_j}$	Symbole de Kroneker.
N_e	Nombre total d'électrons.
Ω	Volume du système.
$F[\rho(\vec{r})]$	Fonctionnelle universelle de Hohenberg et kohn.
$T_0[\rho(\vec{r})]$	Energie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.
$E_H[\rho(\vec{r})]$	Terme de Hartree
SCF	Self Consiste Field.
AHF	Approximation de Hartree-Fock.
LDA	Approximation de la densité locale.
LSDA	Approximation de la densité locale de spin.
GGA	Approximation du gradient généralisé.
WC-GGA	Approximation du gradient généralisé de Wu et Cohen.

PBE-GGA	Approximation du gradient généralisé de Perdew-Burker-Ernzerhof.
δ	Petite contrainte.
D	Distorsion.
R	Matrice de Bravais.
V, R, H	Voigt-Reuss-Hill
B	Module de compressibilité.
G	Module de cisaillement.
E	Module de Young.
ν	Coefficient de Poisson
θ_D	Température de Debye.
ϑ_m	Vitesse moyenne de propagation.
ϑ_l	Vitesse de propagation longitudinale.
ϑ_t	Vitesse de propagation transversale.
A^U	Indice universel d'anisotropie.
A_B	Pourcentage d'anisotropie en compressibilité.
A_G	Pourcentage d'anisotropie en cisaillement.
l_1, l_2, l_3	Cosinus de direction.
R_{MT}	Rayon muffin-tin
AFM	Antiferromagnétique
U	Paramètre de Hubbard
μ_B	Magnéton de Bohr

Introduction générale

Introduction générale

Les composés intermétalliques ont été signalés pour leurs propriétés structurales et physiques intéressantes. La première étude sur ces matériaux remonte à 1916[1], la recherche s'est arrêtée en raison de leur fragilité intrinsèque à la température ambiante, cela limitait leurs utilisations industrielles. À la fin des années 1970, des études sur ces composés ont indiqué que certains intermétalliques fragiles pourraient être rendus plus ductiles par l'addition d'éléments. Parmi ces études, nous mentionnons:

*En 1976, une étude a montré que la ductilité et la résistance d'alliage à base de TiAl et de Ti₃Al pouvaient être améliorées par l'addition d'élément et par la technique de métallurgie des poudres [2].

*Trois ans plus tard, une autre étude a montré que la substitution partielle du Co par Ni ou Fe à la température ambiante a permis au composé Co₃Al de changer sa structure hexagonale et d'obtenir une certaine ductilité [3].

*En 1979, des chercheurs américains et japonais ont annoncé presque en même temps que l'addition de l'élément bore a permis au composé Ni₃Al d'améliorer sa ductilité [4].

Ces progrès remarquables sur les études de certains composés intermétalliques ont attirés à nouveau l'attention du monde entier sur leur avantages [5].

Les composés intermétalliques se caractérisent par l'existence du caractère covalent ou ionique des liaisons interatomiques en plus du caractère métallique qui leur confère un caractère unique et ont des propriétés très importantes [6].

Au cours des 40 dernières années, les composés intermétalliques ont été largement étudiés; parmi eux, des composés intermétalliques à base de terres rares; plusieurs études approfondies ont été menées [7-18], pour leurs diverses observations intéressantes en magnétisme telles que: la supraconductivité, l'effet Kondo, fermions lourds, phénomène de valence intermédiaire, fluctuations thermiques de la valence, le comportement du verre de spin et ses différents ordres magnétiques [19-28]. L'intérêt pour cette famille ne se limite pas aux propriétés physiques vastes et fascinantes, mais le dépasse même pour les anomalies dans ces propriétés, ce qui est dû essentiellement aux multiples types d'interactions entre les électrons localisés des états de terres rares 4f et les électrons délocalisés des conduction [10, 29, 30].

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'étudier une série de matériaux intermétalliques dans le système RE-Ni-Ge (RE = Ce et La) et spécialement les matériaux: Ce₂NiGe₃ , La₂NiGe₃ , CeNi_{0.5}Ge_{1.5} , LaNi_{0.5}Ge_{1.5} , CeNiGe₂ , LaNiGe₂, CeNi₂Ge₂ et

LaNi_2Ge_2 qui se caractérisent par l'existence du caractère covalent ou ionique dans les liaisons interatomiques en plus du caractère métallique, ce qui leur confère des propriétés uniques et très importantes. Ces composés se cristallisent dans différentes structures hexagonale, quadratique et orthorhombique. Donc, il s'agit des composés à base de terre rare (Ce et La), le nickel Ni (élément de transition) et le germanium Ge (élément de bloc p).

L'intérêt de ce travail est de calculer les différentes propriétés physiques pour ces matériaux par les méthodes ab initio qui ont montré leurs preuves.

La thèse est structurée autour de six chapitres, en plus de l'introduction et la conclusion générale:

Le premier chapitre présente, des notions générales sur les composés intermétalliques dans le système Re-Ni-Ge (Re = Ce et La).

Le deuxième chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux méthodes de détermination des propriétés mécaniques.

Les chapitres III-VI sont consacrés aux résultats obtenus pour les matériaux étudiés: Re_2NiGe_3 , $\text{ReNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$, ReNiGe_2 et ReNi_2Ge_2 dans cet ordre (Re = Ce et La) par la méthode FP-LAPW. Pour chaque matériau, une optimisation générale des paramètres de maille et une relaxation des positions atomiques puis les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques sont exposés et commentés.

Finalement, une conclusion générale pour clôturer ce travail.

Références

- [1] N. Kurnakov, S. Zemczuzny, M. Zasedatelev, Journal of the Institute of Metals 1916, 15, 305 (1916).
- [2] H.A. Lipsitt, Aviation week, 81 (1976).
- [3] C. Liu, Development of ductile long-range ordered alloys for fusion reactor systems, Journal of Nuclear Materials, 85 (1979) 907-911.
- [4] K. Aoki, O. Izumi, J. of Jpn, Inst. Metal, 43 (1979) 1190-1196.
- [5] F. Froes, C. Suryanarayana, D. Eliezer, Synthesis, properties and applications of titanium aluminides, Journal of materials science, 27 (1992) 5113-5140.
- [6] A. Lawley, J. Westbrook, Intermetallic Compounds, by JH Westbrook, (1967) 464.
- [7] C.P. Sebastian, C.D. Malliakas, M. Chondroudi, I. Schellenberg, S. Rayaprol, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, M.G. Kanatzidis, Indium flux-growth of Eu_2AuGe_3 : A new germanide with an AlB_2 superstructure, Inorganic chemistry, 49 (2010) 9574-9580.
- [8] S. Sarkar, M.J. Gutmann, S.C. Peter, Crystal structure and physical properties of indium flux grown RE_2AuSi_3 (RE= Eu, Yb), CrystEngComm, 15 (2013) 8006-8013.
- [9] S.C. Peter, S. Sarkar, M.G. Kanatzidis, Metallic Yb_2AuGe_3 : An Ordered Superstructure in the AlB_2 -Type Family with Mixed-Valent Yb and a High-Temperature Phase Transition, Inorganic chemistry, 51 (2012) 10793-10799.
- [10] S. Sarkar, S.C. Peter, Single crystal growth of europium and ytterbium based intermetallic compounds using metal flux technique, Journal of Chemical Sciences, 124 (2012) 1385-1390.
- [11] F. Merlo, M. Pani, F. Canepa, M. Fornasini, Phases around the 1: 1: 1 composition in the Yb–Au–Ge and Ca–Au–Ge systems, Journal of alloys and compounds, 264 (1998) 82
- [12] E. Gladyshevskii, O. Bodak, Dopov. Akad. Nauk UKR. RSR, in, (1965) 601
- [13] C.P. Sebastian, M.G. Kanatzidis, Ferromagnetic ordering in ThSi_2 type $\text{CeAu}_{0.28}\text{Ge}_{1.72}$, Journal of Solid State Chemistry, 183 (2010) 878
- [14] S. Dhar, S. Pattalwar, Structural and magnetic properties of $\text{CeAl}_x\text{Si}_{2-x}$ and $\text{CeAl}_x\text{Ge}_{2-x}$ alloys, Journal of magnetism and magnetic materials, 152 (1996) 22
- [15] G. Nakamoto, T. Hagiuda, M. Kurisu, Formation of AlB_2 - and ThSi_2 -type structures in $\text{Ce}(\text{Cu}_x\text{Ge}_y)_2$ system, Physica B: Condensed Matter, 312 (2002) 277-279.
- [16] C. Jones, R. Gordon, F. DiSalvo, R. Pöttgen, R. Kremer, Magnetic behaviour of two AlB_2 -related germanides: $\text{CePd}_{0.63}\text{Ge}_{1.37}$ and $\text{CeAu}_{0.75}\text{Ge}_{1.25}$, Journal of alloys and compounds, 260 (1997) 50-55.
- [17] D. Kalsi, U. Subbarao, S. Rayaprol, S.C. Peter, Structural and magnetic properties in

- the polymorphs of CeRh_{0.5}Ge_{1.5}, *Journal of Solid State Chemistry*, 212 (2014) 73
- [18] D. Huo, J. Sakurai, T. Kuwai, Y. Isikawa, Q. Lu, *Phys. Rev., B* 64 (2001) 224405-224409.
- [19] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, AlB₂-related intermetallic compounds—a comprehensive view based on group-subgroup relations, *Crystalline Materials*, 216 (2001) 127-145.
- [20] F. Tang, M. Frontzek, J. Dshemuchadse, T. Leisegang, M. Zschornak, R. Mietrach, J.-U. Hoffmann, W. Löser, S. Gemming, D.C. Meyer, Crystallographic superstructure in R₂PdSi₃ compounds (R= heavy rare earth), *Physical Review B*, 84 (2011) 104105.
- [21] R.C. Gil, W. Carrillo-Cabrera, M. Schultheiss, K. Peters, H.G.v. Schnering, Y. Grin, *Anorg. Allg.Chem.*, 625 (1999) 285
- [22] H.G. von Schnering, U. Bolle, J. Curda, K. Peters, W. Carrillo-Cabrera, M. Somer, M. Schultheiss, U. Wedig, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35 (1996) 984
- [23] Q. Xie, E. Cuervo Reyes, M. Wörle, R. Nesper, in, *Anorg. Allg.Chem.* 637, (2011) 846
- [24] R. Gordon, C. Warren, M. Alexander, F. DiSalvo, R. Pöttgen, Substitution in Ce₂TSi₃ intermetallic compositions with T=(Cr, Mn, Fe, Co, or Ni)_x (Pd or Au)_{1-x}, *Journal of alloys and compounds*, 248 (1997) 24-32.
- [25] M. Szlawska, D. Kaczorowski, *Phys. Rev.*, 84, (2011), 094430.
- [26] B. Chevalier, P. Lejay, J. Etourneau, P. Hagenmuller, A new family of rare earth compounds, the ternary silicides RE₂RhSi₃, *Solid state communications*, 49 (1984) 753-760.
- [27] P. Kotsanidis, J. Yakinthos, E. Gamari-Seale, Magnetic properties of the ternary rare earth silicides R₂PdSi₃, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 87 (1990) 199-204.
- [28] S. Majumdar, E. Sampathkumaran, M. Brando, J. Hemberger, A. Loidl, Magnetic behavior of a new series of ternary compounds of the type, R₂PtSi₃ (R= La, Ce, Pr, Nd, Gd and Y), *Journal of magnetism and magnetic materials*, 236 (2001) 99-106.
- [29] J. Lawrence, Y.-Y. Chen, J. Thompson, H. Borges, Pressure Dependence of the Resistivity of Ce₃Al, in: *Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions*, Springer, (1987), 433-436.
- [30] A. Pikul, D. Kaczorowski, Z. Bukowski, K. Gofryk, U. Burkhardt, Y. Grin, F. Steglich, Localization of magnetic moments of cerium in single crystalline CePt₄In, *Physical Review B*, 73 (2006) 092406.

Chapitre I

Les composés intermétalliques dans le système RE(Ce et La)-Ni-Ge

I-1. Introduction

L'une des familles des matériaux intermétalliques qui a attiré l'attention de la communauté scientifique au cours de ces dernières décennies est l'intermétallique à base de terres rares. L'intérêt pour cette famille ne se limite pas aux propriétés physiques vastes et fascinantes, mais le dépasse même pour les anomalies dans ces propriétés, ce qui est dû essentiellement aux multiples types d'interactions entre les électrons localisés des états de terres rares 4f et les électrons délocalisés des conductions [1-3].

Les composés intermétalliques étudiés RE-T-X combinent trois types d'atomes différents: les lanthanides (RE : Ce et La), les éléments de transition (T), dont le nickel et les éléments de bloc p(X), dont le germanium. Les lanthanides (RE) constituent de quinze éléments (de lanthane ($Z = 57$) au lutécium ($Z = 71$)). Ces éléments sont situés tous dans une même ligne du tableau périodique et sont caractérisés par une structure électronique incomplète au niveau 4f ($[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$) ou n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium. Ils possèdent un rayon atomique assez grand de l'ordre de 1,8 Å. Le rayon atomique diminue avec l'augmentation de Z , phénomène connu sous le nom de contraction des lanthanides. Les lanthanides ont des comportements chimiques similaires par ce que la couche électronique externe (5d-6s) ne varie pas. On distingue deux groupes de terres rares:

- ✓ Les terres rares dites normales ont un moment magnétique équivalent à celui d'un ion trivalent.
- ✓ Les terres rares anormales (Ce, Sm, Eu, Tm et Yb), ont une valence qui est différente de +3 et qui peut varier avec la température ou la pression.

En ce qui concerne les éléments de transition (T), qui sont au nombre de 30, qui sont presque les éléments des groupes 3 à 11 du tableau périodique et qui sont des éléments chimiques dont les atomes ont une sous niveau électronique d partiellement rempli et externe, les électrons portant le magnétisme ont donc un certain degré de délocalisation. Parmi ces éléments on cite le nickel (Ni) qui est un élément de transition 3d ($[Ar]4s^2 3d^8$) et sa dimension est nettement plus petite ($r_{Ni}=1,24\text{Å}$) que les dimensions des éléments de terres rares. Quant aux éléments du bloc p qui sont les éléments des six dernières colonnes du tableau périodique à l'exception de l'hélium. Ce bloc p est le seul qui contient à la fois des éléments solides, liquides et gazeux à l'état standard. Tous ces éléments sont caractérisés par une sous couche externe de type p comme par exemple le germanium (Ge) qui est un élément de bloc p ($[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^2$) et sa dimension est aussi nettement plus petite ($r_{Ge}=1,22\text{Å}$).

Sur le tableau I.1 on présente quelques données sur les éléments chimiques formant notre système Re-Ni-Ge étudié.

Tableaux I.1. Quelques propriétés sur les éléments formant notre système Re-Ni-Ge étudié.

Formule	Cérium (Ce)	Lanthane (La)	Nickel (Ni)	Germanium (Ge)
Numéro atomique	58	57	28	32
Rayon atomique (pm)	185	195	135	125
Bloc	f	f	d	p
Famille d'éléments	Lanthanide	Lanthanide	Métal de transition	Métalloïde
Masse atomique (g. mol ⁻¹)	140,12	138,90	58,69	72,64
Masse volumique (g. cm ⁻³)	6,770 à 25°C	6,145 à 25°C	8,902 à 25°C	1,429 à 25°C
Température de fusion (°C)	799	920	1455	938,25
Isotopes	4	2	31	32
Configuration électronique	[Xe]6s ² 5d ¹ 4f ¹	[Xe]6s ² 5d ¹	[Ar]4s ² 3d ⁸ [Ar]4s ¹ 3d ⁹	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
Etat(s) d'oxydation	3,4	3	2,3	2,4

Dans le Tableau I.2 on a présenté les rayons ioniques et coordinences des ions formant notre système Re-Ni-Ge étudié [4].

Tableau I.2. Présentation des rayons ioniques et coordinences des ions formant notre système Re-Ni-Ge étudié [4].

Cation	Etat spin	Coordinance	Rayon ionique (Å)	Cation	Etat spin	Coordinance	Rayon ionique (Å)		
Ce ³⁺	4d ¹⁰	6	1,01	Ce ⁴⁺	5p ⁶	6	0,87		
		7	1,07			8	0,97		
		8	1,143			10	1,07		
		9	1,196			12	1,14		
		10	1,25						
La ³⁺	4d ¹⁰	12	1,34	Ge ²⁺	4s ²	6	0,73		
		6	1,032			Ge ⁴⁺	3d ¹⁰	4	0,39
		7	1,10					6	0,53
		8	1,16						
		9	1,216						
Ni ²⁺	3d ⁸	10	1,27	Ni ³⁺	3d ⁷	6	0,56		
		12	1,36			6	0,60		
		4	0,55						
		4	0,49						

5	0.63					
6	0.69	Ni ⁴⁺	3d ⁶	6	0.48	

I-2. Les électrons de l'orbitale f dans les composés à base de terre rare

Le comportement des électrons 4f dans les systèmes contenant des éléments de terres rares a un effet direct sur les propriétés physiques, notamment les propriétés magnétiques, de ces éléments. Ils ont également peu d'effet sur les propriétés chimiques des matériaux, qui sont régies par les électrons externes 5d et 6s. Les orbitales 4f ont une faible extension radiale et sont généralement considérées comme localisées au cœur de l'atome. Cependant, les électrons 4f restent plus ou moins localisés.

I-3. Les électrons de l'orbitale f et le niveau de Fermi

Dans les systèmes à base de terres rares dites "normales", les niveaux 4f (E_{4f}) sont généralement situés à 5 - 10 eV en dessous du niveau de Fermi (E_F) conservant donc leur caractère localisé. Pour les terres rares dites "anormales" (Ce, Sm, Eu, Tm et Yb), la différence $E_F - E_{4f}$ est moins importante [5]. Le cérium (Ce) a un comportement spécial, puisque la relative proximité des niveaux E_{4f} et E_F est accompagnée d'une extension radiale plus importante des orbitales 4f. Les composés à base de cérium représentent des systèmes dits "à forte corrélation électronique" et des comportements de type Kondo, "Fermions lourds" ou valence intermédiaire sont observés.

I-4. Interactions des électrons de l'orbitale f avec la bande de conduction

Les interactions d'échange direct dans les composés de terres rares sont d'une manière générale relativement faibles parce que les électrons 4f sont très localisés et écrantés par les couches extérieures 5d 6s. Dans ce type de composés, les mécanismes d'interactions magnétiques se distingueront de ceux des éléments de transition, où les électrons périphériques nd sont beaucoup plus sensibles au champ cristallin. Le couplage entre les électrons f et ceux de la bande de conduction est défini par l'Hamiltonien [5]:

$$H = J_{cf} \cdot \vec{S} \cdot \vec{s}$$

où J_{cf} est le paramètre d'échange, \vec{S} est le spin de l'ion de terre rare et \vec{s} celui de l'électron de conduction. La constante de couplage J_{cf} traduit le mélange ou l'hybridation des états f avec les électrons de la bande de conduction:

$$J_{cf} = \frac{V_{cf}^2}{E_F - E_f}$$

Ce paramètre d'interaction J_{cf} dépend de l'élément de matrice V_{cf} qui couple l'état localisé 4f avec l'état de l'électron de conduction. Il dépend aussi de la position relative des niveaux 4f par rapport au niveau de Fermi. Par conséquent le comportement magnétique des composés intermétalliques contenant une terre rare sera déterminé par le paramètre d'échange J_{cf} .

I-4-1. Interactions magnétiques de type RKKY

Le couplage RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) est une interaction quantique de couplage entre des moments magnétiques nucléaires ou des spins d'électrons d localisés de la couche interne d'un métal via les électrons de conduction. Le couplage magnétique entre le spin s de la couche 5d et le spin S de la couche f conduit à une polarisation alternée en signe des électrons de conduction. Il en résulte une interaction d'échange indirect entre deux ions magnétiques à travers la bande de conduction [6-8]. A cause de son caractère oscillatoire, le couplage magnétique de type RKKY peut être ferromagnétique ou antiferromagnétique selon la distance qui sépare deux ions magnétiques. Sur la figure I. 1 on donne la représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques [32, 36].

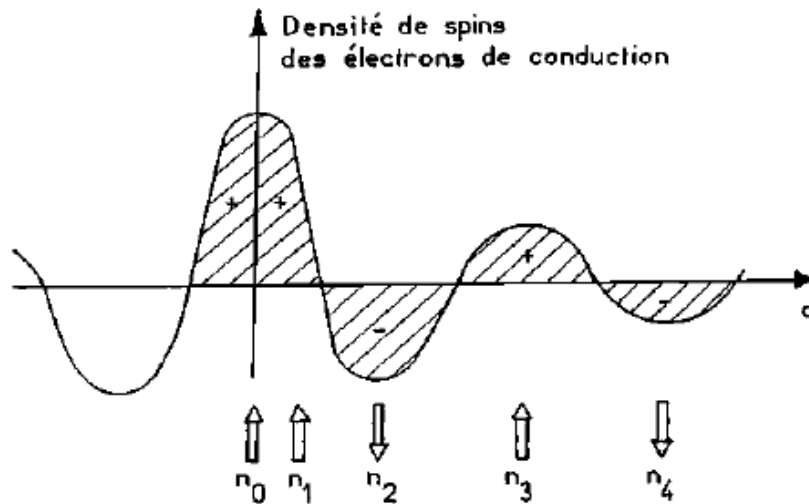


Figure I.1. Représentation schématique de l'interaction d'échange indirect RKKY isotrope. (+) et (-) représentent la polarisation des électrons de conduction en fonction de l'éloignement d de l'ion magnétique situé en site n_0 . \uparrow et \downarrow représentent l'orientation des moments magnétiques [5, 9].

Ce couplage RKKY est caractérisée par une énergie E_{RKKY} qui dépend de J_{cf} [5]:

$$E_{RKKY} \sim J_{cf}^2 N(E_F)$$

avec $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi.

I-4-2. Interactions de type Kondo

L'effet J. Kondo [10] désigne le comportement particulier de certains matériaux à basse température. En 1964, J. Kondo a décrit l'effet d'une impureté magnétique isolée de spin 1/2 dans un métal. L'Hamiltonien de Kondo s'écrit comme suit [10]:

$$H_{KONDO} = -J_{cf} \vec{S}_f \cdot \vec{S}_d$$

où J_{cf} est le paramètre d'échange, \vec{S}_f est le spin de l'atome de terre rare et \vec{S}_d celui de l'électron de conduction.

L'interaction de type Kondo est caractérisée par une énergie E_K qui dépend exponentiellement de la valeur du paramètre J_{cf} :

$$E_K \sim \exp\left[\frac{-1}{J_{cf} \cdot N(E_F)}\right]$$

L'incidence la plus connue de cet effet est l'augmentation de la résistivité électrique qui est attribuée à une diminution du nombre et de mobilité des électrons de conduction [5, 9].

I-4-3. Compétition entre interactions de type RKKY et de type Kondo

En 1967, S. Doniach [11] a décrit la compétition entre les deux types d'interactions à l'aide d'un diagramme de phase représenté à la figure I.2 qui permet de distinguer trois domaines de comportement en fonction de la valeur du paramètre d'échange J_{cf} :

- ❖ Pour de faibles valeurs de J_c , on trouve: $E_K \ll E_{RKKY}$: Les interactions d'échange indirect RKKY dominent les interactions Kondo et le système est dans un état purement magnétique.
- ❖ Pour de fortes valeurs de J_{cf} ($> J_c$), on trouve: $E_K \gg E_{RKKY}$: un état non magnétique de type J. Kondo est observé.
- ❖ Pour des valeurs intermédiaires de J_{cf} , on trouve: $E_K \sim E_{RKKY}$: un état non magnétique de type Kondo est observé. Le système est dans un état magnétique Kondo, mais à basse température une compensation partielle de son moment est observée suite à la présence non négligeable des interactions de type Kondo. La température d'ordre T_M , dans ce domaine, est plus faible que celle prévue par le mécanisme d'échange RKKY.

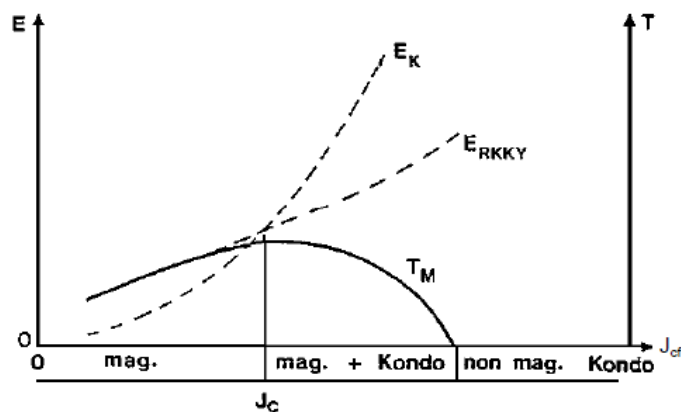


Figure I.2. Représentation schématique de la variation des deux énergies E_K , E_{RKKY} et de la température d'ordre magnétique T_M en fonction de la constante de couplage J_{cf} . [11]

I-4-4. Comportement de valence intermédiaire

Dans les terres rares, on distingue deux groupes, les terres rares normales et les terres rares anormales. La position du niveau 4f par rapport au niveau de Fermi est différent d'un groupe à l'autre. Pour les terres rares normales, le niveau 4f est loin du niveau de Fermi; au contraire, le niveau 4f est très proche du niveau de Fermi dans les systèmes de terre rare anormale. L'application d'une pression (pression physique ou influence chimique) permet ce niveau de se rapprocher de niveau de Fermi. (figure I.3) [12]. L'application d'une pression (pression physique ou effet chimique) permet au niveau 4f de se rapprocher de niveau de Fermi. La position de ces niveaux fondamentaux est prédite par la théorie de Friedrich Hund des termes spectraux. Pour le cas des terres rares anormales, il est usuel de parler de phénomène de valence intermédiaire ou encore de fluctuations thermiques de la valence, puisque ce phénomène révèle des fluctuations thermiques déstabilisantes des moments localisés 4f.

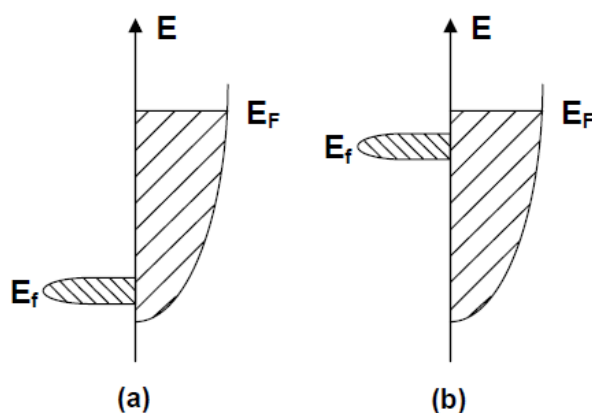


Figure I.3. Représentation schématique des diagrammes énergétiques pour les composés intermétalliques contenant une terre rare normale ou anormale; E_F représente le niveau de Fermi du système et E_f le niveau 4f: (a) Comportement magnétique d'électrons f localisés et (b) Comportement magnétique d'électrons f moins localisés - Systèmes de valence intermédiaire.

I-4-5. Comportement de valence mixte

Dans la notion de valence mixte, la terre rare est dans un état où il y a un mélange de deux configurations f sur des sites cristallographiques différents, c'est le cas de composés contenant d'euporium ($\text{Eu}^{2+}[4f^7]$ et $\text{Eu}^{3+}[4f^6]$) ou de samarium ($\text{Sm}^{2+}[4f^6]$ et $\text{Sm}^{3+}[4f^5]$) et de même pour le cérium lorsque dans un site cristallographique, il y a du cérium trivalent et dans un autre site du cérium de valence intermédiaire.

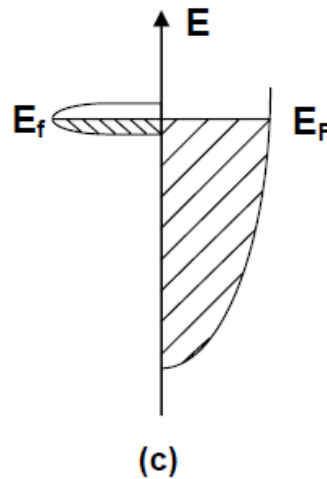


Figure I.4. Représentation schématique du diagramme énergétique pour des systèmes de valence mixte. Les énergies E_F et E_f sont très proches.

I-4-6. Comportement de type "verre de spin"

Les verres de spin sont des composés comportant un petit nombre d'impuretés magnétiques disposées au hasard dans le composé. À chaque impureté est associée un spin. Ces composés se distinguent par la position aléatoire des moments magnétiques et par conséquent une distribution aléatoire de leurs interactions. L'effet conjugué des interactions entre moments et l'énergie d'anisotropie conduisent la formation "d'amas" qui réagissent en bloc à un champ magnétique extérieur.

La transition "verre de spin" est caractérisée par une température de gel T_g :

- ✚ Pour $T > T_g$, le système est dans un état paramagnétique et sa susceptibilité suit une loi de Curie.
- ✚ Pour $T \sim T_g$, les moments ont une orientation privilégiée dans le cristal. Les amas répondent au champ magnétique avec une certaine "viscosité" d'autant plus considérable que leur volume est grand.
- ✚ Pour $T < T_g$, les amas se trouvent figés et la susceptibilité a donc tendance à diminuer.

La présence simultanée de deux facteurs mène à l'apparition d'un état "verre de spin" dans les matériaux: un désordre cristallographique et une frustration des interactions magnétiques. Selon ces deux paramètres, les états magnétiques fondamentaux peuvent facilement être classés, comme présentés à la figure I.5 [13].

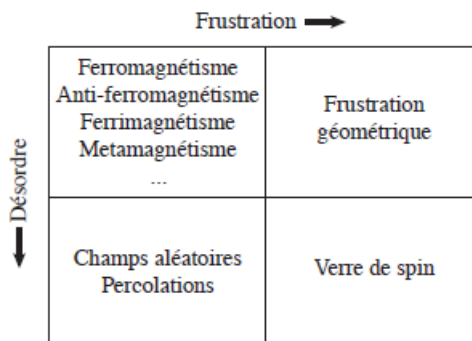


Figure I.5. États magnétiques fondamentaux selon le niveau de frustration et de désordre.

I-4-7. Comportement de type "Fermions lourds"

Les composés à fermions lourds sont en général des intermétalliques contenant d'ions de terre rare ou d'actinide, présentant dans les deux cas une couche f incomplète associée à un moment magnétique plus ou moins localisé. Ce phénomène s'observe à basse température généralement de l'ordre de quelques K. La première découverte sur ce système remonte à 1975 par Andres, Graebner et Ott après une étude expérimentale menée sur la chaleur spécifique et la résistivité du CeAl₃ à basse température [14].

Des comportements de ce type ont été observés dans d'autres composés: CeCu₂Si₂ [15], UBe₁₃ [16], CeCu₆ [17], UNi₂Al₃ [18], UPd₂Al₃ [19].

L'apparition du comportement de type "Fermions lourds" est attachée à l'accroissement à basse température des fluctuations de type Kondo. Celles-ci sont à l'origine de la formation au niveau de Fermi d'un niveau résonnant dit "d'Abrikosov-Suhl" ayant une grande densité d'états et une largeur très faible (Figure I.6).

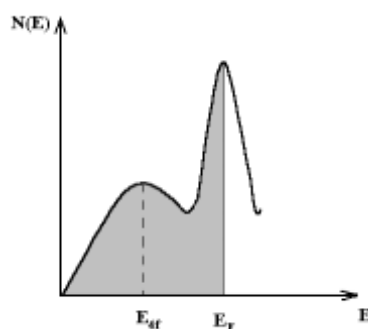


Figure I.6. Représentation schématique de la densité d'états pour les systèmes "Fermions lourds" où apparaît le niveau résonnant "d'Abrikosov - Suhl".

I-5. Le système ternaire Ce-Ni-Ge

En 1996, P. Salamakha et al. ont étudié le système ternaire Ge-Ni-Ge en montrant vingt composés [20]. Le diagramme de phase de ces composés est présenté sur la figure I.7 et le tableau 1. 3 données cristallographiques. Après cela, il y a eu de nombreuses études par des scientifiques afin d'identifier les propriétés structurales et physiques de ces composés, parmi lesquelles nous citons:

* L'étude qui a été réalisée en 2002 par L. Durivault [9] sur: (les relations structures - propriétés magnétiques dans les germaniures antiferromagnétiques : $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ge}_7$ ($\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$), Ce_2NiGe_6 (Ce_2CuGe_6), CeNiGe_3 et CeNiGe_2 ; structures cristalline et magnétique du germaniure ternaire $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$; les germaniures ternaires ferrimagnétiques Ce_3NiGe_2 et Ce_3CoGe_2 ; comportement de type "verre de spin" du germaniure ternaire Ce_2NiGe_3 ; les germaniures CeNi_9Ge_4 et $\text{CeNi}_{4.25}\text{Ge}_{0.75}$, CeNiGe , $\text{Ce}_3\text{Ni}_4\text{Ge}_4$ et CeNi_2Ge_2 non magnétiques),

- ✓ L'étude des propriétés de l'intermétallique LaNi_2Ge_2 (isostructural au germaniure CeNi_2Ge_2), qui cristallise dans le système quadratique de structure type ThCr_2Si_2 [21],
- ✓ L'étude monocristal de CeNiGe_2 hautement anisotrope [22, 23],
- ✓ L'étude de la structure cristalline et le comportement du réseau Kondo de CeNi_9Si_4 (isostructural au germaniure CeNi_9Ge_4), qui cristallise dans le système quadratique de structure type $\text{CeNi}_{8.5}\text{Si}_{4.5}$ [24],
- ✓ L'étude des propriétés structurales et magnétiques de RE_2NiGe_3 (RE=La et Ce) [25].

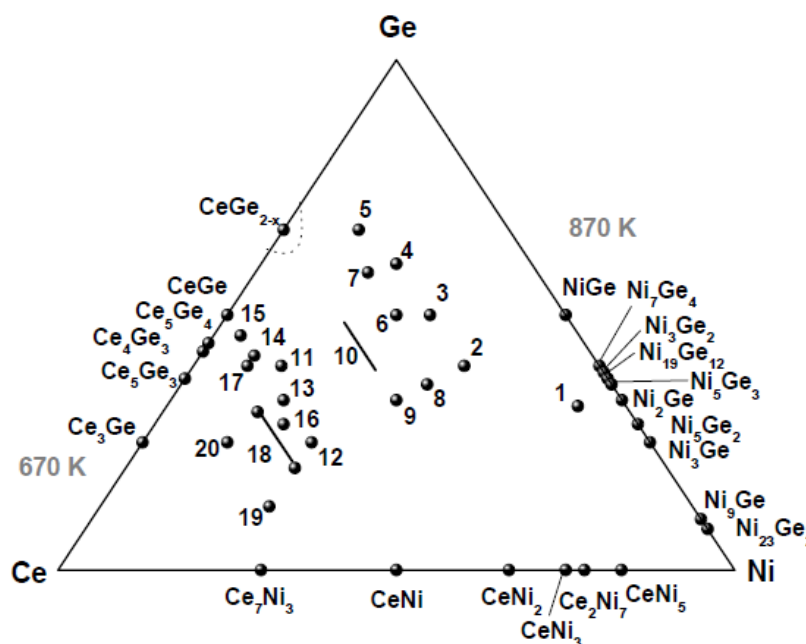


Figure I.7. Diagramme de phase ternaire à 670 et 870 K du système Ce-Ni-Ge d'après P. Salamakha et al. [9, 20]. Les numéros se rapportent aux composés identifiés au tableau I.1.

Tableau I.3. Données cristallographiques des composés ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge d'après P. Salamakha [9, 20] sauf exception*. Les numéros (N°) correspondent à ceux indiqués sur la figure I.7.

N°	Composé	Structure type	Groupe d'espace	Paramètres (Å)		
				a	b	c
1	CeNi _{8.5} Ge _{4.5}	CeNi _{8.5} Si _{4.5}	I4/mcm	7.9702(4)		11.7516(6)
2	CeNi ₂ Ge ₂	CeGa ₂ Al ₂	I4/mmm	4.150		9.854
3	Ce ₂ Ni ₃ Ge ₅	U ₂ Co ₃ Si ₅	Ibam	9.790(5)	11.842(7)	5.928(4)
4	CeNiGe ₃	SmNiGe ₃	Cmmm	4.140(2)	21.824(4)	4.174(2)
5	Ce ₂ NiGe ₆	Ce ₂ CuGe ₆	Amm2	4.0695(6)	4.1668(5)	21.705(3)
6	CeNiGe ₂	CeNiSi ₂	Cmcm	4.260(2)	16.793(6)	4.215(2)
7	Ce ₃ Ni ₂ Ge ₇	U ₃ Fe ₂ Si ₇	Cmmm	4.243(1)	25.758(5)	4.289(1)
8	Ce ₃ Ni ₄ Ge ₄	U ₃ Ni ₄ Si ₄	Immm	4.1162(5)	4.1829(3)	23.962(3)
9	CeNiGe	TiNiSi	Pnma	7.2418(3)	4.3078(2)	7.2408(4)
10	Ce(Ni, Ge) ₂	AlB ₂	P6/mmm	4.1618(4)		4.2665(7)
11	Ce _{0.47} Ni _{0.13} Ge _{0.40}	inconnu				
12	Ce ₂ NiGe	inconnu				
13	Ce ₃ NiGe ₂	La ₃ NiGe ₂	Pnma	11.924(6)	4.311(2)	11.624(7)
14	Ce _{0.50} Ni _{0.08} Ge _{0.42}	inconnu				
15	Ce _{0.50} Ni _{0.04} Ge _{0.46}	inconnu				
16	Ce ₁₁ Ni ₄ Ge ₆	La ₁₁ Ni ₄ Ge ₆	C2/m	18.236(9)	4.321(3) γ = 106.74(4)°	13.939(9)
17	Ce _{0.52} Ni _{0.08} Ge _{0.40}	inconnu				
18	Ce _{0.55} Ni _{0.14-0.25} Ge _{0.31-0.20}	inconnu				
19	Ce ₅ Ni ₂ Ge	inconnu				
20	Ce ₅ NiGe ₂	inconnu				

I-6. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons montré dans un premier temps le progrès des études sur les intermétalliques qui ont attirés l'attention du monde entier pour leurs avantages, surtout que ces matériaux se caractérisent par l'existence du caractère covalent ou ionique des liaisons interatomiques en plus du caractère métallique qui leur confère un caractère unique et ont des propriétés très importantes. Dans un second temps, nous avons fait une présentation sur les composés intermétalliques à base de terres rares, surtout les composés RE-T-X qui combinent trois types d'atomes différents: les lanthanides (RE: Ce et La), les éléments de transition (T), dont le nickel et les éléments de bloc p (X), dont le germanium. qui caractérisent par leurs diverses observations intéressantes en magnétisme telles que: la supraconductivité, l'effet Kondo, fermions lourds, phénomène de valence intermédiaire, fluctuations thermiques de la valence, le comportement du verre de spin, Enfin, nous avons terminé par donner quelques études sur le système ternaire Ge-Ni-Ge.

Références

- [1] S. Sarkar, S.C. Peter, Single crystal growth of europium and ytterbium based intermetallic compounds using metal flux technique, *Journal of Chemical Sciences*, 124 (2012) 1385-1390.
- [2] J. Lawrence, Y.-Y. Chen, J. Thompson, H. Borges, Pressure Dependence of the Resistivity of CE_3AL , in: *Theoretical and Experimental Aspects of Valence Fluctuations and Heavy Fermions*, Springer, (1987), 433-436.
- [3] A. Pikul, D. Kaczorowski, Z. Bukowski, K. Gofryk, U. Burkhardt, Y. Grin, F. Steglich, Localization of magnetic moments of cerium in single crystalline $CePt_4In$, *Physical Review B*, 73 (2006) 092406.
- [4] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32 (1976) 751-767.
- [5] S. Pechev, Thèse de doctorat, université Bordeaux 1 France (1998).
- [6] M.A. Ruderman, C. Kittel, Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons, *Physical Review*, 96 (1954) 99.
- [7] K. Yosida, Magnetic properties of Cu-Mn alloys, *Physical Review*, 106 (1957) 893.
- [8] J. Sakurai, Y. Kubo, T. Kondo, J. Pierre, E. Bertaut, Relations between the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interaction electron concentration and crystal structure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34 (1973) 1305-1316.
- [9] L. Durivault, Thèse de doctorat, « Influence de la composition chimique sur le comportement physique des germaniures ternaires appartenant au système Ce-Ni-Ge. Détermination des structures magnétiques ». Soutenue le 4 Novembre 2002 à université Bordeaux 1 France (2002).
- [10] J. Kondo, Resistance minimum in dilute magnetic alloys, *Progress of theoretical physics*, 32 (1964) 37-49.
- [11] S. Doniach, The Kondo lattice and weak antiferromagnetism, *physica B+ C*, 91 (1977) 231-234.
- [12] B. Coqblin, *Magnetism of Metals and Alloys*", édité par M. Cyrot, North Holland Publishing Company, Chap. 3,(1982) 295-377., in.
- [13] A. Ramirez, Strongly geometrically frustrated magnets, *Annual Review of Materials Science*, 24 (1994) 453-480
- [14] K. Andres, J. Graebner, H. Ott, 4 f-Virtual-Bound-State Formation in $CeAl_3$ at Low Temperatures, *Physical Review Letters*, 35 (1975) 1779.

- [15] F. Steglich, J. Aarts, C. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, H. Schäfer, Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂, Physical Review Letters, 43 (1979) 1892.
- [16] H. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. Smith, U be 13: An unconventional actinide superconductor, Physical review letters, 50 (1983) 1595
- [17] A. Schröder, H. Schlager, H. Löhneysen, Magnetization of CeCu₆ at low temperatures, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 108 (1992) 47-48.
- [18] C. Geibel, S. Thies, D. Kaczorowski, A. Mehner, A. Grauel, B. Seidel, U. Ahlheim, R. Helfrich, K. Petersen, C. Bredl, A new heavy-fermion superconductor: UNi₂Al₃, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 83 (1991) 305-306.
- [19] C. Geibel, C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C. Bredl, A. Böhm, M. Rau, A. Grauel, R. Caspary, R. Helfrich, Heavy-fermion superconductivity at T_c=2K in the antiferromagnet UPd₂Al₃, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 84 (1991) 1-2.
- [20] P. Salamakha, J. Ste, O. Bodak, Isothermal section of the NdFeSi system at 870 K, Journal of alloys and compounds, 242 (1996) L1-L2.
- [21] I. Shein, A. Ivanovskii, Structural, electronic, elastic properties and chemical bonding in LaNi₂P₂ and LaNi₂Ge₂ from first principles, Intermetallics, 26 (2012) 1-7.
- [22] A. Pikul, D. Kaczorowski, Z. Bukowski, T. Plackowski, K. Gofryk, Single-crystal study of highly anisotropic CeNiGe₂, Journal of Physics: Condensed Matter, 16 (2004) 6119.
- [23] M.-H. Jung, N. Harrison, A.H. Lacerda, H. Nakotte, P. Pagliuso, J. Sarrao, J. Thompson, Magnetocrystalline anisotropy in a single crystal of CeNiGe₂, Physical Review B, 66 (2002) 054420
- [24] H. Michor, M. El-Hagary, C. Paul, E. Bauer, G. Hilscher, P. Rogl, G. Giester, Crystal structure and Kondo lattice behavior of CeNi₉Si₄, Physical Review B, 67 (2003) 224428.
- [25] D. Kalsi, S. Rayaprol, V. Siruguri, S.C. Peter, Neutron diffraction studies on structural and magnetic properties of RE₂NiGe₃ (RE= La et Ce), Journal of Solid State Chemistry, 217 (2014) 113-119.

Chapitre II

Le cadre théorique sur les méthodes de calcul

II-1. Introduction

Depuis le début du XXe siècle, siècle marqué par la naissance de la mécanique quantique, qui est venu résoudre certains problèmes que la physique classique ne pouvait résoudre, la recherche n'a pas cessé d'expliquer les phénomènes se produisant au niveau des atomes.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) cherche à étudier les propriétés des matériaux, par l'utilisation des lois de la mécanique quantique. la méthode ab-initio basée sur la DFT a été utilisée durant les dernières 40 ans sur des systèmes de dizaine d'atomes à des systèmes de quelques centaines d'atomes nos jours et ça pour l'étude des propriétés physiques des solides. C'est donc une simulation numérique de choix qui a attirée ainsi l'attention du monde sur ses avantages, en conséquence plusieurs composés ont été largement étudiés.

II-2. Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger décrit un corps solide de N noyaux et Ne électrons dans son état fondamental indépendante du temps[1-4]:

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

Où : \hat{H} est l'Hamiltonien total du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), Ψ : la fonction d'onde, et E : est l'énergie propre.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{N-e} + \hat{U}_{N-N} \quad (\text{II. 2})$$

Où :

$$\hat{T}_e : \text{l'énergie cinétique totale des électrons: } \hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i$$

$$\hat{T}_N : \text{l'énergie cinétique totale des noyaux: } \hat{T}_N = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}}$$

$$U_{e-e} : \text{l'énergie potentielle de répulsion des électrons entre eux: } \hat{U}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\hat{U}_{N-e} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons : } \hat{U}_{N-e} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|}$$

$$\hat{U}_{N-N} : \text{l'énergie potentielle d'interaction des noyaux entre eux: } \hat{U}_{N-N} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}$$

Z_{α} et Z_{β} sont la charge des noyaux α et β .

En raison du degré élevé de complexité il est impossible de résoudre cette équation sans appliquer quelques approximations.

II-3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'équation (II. 1) peut être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (dite aussi l'approximation adiabatique) [5] qui découple le mouvement des électrons et des noyaux parce que le mouvement des particules lourdes (noyaux) et légères (électrons) est fort différent. Donc après cette simplification, l'Hamiltonien ne comporte que [6] trois termes, deux termes de l'énergie cinétique (T_e) et le potentielle des électrons (U_{e-e}), et le troisième terme qui représente l'énergie potentiel des électrons dans le potentiel des noyaux fixes.

Nous pouvons écrire l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde, électronique et nucléaire car l'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique, et elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

L'équation de Schrödinger et l'Hamiltonien peuvent s'écrire alors comme suit:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi_n(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{r}) \quad (\text{II. 3})$$

Où: Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire et Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique qui doit satisfaire l'équation :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II. 4})$$

Où \hat{H}_e est l'Hamiltonien électronique donné par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{N-e} \quad (\text{II. 5})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer ne permet cependant pas à elle seule à solutionner l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent attachée à l'approximation de Hartree.

II-4. L'approximation du champ auto-cohérent (self consistent)

II-4-1. L'approximation de Hartree

Hartree a proposé une approximation qui consiste à réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule [6]. Dans cette approximation, on considère les électrons comme indépendants chacun d'eux, se mouvant dans le champ moyen créé par les autres électrons et par les noyaux.

L'équation de Schrödinger selon l'approximation de Hartree (à une particule) s'écrit sous la forme [7]:

$$\hat{h}_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 6})$$

Où: l'Hamiltonien \hat{h}_i à un électron est donné par :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_i(\vec{r}) \quad (\text{II.7})$$

Où: $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel dû aux interaction noyaux-noyaux et celles des autres électron-noyaux dans le système, et $\hat{V}_i(\vec{r})$ le potentiel de Hartree pour le i ème électron qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons.

$$\hat{V}_i(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \quad (\text{II.8})$$

Où: $\rho_i(\vec{r})$ la densité d'électrons est donné par [8]:

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.9})$$

En utilisant les équations (I.5), (I.6), (I.7) et (I.8), on trouve les équations de Hartree pour un système mono-électronique [8] :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

L'algorithme général suivit pour résoudre ces équations est dit auto cohérent ou SCF (self consist field).

Les conséquences de cette approximation sont [9]:

- ❖ La répulsion coulombienne totale est surestimée,
- ❖ Le principe de Pauli n'est pas respecté,
- ❖ On ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

II-4-2. L'approximation de Hartree-Fock (AHF)

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Pour corriger ça, Hartree et Fock [10] ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [11]:

$$\varphi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

Où: $\vec{\sigma}_i$ représente le spin.

La fonction φ donnée par l'équation (II. 11) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule [8] :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3(\vec{r}') - \sum_{\substack{j=i \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int \frac{|\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')|}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3(\vec{r}') \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 12})$$

Où: $\delta_{\sigma_i\sigma_j}$ représente le symbole de Kroneker.

Les conséquences de cette approximation peuvent être résumées aux points suivants [9]:

- Elle obéit au principe de Pauli,
- Il n'y a pas de self interaction,
- Elle introduit l'effet d'échange,
- Elle ne prend pas en considération l'effet de corrélation.

II-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été présentée pour la première fois dans un article de Hohenberg et Kohn en 1964 [12-16]. La DFT est une méthode ab initio de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps Ψ . L'idée de cette théorie est basée sur le modèle développé par Thomas et Fermi en 1927 [17, 18].

II-5-1. Théorème de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn suivants [12]:

- ❖ Le premier montre la relation bijective entre la densité électronique et le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ (créé par les noyaux). Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.
- ❖ Le second stipule que l'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho(\vec{r})]$, et l'énergie de l'état fondamental est égale au minimum global de cette fonctionnelle pour lequel $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$ [19, 20].

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 13})$$

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

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3 \quad (\text{II. 14})$$

Où $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique (la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn) :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II. 15})$$

Elle est dite universelle, car elle est commune pour tout système électronique, puisqu'elle ne dépend que de la densité (qui est déterminé par le $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ qui diffère d'un système à un autre) [21]. Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique du système à l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel. Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes [9]:

- $\rho(\vec{r}) \geq 0$
- $\int_{\Omega} \rho(\vec{r}) \cdot d^3r = N_e$, avec N_e est le nombre total d'électrons et Ω le volume du système.

II-5-2. L'approche de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (KS) [13] ont proposé de remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif [22].

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent aussi. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif s'écrit comme suit :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (\text{II. 16})$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$: désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique appelée énergie d'échange-corrélation.

$V_{\text{ext}}(\vec{r})$: inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le

traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ [13].

L'équation de Schrödinger selon l'approche de Kohn-Sham s'écrit sous la forme [22, 23]:

$$\hat{H}_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = [-\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{eff}(\vec{r})]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS}\varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 17})$$

Avec : $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ le potentiel effectif qui est la somme de trois potentiels :

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{XC}(\vec{r}) \quad (\text{II. 18})$$

Où :

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3(\vec{r}') : \text{est le potentiel de Hartree,}$$

$$\hat{V}_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} : \text{est le potentiel d'échange et corrélation.}$$

Et : $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2$ est la densité qui minimise l'énergie du système.

II-5-3. L'approximation de la densité locale (LDA)

Les travaux de Kohn et Sham ont ouvert les portes à d'autres travaux pour trouver une forme approchée du potentiel d'échange et de corrélation car la connaissance du vrai potentiel d'échange et corrélation reste un challenge à relever. Kohn et Sham ont exprimé le potentiel d'échange et de corrélation à l'aide de l'énergie d'échange et corrélation donnée par :

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 19})$$

Et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot d\vec{r}^3 \quad (\text{II. 20})$$

Où : $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La densité d'énergie $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ est généralement calculée par la méthode de Monte Carlo quantique [24].

Ceci est connu par l'approximation de la densité locale (LDA). Plusieurs travaux ont développés les paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation : Wigner [25], Vosko-Wilk-Nussair [26], Perdew-Zunger [27], à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels de Ceperley et Alder [28] sur le gaz d'électrons.

II-5-4. L'approximation de la densité locale de spin (LSDA)

L'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation) a donné de bons résultats dans plusieurs domaines de la physique des solides et de la chimie quantique, à l'exception de quelques échecs subits par cette approximation. Pour corriger les erreurs de la LDA [29, 30], on fait appel à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA: Local Spin Density Approximation) [31, 32] où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas s'écrit comme suit:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) \cdot dr^3 \quad (\text{II. 21})$$

Où : ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} représentent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin haut et bas ($\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$).

II-5-5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [33, 34] est une amélioration de l'approximation LDA (ou LSDA), où on tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange et corrélation des termes dépendant du gradient de la densité. Dans cette approximation l'énergie d'échange et corrélation est donnée sous la forme suivante:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \cdot \rho(\vec{r}) \cdot dr^3 \quad (\text{II. 22})$$

Où : $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Beaucoup de travaux ont été accomplis sur cette approximation, jusqu'à l'arrivée de la méta-GGA [35, 36], qui est très complexe, et certaines formes d'elle n'ont pas une expression explicite pour $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$. Une autre alternative c'est de mélanger le terme d'échange du modèle de Hartree-Fock avec la fonctionnelle de corrélation de la DFT [37, 38], les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de fonctionnelles hybrides, mais le terme d'échange est sur corrigé.

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

II-6. La DFT et les systèmes cristallins

La résolution des équations de Kohn-sham permet de déterminer les fonction propres qui sont soumises à un potentiel extérieur pour un solide cristallin infini qui obéit aux

conditions limites périodique de Born-Von karmen (conditions BVK) [39]. Ce potentiel qui a la périodicité du cristal tel que :

$$\hat{V}_{ext}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r} + \vec{a}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r} + s \cdot \vec{a}) \quad (\text{II. 23})$$

Avec \vec{a} le vecteur de translation et s un entier.

D'après Bloch [40], les fonctions propres d'un hamiltonien qui contient un tel potentiel périodique et faible ont la forme :

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \cdot u_n(\vec{k}, \vec{r}) \cdot e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II. 24})$$

Où $u_n(\vec{k}, \vec{r})$ est une fonction qui a la périodicité du système :

$$u_n(\vec{k}, \vec{r}) = u_n(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) = u_n(\vec{k}, \vec{r} + s \cdot \vec{a}) \quad (\text{II. 25})$$

Avec :

Ω : le volume du système,

n : le nombre quantique qui représente l'indice de la bande d'énergie,

\vec{k} : un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin.

On peut alors décomposer la fonction d'onde en une série de Fourier, on obtient :

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \Omega^{-\frac{1}{2}} \cdot \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \cdot e^{i \cdot (\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{II.26})$$

Où \vec{G} est un vecteur d'onde du réseau réciproque.

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème qui consiste à résoudre un nombre infini d'équations monoélectroniques en celui de la résolution de nombre fini d'équations monoélectroniques pour un nombre infini de points dans le réseau réciproque. Si on injecte la fonction (25) dans les équations Kohn et Sham (KS) on obtient :

$$[T(\vec{k} + \vec{G}) + V_H(\vec{G}) + V_{ext}(\vec{G}) + V_{XC}(\vec{G}) - \varepsilon_n(\vec{k})] C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) = 0 \quad (\text{II. 27})$$

Où $V_H(\vec{G})$, $V_{ext}(\vec{G})$ et $V_{XC}(\vec{G})$ sont les transformés de Fourier des opérateurs de potentiels de Hartree, externe et d'échange-corrélation respectivement. On peut solutionner le système d'équations séculaires (II.26) par diagonalisation numérique ou bien par application du principe variationnel en ajustant les coefficients (les vecteurs propres) $C_{n,\vec{k}}(\vec{G})$ pour minimiser l'énergie.

Pour représenter une fonction d'onde mono-électronique on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Néanmoins, en pratique, le choix de nombre des ondes planes utiliser est tronqué par une énergie de coupure notée E_{cut} . Cette énergie permet de limiter la base aux

ondes planes dont le vecteur d'onde. Plus E_{cut} est grande, plus la base est considérable mais plus le temps de calcul est important [23].

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II. 28})$$

II-7. Le code de WIEN2k

La simulation par ordinateur est devenue ces deux ou trois dernières décennies de plus en plus importante pour déterminer les différentes propriétés physiques des matériaux. Nos calculs ont été effectués à partir des premiers principes avec des ondes planes (Plane Wave Pseudo Potential : PWPP). La méthode est exécutée dans le programme de simulation WIEN2k [41, 42].

Ce logiciel a été développé à l'institut de Chimie des matériaux à l'université technique de Vienne et publié par Blaha P et al. et a subi plusieurs mises à jour: Wien93, wien95 et wien97...[43]. WIEN2k est un programme qui emploie la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés des solides tel que : les propriétés structurales, les constantes élastiques, les structures de bande, la densité d'états, les densités de charge et les propriétés optiques. Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration spéciale des Kpoints dans la première zone de Brillouin. Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN 90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX.

WIEN2k est un logiciel souple qui est devenu avec d'autres programmes le choix des chercheurs pour exécuter des calculs avancés et fournir de bons résultats sur les propriétés physiques des matériaux [44-47]. Ce logiciel utilise la mécanique quantique, mécanique moléculaire, modélisation, et la simulation pour étudier ces propriétés. Il a été autorisé par des centaines de groupes d'utilisateurs et compte plusieurs citations sur Google scholar (Blaha WIEN2k).

II-8. Propriétés mécaniques

II-8-1. Propriétés élastiques

En utilisant le code wien2k, on peut calculer les constantes élastiques C_{ij} , lesquelles jouent un rôle très important dans la résistance mécanique du matériau et montrent la réponse d'un matériau aux forces extérieures. Ils nous renseignent également sur l'anisotropie du matériau et, enfin, sur la stabilité mécanique de la structure.

Pour nos structures étudiées, les systèmes orthorhombique, tétragonal et hexagonal, possèdent 6, 5 et 9 constantes élastiques indépendantes respectivement; la matrice de ces constantes prend la forme suivante [48, 49]:

* **Pour le système orthorhombique:**

$$\left\{ \begin{array}{cccccc} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{array} \right\} \quad (\text{II. 29})$$

Les constantes élastiques indépendantes sont : $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}$ et C_{66} .

* **Pour le système tétragonal:**

$$\left\{ \begin{array}{cccccc} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{array} \right\} \quad (\text{II. 30})$$

Les constantes élastiques indépendantes sont : $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ et C_{66} .

* **Pour le système hexagonal:**

$$\left\{ \begin{array}{cccccc} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{array} \right\} \quad (\text{II. 31})$$

Les constantes élastiques indépendantes sont : $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$ et C_{44} . La sixième constante élastique C_{66} , est une combinaison linéaire de C_{11} et de C_{12} [$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$].

Les conditions de stabilité mécanique (les critères de Born) pour ces systèmes sont [50]:

*** Pour le système orthorhombique:**

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{66} > 0 \\ C_{55} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} > 0 \\ C_{11}C_{22} > C_{12}^2 \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} \\ -C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \end{array} \right. \quad (\text{II. 32})$$

*** Pour les systèmes tétragonal et hexagonal:**

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{66} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} > |C_{12}| \\ 2 \cdot C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \end{array} \right. \quad (\text{II. 33})$$

Dans un solide homogène, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant les contraintes aux déformations. Nous avons déterminé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas CHARPIN et implémentée dans le code WIEN2k [42]. Le calcul des constantes élastiques exige la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Ce calcul change d'un système à l'autre comme suit:

Les constantes élastiques sont décrites par un développement de Taylor de l'énergie totale $E = (V, \delta)$ du system, et cela pour de petites contraintes δ de la maille.

Si on considère R comme étant la matrice des vecteurs de Bravais d'un crystal, la distorsion de la maille R' est exprimée par la multiplication de R par une matrice de distorsion symétriques ($\delta_{xy} = \delta_{yx}$) D , c-à-d, ($R' = R * D$).

*** Pour le système orthorhombique:**

Pour une structure orthorhombique, avec comme vecteurs de translation $(0, \frac{1}{2}, \frac{c}{2b})$, $(\frac{a}{2b}, 0, \frac{c}{2b})$ et $(\frac{a}{2b}, \frac{1}{2}, 0)$, la matrice de Bravais s'écrit :

$$R = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & \frac{c}{b} \\ \frac{a}{b} & 0 & \frac{c}{b} \\ \frac{a}{b} & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 34})$$

Les matériaux à structure orthorhombique possèdent neuf constants élastiques indépendants: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}$ et C_{66} qu'on peut déterminer facilement en résolvant un système de neuf équations :

Les trois premières constantes élastiques C_{11}, C_{22} et C_{33} sont obtenues par les matrices de distorsion suivantes D_1, D_2 et D_3 , respectivement, et correspondent à une contrainte du réseau le long des axes x, y et z, respectivement. Ces matrices de distorsion sont écrites comme :

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 35})$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 36})$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{II. 37})$$

Dans toutes ces distorsions, la symétrie du réseau reste orthorhombique. Le volume change par cette distorsion. L'énergie associée à ces distorsions D_1, D_2 et D_3 est respectivement:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(\tau_1 \delta + \frac{C_{11}}{2} \delta^2) \quad (\text{II. 38})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(\tau_2 \delta + \frac{C_{22}}{2} \delta^2) \quad (\text{II. 39})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(\tau_3 \delta + \frac{C_{33}}{2} \delta^2) \quad (\text{II. 40})$$

A partir de ces relations, on obtient les constantes élastiques C_{11}, C_{22} et C_{33} .

Pour calculer les coefficients C_{44}, C_{55} et C_{66} , on utilise des distorsions de cisaillement monocliniques à volume conservé données par :

$$D_4 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 41})$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \\ \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 42})$$

$$D_4 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ \frac{\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 43})$$

L'énergie correspondant aux distorsions D_4 , D_5 et D_6 s'écrit comme suit respectivement:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_4\delta + 2C_{44}\delta^2) \quad (\text{II. 44})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_5\delta + 2C_{55}\delta^2) \quad (\text{II. 45})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0(2\tau_6\delta + 2C_{66}\delta^2) \quad (\text{II. 46})$$

Enfin, pour calculer les coefficients C_{12} , C_{13} et C_{23} , on utilise les distorsions orthorhombiques à volume conservé de types suivant :

$$D_7 = \begin{pmatrix} \frac{1+\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1-\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 47})$$

$$D_8 = \begin{pmatrix} \frac{1+\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 48})$$

$$D_9 = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1+\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\delta}{(1-\delta^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 49})$$

Respectivement. Par conséquent, la symétrie du réseau reste orthorhombique. L'énergie associée à ces distorsions D_7 , D_8 et D_9 est:

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0[(\tau_1 - \tau_2)\delta + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})\delta^2] \quad (\text{II. 50})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0[(\tau_1 - \tau_3)\delta + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})\delta^2] \quad (\text{II. 51})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0[(\tau_2 - \tau_3)\delta + \frac{1}{2}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})\delta^2] \quad (\text{II. 52})$$

*** Pour le système hexagonal:**

Pour une structure Hexagonal, avec comme vecteurs de translation $(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{-1}{2}a, 0)$, $(0, a, 0)$ et $(0, 0, c)$ la matrice de Bravais R s'écrit :

$$R = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2}a & \frac{-1}{2}a & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad (\text{II. 53})$$

En notation Voigt, la matrice de distorsion symétrique s'écrit:

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{\delta_6}{2} & \frac{\delta_5}{2} \\ \frac{\delta_6}{2} & 1 + \delta_2 & \frac{\delta_4}{2} \\ \frac{\delta_5}{2} & \frac{\delta_4}{2} & 1 + \delta_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 54})$$

L'énergie du système contraint est exprimée en fonction d'un développement de Taylor autour des paramètres de distorsion :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left[\sum_{i=1}^6 \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + o(\delta^3) \right] \quad (\text{II. 55})$$

$E(V_0, 0)$ est l'énergie interne initiale du cristal non contraint, τ_i sont liés à la contrainte sur le cristal, C_{ij} sont les constantes élastiques et V_0 est le volume du système hexagonal non contraint.

Les matériaux à structure hexagonal possèdent cinq constants élastiques indépendants: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}$ et C_{44} . Les cinq distorsions utilisées pour déterminer ces cinq constantes ainsi que les équations d'énergie sont décrites ci-dessous:

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 56})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta (\tau_1 + \tau_2) + V_0 [(C_{11} + C_{12}) \delta^2 + o(\delta^3)] \quad (\text{II. 57})$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 58})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 [(C_{11} - C_{12}) \delta^2 + o(\delta^3)] \quad (\text{II. 59})$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{II. 60})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta \tau_3 + V_0 \left[C_{33} \frac{\delta^2}{2} + o(\delta^3) \right] \quad (\text{II. 61})$$

$$D_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \delta & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 62})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta \tau_5 + V_0 [2C_{55} \delta^2 + o(\delta^3)] \quad (\text{II. 63})$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} (1 + \delta)^{-\frac{1}{3}} & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \delta)^{-\frac{1}{3}} & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)^{\frac{2}{3}} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 64})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 [C_{zz} \frac{\delta^2}{9} + o(\delta^3)] \quad (\text{II. 65})$$

$$\text{avec } C_{zz} = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{II. 66})$$

*** Pour le système tétragonal:**

Pour une structure tétragonal, avec comme vecteurs de translation $(\frac{1}{a}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{a}, 0)$ et $(0, 0, \frac{1}{c})$ la matrice de Bravais R s'écrit :

$$R = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 67})$$

En notation Voigt, la matrice de distorsion symétrique s'écrit:

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{\delta_6}{2} & \frac{\delta_5}{2} \\ \frac{\delta_6}{2} & 1 + \delta_2 & \frac{\delta_4}{2} \\ \frac{\delta_5}{2} & \frac{\delta_4}{2} & 1 + \delta_3 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 68})$$

L'énergie du système contraint est exprimée en fonction d'un développement de Taylor autour des paramètres de distorsion :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 [\sum_{i=1}^6 \tau_i \delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 C_{ij} \delta_i \delta_j + o(\delta^3)] \quad (\text{II. 69})$$

Les matériaux à structure tétragonal possèdent six constants élastiques indépendants: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ et C_{66} . Les six distorsions utilisées pour déterminer ces cinq constantes ainsi que les équations d'énergie sont décrites ci-dessous:

$$D_1 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 70})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 [(C_{11} + C_{12})\delta^2 + o(\delta^3)] \quad (\text{II. 71})$$

$$D_2 = \begin{pmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\delta)^2} \end{pmatrix} \quad (\text{II. 72})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 [(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13})\delta^2 + o(\delta^3)] \quad (\text{II. 73})$$

$$D_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{II. 74})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left[\frac{C_{33}}{2} \delta^2 + o(\delta^3) \right] \quad (\text{II. 75})$$

$$D_4 = \begin{pmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 & \delta \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ \delta & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 76})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 [(C_{11} - C_{12})\delta^2 + o(\delta^4)] \quad (\text{II. 77})$$

$$D_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & \delta \\ \delta & \delta & 1 + \delta^2 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 78})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 [4C_{44}\delta^2 + o(\delta^4)] \quad (\text{II. 79})$$

$$D_6 = \begin{pmatrix} (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} & \delta & 0 \\ \delta & (1 + \delta^2)^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II. 80})$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 [2C_{66}\delta^2 + o(\delta^4)] \quad (\text{II. 81})$$

Le module de compression et de cisaillement décrivent souvent le comportement élastique du matériau. Dans le cas des cristaux simples, ces paramètres peuvent être calculés en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre des approximations de Voigt (V) [51], de Reuss (R) [52] et de Hill (H) [53]. Le module de compression B et le module de cisaillement G , pour le cas des structures étudiées ont la forme suivante:

* Pour le système orthorhombique:

$$2B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{23} + C_{13})}{9} \quad (\text{II. 82})$$

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 2(S_{12} + S_{23} + S_{13})} \quad (\text{II. 83})$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{23} - C_{13}}{15} + \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{5} \quad (\text{II. 84})$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{23} - S_{13}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (\text{II. 85})$$

* Pour le système tétragonal:

$$B_V = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{II. 86})$$

$$B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(2S_{13} + S_{12})} \quad (\text{II. 87})$$

$$G_V = \frac{(2C_{11} + C_{33}) - (2C_{13} + C_{12})}{15} + \frac{(2C_{44} + C_{66})}{5} \quad (\text{II. 88})$$

$$G_R = \frac{15}{4(2S_{11} + S_{33} - 2S_{12} - S_{13}) + 3(2S_{44} + S_{66})} \quad (\text{II. 89})$$

* Pour le système hexagonal:

$$B_V = \frac{2}{9} \left[C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2} C_{33} \right] \quad (\text{II. 90})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{II. 91})$$

$$G_V = \frac{1}{30} [7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44}] \quad (\text{II. 92})$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left[\frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3B_V C_{44}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \right] \quad (\text{II. 93})$$

Pour calculer les modules de compression B_H et de cisaillement G_H , on prend la moyenne entre les modules (B_V et B_R) et (G_V et G_R):

$$B_H = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (\text{II. 94})$$

$$G_H = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (\text{II. 95})$$

Le module de Young E et le coefficient de Poisson se présentent comme suit [54]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{II. 96})$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{II. 97})$$

II-8-2. Le comportement ductile/fragile des matériaux

Le rapport B/G entre les modules de compression et de cisaillement est un indicateur du comportement plastique du matériau. Donc, si $B/G > 1,75$, le matériau est ductile, sinon si $B/G < 1,75$, il est fragile [55].

II-8-3. Température de Debye

Parmi les valeurs que nous pouvons également calculer à partir des constantes C_{ij} , nous mentionnons la température de Debye, paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques. Une des méthodes standards pour calculer la température de Debye θ_D est celle des constantes élastiques, puisque θ_D peut être estimé à partir de la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m par l'équation suivante [56]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \cdot \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} \cdot v_m \quad (\text{II. 98})$$

Où: h est la constante de la Planck, k est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, n est le nombre d'atomes par unité, M est la masse moléculaire, $\rho = \frac{m}{V}$ est la densité et ϑ_m est la vitesse moyenne des ondes élastiques donnée par :

$$\vartheta_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{\vartheta_l^3} + \frac{1}{\vartheta_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{II. 99})$$

Où ϑ_l et ϑ_t sont respectivement les vitesses longitudinale et transversale et sont donnés par les expressions suivantes [54]

$$\vartheta_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (\text{II. 100})$$

$$\vartheta_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{II. 101})$$

II-8-4. L'Anisotropie

L'anisotropie est une propriété physique importante des cristaux et joue un rôle clé dans les utilisations technologiques et industrielles [57].

Il ya plusieurs méthodes pour étudier l'anisotropie élastique d'un matériau; parmi eux:

- Le degré d'anisotropie des solides est mesuré par le facteur d'anisotropie Zener (A).

Pour les structures hexagonale et tétraгонаle :

$$A = \frac{4C_{44}}{C_{11}+C_{33}-2C_{13}} \quad (\text{II. 102})$$

Pour un matériau isotopique $A = 1$.

Tandis pour une structure orthorhombique, il ya trois facteurs qui peuvent mesurer l'anisotropie élastique d'un cristal [58].

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{33}+C_{22}-2C_{23}} \quad (\text{II. 103})$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{33} + C_{11} - 2C_{13}} \quad (\text{II. 104})$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (\text{II. 105})$$

Pour les plans de cisaillement (100), (010) et (001), respectivement. Pour un matériau isotopique $A_i = 1$ ($i = 1$ à 3).

- L'anisotropie élastique peut être décrite par l'indice universel d'anisotropie A^U [59], le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A^B et en cisaillement A^G introduit par Chung et Buessem [60]:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6, \quad (\text{II. 106})$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad (\text{II. 107})$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}. \quad (\text{II.108})$$

Pour un matériau isotrope, tous ces indices (A^U , A_B et A_G) sont égaux à zéro, tandis que toute valeur non nulle correspond à l'anisotropie du cristal.

- L'anisotropie élastique peut être également caractérisée par les valeurs du module de compression le long des axes a (B_a) et c (B_c) [61]:

$$B_a = a \frac{dP}{da} = \frac{\Lambda}{2 + \alpha}, \quad (\text{II. 109})$$

$$B_c = c \frac{dP}{dc} = \frac{B_a}{\alpha}, \quad (\text{II. 110})$$

$$\Lambda = 2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13}\alpha + C_{33}\alpha^2, \quad (\text{II. 111})$$

$$\alpha = \frac{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}}{C_{33} - C_{13}}. \quad (\text{II. 112})$$

- En résolvant l'équation de Christofel pour un réseau hexagonal, l'anisotropie de l'onde de compression (P) est obtenue par [62]:

$$\Delta P = \frac{C_{33}}{C_{11}} \quad (\text{II. 113})$$

Les anisotropies de l'onde de cisaillement polarisée perpendiculairement au plan de base (S_1) et celle polarisée dans le plan de base (S_2) sont calculées comme suit:

$$\Delta S_1 = \frac{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}{4C_{44}} \quad (\text{II. 114})$$

$$\Delta S_2 = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{II. 115})$$

Un matériau avec $\Delta P = \Delta S_1 = \Delta S_2 = 1$ est isotrope.

- La variation en 3D du module de Young E , du module de compression B (compressibilité β), du module de cisaillement G et du coefficient de Poisson ν donne une meilleure visualisation de l'anisotropie mécanique. Cette variation pour les structures étudiées est donnée par les équations suivantes [63, 64]:

* **Pour le système orthorhombique:**

$$\frac{1}{E} = l_1^4 S_{11} + l_2^4 S_{22} + l_3^4 S_{33} + 2l_1^2 l_2^2 S_{12} + 2l_1^2 l_3^2 S_{13} + 2l_2^2 l_3^2 S_{23} + l_2^2 l_3^2 S_{44} + l_1^2 l_3^2 S_{55} + l_1^2 l_2^2 S_{66} \quad (\text{II. 116})$$

$$\beta = \frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 + (S_{12} + S_{22} + S_{23})l_2^2 + (S_{13} + S_{23} + S_{33})l_3^2 \quad (\text{II. 117})$$

* **Pour le système tétragonal:**

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 - l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 - l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \quad (\text{II. 118})$$

$$\beta = \frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33})l_3^2 \quad (\text{II. 119})$$

$$\frac{1}{G} = (l_1^4 - l_2^4)S_{11} + l_3^4 S_{33} + l_1^2 l_2^2 (2S_{12} + S_{66}) + l_3^2 (1 - l_3^2)(2S_{13} + S_{44}) + 2l_1 l_2 (l_1^2 - l_2^2)S_{16} \quad (\text{II. 120})$$

* **Pour le système hexagonal:**

$$\frac{1}{E} = (1 - l_3^2)^2 S_{11} + l_3^4 S_{33} + l_3^2 (1 - l_3^2)(2S_{13} + S_{44}) \quad (\text{II. 121})$$

$$\beta = \frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33})l_3^2 \quad (\text{II. 122})$$

$$\frac{1}{G} = S_{55} + \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (1 - l_3^2) + 2(S_{11} + S_{33} - 2S_{13} - S_{44})(1 - l_3^2)l_3^2 \quad (\text{II. 123})$$

$$\nu = \frac{S_{12} \sin^2 \theta + S_{13} \cos^2 \theta}{S_{11} \sin^4 \theta + S_{33} \cos^4 \theta + (S_{44} + 2S_{13}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta} \quad (\text{II. 124})$$

où S_{ij} sont les constantes de compliance élastique pouvant être obtenues par une inversion du tenseur des constantes élastiques, l_3 est le cosinus de direction et θ est l'angle polaire.

II-9. Conclusion.

Les calculs ab initio nous permettent de calculer de nombreuses propriétés des solides cristallins à moindre coût, telles que les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques. Dans ce chapitre, j'avais donné un aperçu sur la DFT et ses différentes approximations ainsi que les méthodes utilisées pour déterminer les propriétés qui sont étudiées dans cette thèse telles que les propriétés élastiques, le comportement ductile/fragile des matériaux, les vitesses acoustiques, la température de Debye et l'Anisotropie.

Références

- [1] E. Schrödinger, (erste mitteilung). Ann Physik, 79 (1926) 361.
- [2] E. Schrödinger, (Zweite Mitteilung). Ann. physik, 79 (1926) 489.
- [3] E. Schrödinger, (Vierte Mitteilung). Ann. physik, 81 (1926) 109.
- [4] E. Schrödinger, The Physical Review, Ann Physik, 28 (1926) 1049.
- [5] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. phys., 87 (1927) 457.
- [6] D. Hartree, proc. cambridge Philos, Soc, 24 (1928) 89.
- [7] J. Demuth, H. Ibach, Chem. Phys. Lett., 60 (1979) 395-399.
- [8] P.S. Moussounda, Thèse de doctorat: Université Louis Pasteur de Strasbourg I, (2006).
- [9] B. LAGOUN, Thèse de doctorat: Université Thelidji Amar Laghouat, (2015).
- [10] V. Fock, Selfconsistent field Z. Phys., 62 (1930) 795-805.
- [11] J.C. Slater, The theory of complex spectra, Physical Review, 34 (1929) 1293.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, B, 136 (1964) 864-871.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., 140 A (1965) 1133.
- [14] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, Density functional theory, in, Springer, Berlin, 1990.
- [15] M. Sahimi, Heterogeneous Materials, Springer Science & Business Media, 2003.
- [16] D. Sholl, J. Steckel, Density functional theory, Inc., Publication, (2009).
- [17] L.H. Thomas, in: Proc. Cambridge Phil. Soc., 1927, pp. 542-548.
- [18] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei, 6 (1927) 32.
- [19] M. Levy, Proc. Nat. Acad. Sc., 76 (1979) 6062-6065.
- [20] M. Levy, J.P. Perdew, Density Functional Methods in Physics, 123 (1985).
- [21] E. Kaxiras, Atomic and electronic structure of solids, Cambridge University Press, 2003.
- [22] R.M. Martin, Electronic structure: basic theory and practical methods, Cambridge university press, 2004.
- [23] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys., 64 (1992) 1045.
- [24] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett., J. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B, 23 (1981) 566.
- [25] E.P. Wigner, Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals, Transactions of the Faraday Society, 34 (1938) 678-685.
- [26] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. phys., 58 (1980) 1200-1211.
- [27] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B, 23 (1981) 5048.

- [28] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Exchange-correlation potential and energy for density-functional calculation, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 567-581.
- [29] P.L. Taylor, O. Heinonen, *A quantum approach to condensed matter physics*, Cambridge University Press, 2002.
- [30] P. Flude, *Electron Correlations in Molecules and solids*. Berlin; Heidelberg; New York: Springer, (1999) p. 49.
- [31] U.V. Barth, L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5 (1972) 1629.
- [32] A.K. Rajagopal, J. Callaway, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review B*, 7 (1973) 1912.
- [33] D.C. Langreth, M.J. Mehl, Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional, *Phys. Rev. Lett.*, 47 (1981) 446.
- [34] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8822.
- [35] M. Filatov, W. Thiel, Exchange-correlation density functional beyond the gradient approximation, *Phys. Rev. A*, 57 (1998) 189.
- [36] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999) 2544.
- [37] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [38] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, B 37 (1988) 785-789.
- [39] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Cornell University, in, Saunders College Publishing, 1976.
- [40] F. Bloch, Quantum mechanics of electrons in crystal lattices, *Z. Phys.*, 52 (1928) 555-600.
- [41] P. Blaha, WIEN95, Technical University of Vienna 1995. Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey, *Comput. Phys. Commun.*, 59 (1990) 399.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. University at Wien, Austria, (2001).
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [44] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in YBaCuO, *Phys. Rev.*, B 42 (1990) 2051.
- [45] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Frustrated H-induced instability of Mo (110), *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 1387.

- [46] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Determination of the nuclear quadrupole moment of ^{57}Fe , *Phys. Rev. Lett.*, 75 (1995) 3545.
- [47] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite, *American Mineralogist*, 81 (1996) 545-549.
- [48] S. Bhagavantam, *Crystal symmetry and physical properties*, Academic P., 1966.
- [49] R.F. Tinder, *Tensor properties of solids: phenomenological development of the tensor properties of crystals*, Morgan & Claypool Publishers, 2008.
- [50] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon press, 1954.
- [51] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik [Handbook on crystal physics]*, in: *Solid state physics*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [52] A. Reuss, Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle [Calculation of the yield of mixed crystals on the basis of the plasticity condition for single crystals], *Z. Angew. Math. Mech.*, 9 (1929) 49-58.
- [53] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc., A* 65 (1952) 349-354.
- [54] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, in, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [55] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45 (1954) 823-843.
- [56] O.L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *J. Phys. Chem. Solids*, 24 (1963) 909-917.
- [57] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson, Microcracking in ceramics induced by thermal expansion or elastic anisotropy, *J. Am. Cer. Soc.*, 71 (1988) 157-166.
- [58] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi_2 , *Journal of Applied Physics*, 84 (1998) 4891-4904.
- [59] L. Li, W. Wang, H. Liu, X. Liu, Q. Song, S. Ren, First principles calculations of electronic band structure and optical properties of Cr-doped ZnO, *J. Phys. Chem., C* 113 (2009) 8460-8464.
- [60] Q.J. Liu, Z.T. Liu, L.P. Feng, First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of tetragonal SnO_2 and SnO, *Comp. Mat. Sci.*, 47 (2010) 1016-1022.
- [61] A.K.M.A. Islam, A.S. Sikder, F.N. Islam, NbB₂: A density functional study, *Phys. Lett.*,

- A 350 (2006) 288-292.
- [62] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R.E. Cohen, First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure, *Phys. Rev.*, B 60 (1999) 791-799.
- [63] J.F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*, Oxford university press, 1985.
- [64] J.M. Zhang, Y. Zhang, K.W. Xu, V. Ji, Anisotropic elasticity in hexagonal crystals, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 7020-7024.

Chapitre III

Les composés Ce_2NiGe_3 et La_2NiGe_3

III-1. Le composé Ce_2NiGe_3

III-1-1. Introduction

Le composé Ce_2NiGe_3 se cristallise dans une structure hexagonale de type AlB_2 (appelée aussi Er_2RhSi_3), sa structure cristalline et ses propriétés physiques n'ont été étudiés que récemment et il est rapporté comme un composé de réseau de Kondo présentant un comportement de verre de spin [1-3]; Plusieurs composés ternaires de même formulation RE_2TX_3 ont été étudiés (ou RE: lanthanides et actinides, T: métaux de transition, X: éléments de bloc p), la majorité des résultats ont montré que les composés étudiés ont la même structure hexagonale de type AlB_2 et ses structures présentent un comportement de "verre de spin" [4-12]. Dans la structure de Ce_2NiGe_3 l'atome d'aluminium est remplacé par les atomes de cérium et les positions du bore sont partagées entre les atomes de nickel et de germanium [13], avec deux phases dans le système hexagonal dans les deux groupes d'espace: $P6/mmm$ [14, 15] et $P\bar{6}2c$ [2], lors de la transition de phase du premier groupe d'espace vers le second, on note le doublement des paramètres des cellules unitaires et la multiplicité devient quatre après avoir été un et la structure perd son centre de symétrie. Dans la phase de faible symétrie (SG: N° 190) présentée sur la figure III.1.1, qui peut être décrite comme deux dispositions 2D le long de l'axe c l'une formée par des atomes Ni et Ge et l'autre étant constituée par des atomes Ce, les atomes Ce occupent les deux différentes positions Wyckoff 2b (0, 0, 1/4) et 6h (0,00088, 0,50793, 1/4), d'autre part, les atomes Ge et Ni occupent les positions Wyckoff 12i (0,16225, 0,32848, 0,00197) et 4f (1/3, 2/3, 0,01452) respectivement, donnant ainsi une multiplicité de quatre à la cellule élémentaire.

Tableau III.1.1. Données cristallographiques concernant le composé Ce_2NiGe_3 .

Donnée cristallographique	Ce_2NiGe_3					
Symétrie	Hexagonale					
Structure type	AlB_2 (Er_2RhSi_3)					
Groupe d'espace	$P\bar{6}2c$ (n° 190)					
Volume	508.85(2) Å ³					
Z	4					
Masse molaire	556.82 g.mol ⁻¹					
Masse volumique	7.26 g.cm ⁻³					
c/a	1.02					
Paramètres	Paramètres			a (Å)	b (Å)	c (Å)
				8.3213	8.3213	8.4854
				α	β	γ
				90°	90°	120°
Positions atomiques	Atomes	Site	x	y	z	
	Ce(1)	2b	0	0	1/4	
	Ce(2)	6h	0.00088	0.50793	1/4	
	Ni	4f	1/3	2/3	0.01452	
	Ge	12i	0.16225	0.32848	0.00197	

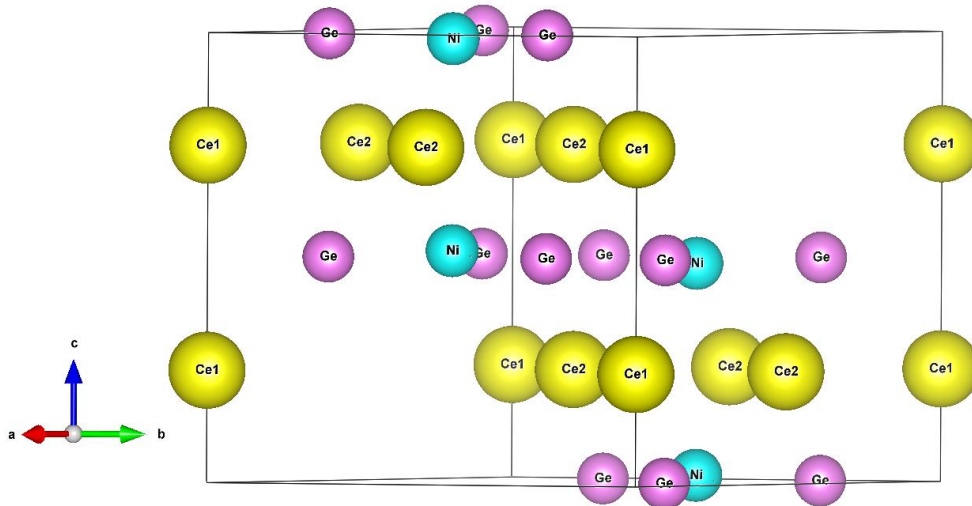


Figure III.1.1. Structure cristalline du Ce_2NiGe_3 .

III-1-2. Résultats et discussions

III-1-2.1. Détails de calcul

Les calculs ab-initio effectués dans ce travail sont basés sur la théorie DFT utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) implémentée dans le code WIEN2K [16, 17]. Il est utilisé pour calculer les différentes propriétés de Ce_2NiGe_3 dans la phase de faible symétrie. Une approximation généralisée du gradient (GGA) sous la forme proposée par Z. Wu et R. E. Cohen (WC) [18] et GGA + U ont été utilisées pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation. Le paramètre U dans le GGA + U a été choisi comme suit: 7, 5 et 4 eV pour les atomes Ce, Ge et Ni respectivement. Les rayons R_{MT} (Muffin-Tin) ont été définis: 2,2 Bohr pour les atomes Ce et Ge et 2,0 Bohr pour l'atome Ni, et leurs états de valence sont respectivement: 6s 4f 5d, 3d 4s 4p et 3p 3d 4s qui sont décrits par un traitement relativiste scalaire et les États centraux sont traités de manière totalement relativiste. Une étude de convergence a été menée qui a révélé qu'une valeur de 7 au paramètre RK_{max} et une grille de point k dans la zone Brillouin (BZ) de 14x14x12 sont suffisantes pour donner une bonne cohérence.

Tableau III.1.2. Les configurations électronique et les rayons R_{MT} des atomes Ce, Ni et Ge.

Atome	Configurations électronique	R_{MT}
Ce	[Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹	2.2
Ni	[Ar] 4s ² 3d ⁸	2
Ge	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	2.2

III-1-2.2. Propriétés structurales et magnétisme de Ce_2NiGe_3

Avant de passer au calcul des différentes propriétés du Ce_2NiGe_3 . Nous avons utilisé les paramètres de réseau expérimentaux et les positions atomiques comme point de départ pour une optimisation structurale. Tous les paramètres de la structure cristalline ont été relaxés jusqu'à ce que l'énergie soit minimale et les forces d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes soient nulles. Il faut juste souligner qu'on a fait plusieurs cycles d'optimisation (énergie en fonction de volume et rapport c/a) pour arriver à la structure optimale. nous avons effectué cette optimisation pour les ordres : ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique (AFM) en utilisant les deux approches GGA et GGA+ U. Sur la base du calcul de l'énergie totale, nous observons que la différence d'énergie totale entre les phases AFM et FM est 0,00038 eV et 0,00032eV (voir le tableau III.1.3) pour les méthodes GGA et GGA+U respectivement, indiquant que la phase la plus stable est la phase AFM. Ceci nous a amené à calculer les différentes propriétés du matériau Ce_2NiGe_3 dans l'ordre AFM.

Les paramètres de réseau, les positions atomiques et les forces obtenus en utilisant les deux approches sont répertoriés dans les tableaux III.1.4, III.1.5 et III.1.6, respectivement, qui contiennent également les données expérimentales rapportées à la température de $T = 2,8$ K [2]. Une comparaison entre nos résultats et l'expérience montre un très bon accord, en particulier lors de l'utilisation de l'approche GGA+U. Par exemple, l'écart des paramètres de réseau d'équilibre obtenus à partir du calcul GGA+U de l'expérience est trop petit (3.1×10^{-2} % et 1.07×10^{-1} % pour a et c respectivement), alors que dans le calcul GGA, les deux les paramètres sont sous-estimés de 0,68 % et 4.61 %, respectivement. Le bon accord entre les présents résultats et l'expérience est dû à l'utilisation de la forme WC de GGA qui est connue pour fournir une bonne précision pour le calcul des propriétés structurelles des solides [19].

Dans cette structure optimisée, la distance entre les atomes d'atomes Ge appartenant aux mêmes plans est d'environ 2.3 \AA ce qui est du même ordre que celui du germanium cristallin, ce qui indique la nature covalente de cette liaison. En revanche, la distance Ge-Ge entre les atomes de différents plans est d'environ 4.01 \AA . La distance la plus courte entre les atomes Ge et Ni est d'environ 2.42 \AA , ce qui est inférieur à la somme des deux rayons atomiques, ce qui représente un signe de la présence d'une interaction covalente entre ces deux atomes. Les distances Ce-Ge sont d'environ 3.1 \AA , ce qui est du même ordre que la distance Ce-Ge observée dans Ce_2NiGe_3 et $CeNiGe_2$ [2, 20]. Au contraire, les distances Ce-Ce sont d'environ 4.1 \AA , ce qui est supérieur à la somme des rayons atomiques, ce qui est dû à la faible interaction ou à son absence entre ces atomes. Le tableau III.1.7 présente les distances interatomiques dans Ce_2NiGe_3 à $T=2.8$ K.

Les figures III.1.2 et III.1.3 représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume et le changement de l'énergie en fonction du rapport c/a respectivement. Ces résultats ont été ajustés à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [21].

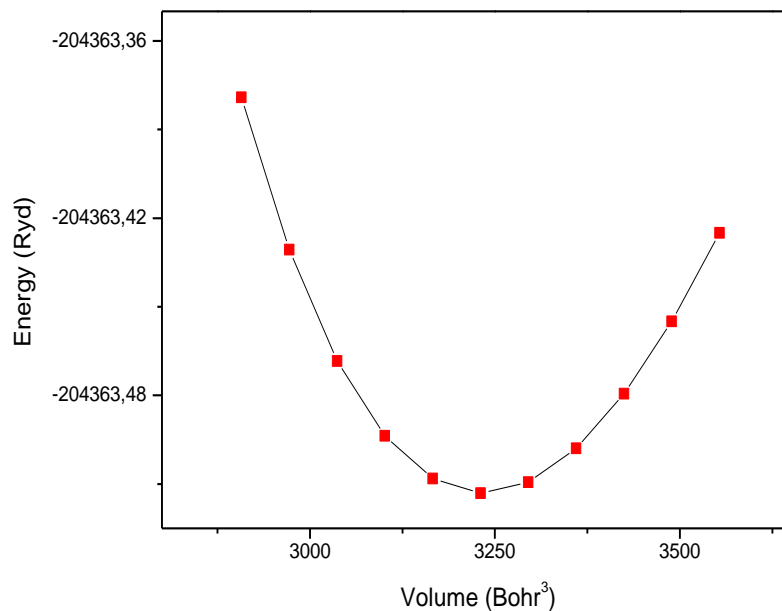


Figure III.1.2. La variation de l'énergie en fonction du volume pour Ce_2NiGe_3 .

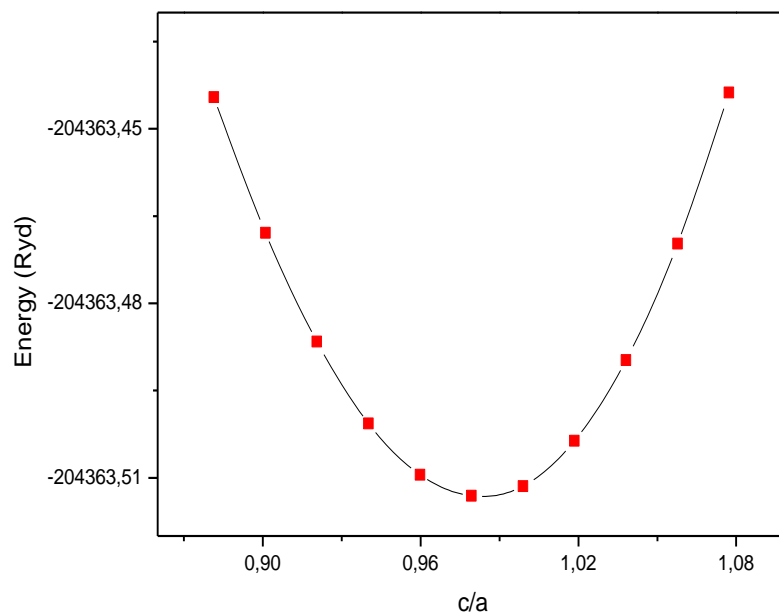


Figure III.1.3. La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour Ce_2NiGe_3 .

Tableau III.1.3. La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de Ce_2NiGe_3 .

Théorie	Energie totale		Différence totale d'énergie $E_{AFM} - E_{FM}$
	E_{AFM}	E_{FM}	
GGA	-204363.51348761	-204363.51311244	-0,00037517
GGA + U	-204361.95524279	-204361.95492691	-0,00031588

Tableau III.1.4. Les paramètres expérimentaux et calculés de Ce_2NiGe_3 .

Paramètres	Exp.[2]	Théorie	
		(GGA)	(GGA + U)
a(Å)	8.3213	8.2643	8.3187
c(Å)	8.4854	8.0935	8.4763
B_0 (GPa)	/	78.54	89.61

Tableau III.1.5. Les positions atomiques expérimentales et calculés de Ce_2NiGe_3 .

Atome	Sites	Exp.[2]	Théorie	
			(GGA)	(GGA + U)
Ce(1)	2b	(0;0;0.25)	(0;0;0.25)	(0;0;0.25)
Ce(2)	6h	(0.00088;0.50793;0.25000)	(0.00002;0.50518; 0.25000)	(0.00001;0.50626; 0.25000)
Ni	4f	(0.33333;0.66666;0.01452)	(0.33333;0.66666;-0.00373)	(0.33333;0.66666;-0.00105)
Ge	12i	(0.16225;0.32848;0.00197)	(0.16855;0.33829;-0.00005)	(0.16927;0.33965;-0.00003)

Tableau III.1.6. Les forces calculées (mRy/a.u).

Atome	Théorie (GGA)		Théorie (GGA + U)	
	avant relaxation	après relaxation	avant relaxation	après relaxation
Ce(1)	0	0	0	0
Ce(2)	36.530	0	34.243	0
Ni	10.461	0.964	27.322	0.0687
Ge	206.254	0.122	251.113	0.0186

Tableau III.1.7. Les distances interatomiques dans Ce_2NiGe_3 à T=2.8 K (en Å).[2]

d(Ce-Ce) (Å°)	d(Ce-Ni) (Å°)	d(Ce-Ge) (Å°)	d(Ni-Ni) (Å°)	d(Ni-Ge) (Å°)	d(Ge-Ge) (Å°)
Ce1-Ce1 : 4.0467	Ce2-Ni : 3.0492	Ce1-Ge : 3.0914	Ni-Ni : 3.8117	Ni-Ge : 2.4226	Ge-Ge : 2.3796
Ce1-Ce2 : 4.1940	Ce2-Ni : 3.2107	Ce1-Ge : 3.1122	Ni-Ni : 4.7771	Ni-Ge : 4.6013	Ge-Ge : 2.3226
Ce1-Ce2 : 4.0702		Ce2-Ge : 3.1242			Ge-Ge : 4.0148
Ce2-Ce2 : 4.1226		Ce2-Ge : 3.0987			Ge-Ge : 4.1924
		Ce2-Ge : 3.1599			
		Ce2-Ge : 3.1849			

III-1-2.3. Propriétés électroniques de Ce_2NiGe_3

L'étude des structures électroniques d'un matériau permet de préciser la nature des liaisons entre les atomes constituant le solide ainsi que son caractère isolant, conducteur ou semi-conducteur. Cette étude permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En effet, la plupart des propriétés physiques sont directement liées aux propriétés électroniques. Pour déterminer la structure électronique d'un solide, nous avons des outils complémentaires que sont la structure de bandes, la densité d'états électroniques (DOS) et la densité de charge.

La structure de bandes permet d'observer la dispersion de l'énergie électronique entre les points de haute symétrie de la structure. La structure de bande électronique de Ce_2NiGe_3 est représentée sur les figures III.1.4 et III.1.5. À partir de cette structure de bande, le composé adopte un caractère métallique car nous remarquons plusieurs bandes de la partie valence à travers le niveau de Fermi.

Le calcul et la projection des densités d'états totale (DOS) et partielle (PDOS) permettent de déterminer le nombre d'états électroniques par unité d'énergie et d'évaluer la contribution de chaque type d'orbitale atomique aux liaisons permettant la cohésion du solide. La densité totale des états (DOS) et la densité projetée des états (PDOS) ont été calculées et présentées sur la figure III.1.6. Première remarque à signaler, la symétrie est presque parfaite entre les deux densités d'états Up et Dn, on remarque une très légère différence entre les pics Up et Dn de l'état 4f de l'atome cérium (Le moment magnétique de ce matériau est d'environ $5.24\mu_B$). À partir de ce graph, on peut observer que les bandes de valence (VB) dans la gamme d'énergie [-12, -5] eV sont formées à partir d'états 4s et partiellement à partir d'états 4p d'atomes de germanium, indiquant ainsi l'existence d'une sorte d'hybridation entre ces deux états, en plus de cela, les VB dans l'intervalle [-3.7, -5] eV, sont attribuables aux états 4p des atomes Ge, ce qui explique la forte liaison entre les atomes Ge dans le même plan, qui se manifeste lui-même par la courte distance entre ces atomes. Les autres bandes de valence sont dues aux états 3d du Ni et aux états 4p des atomes de Ge, dans le même temps, ces états sont responsables des bandes de conduction les plus basses (CB), confirmant ainsi le double caractère covalent-métallique de cette liaison Ge-Ni. D'autres part, les états du cérium contribuent près du niveau de Fermi à travers les états 4f.

Enfin, Le calcul de la densité de charge électronique permet de visualiser la circulation des charges à travers le solide; ses représentations (selon une liaison chimique ou un plan cristallographique) permettent de connaître la nature des liaisons qui constituent le cristal étudié et d'avoir des meilleures informations sur la répartition des électrons dans tout le système. Par

exemple, une forme sphérique (circulaire) de la densité électronique autour de chaque atome signifié que la liaison est purement ionique. Au contraire, la délocalisation d'une partie du nuage électronique vers l'espace entre deux atomes est caractéristique d'une liaison covalente. La figure III.1.7 représente la densité de charge dans un plan contenant les trois atomes Ce, Ni et Ge, on peut remarquer que l'atome de Ce a une liaison totalement ionique, ce qui fait la forme de la densité électronique autour de cet atome a une symétrie sphérique parfaite et que le double caractère covalent-métallique de cette liaison Ge-Ni est soutenu par cette densité électronique où nous pouvons observer que la liaison Ge-Ni est partiellement directionnelle.

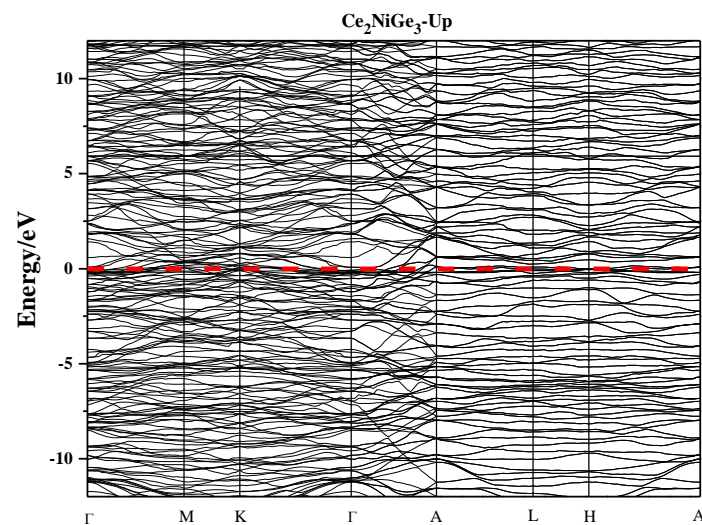


Figure III.1.4. La structure de bande Up de Ce_2NiGe_3 .

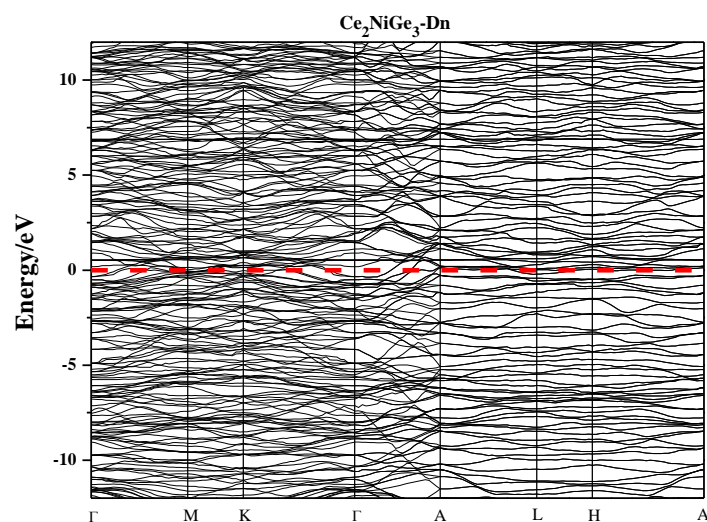


Figure III.1.5. La structure de bande Dn de Ce_2NiGe_3 .

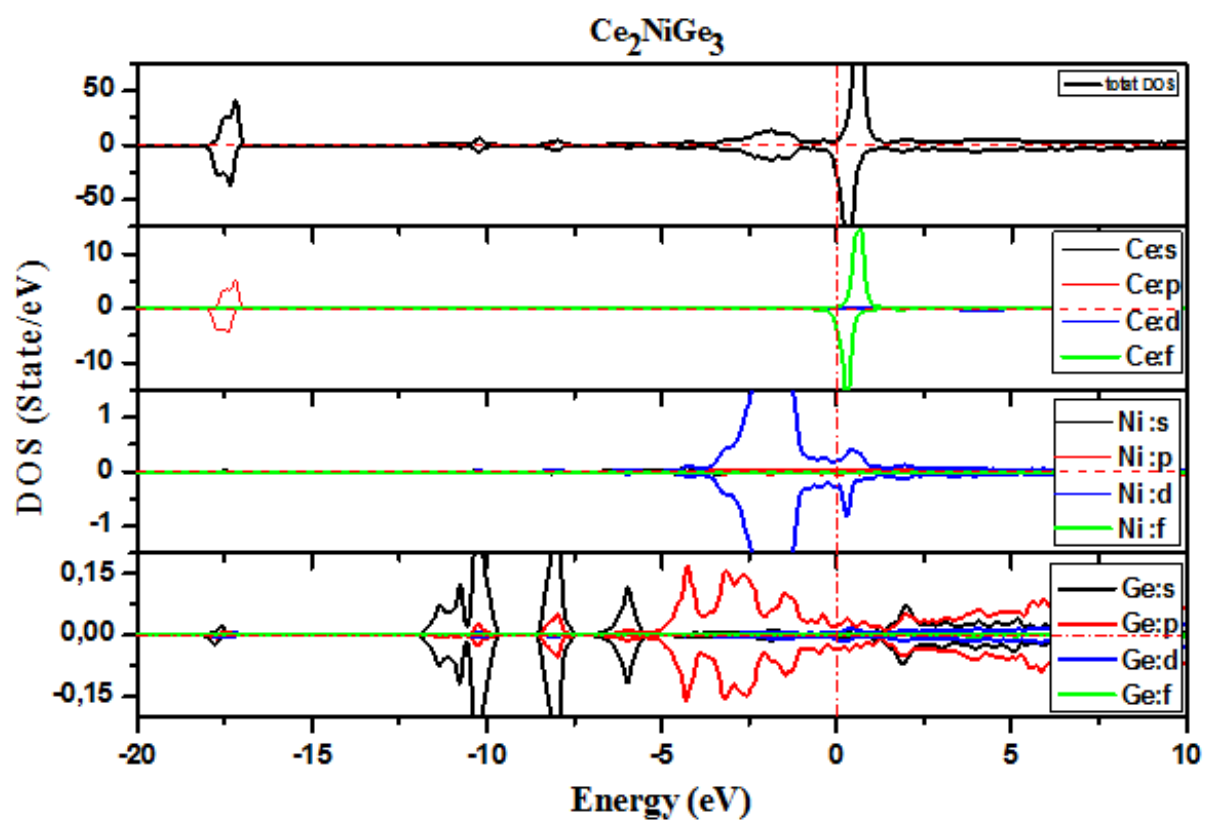


Figure III.1.6. La densité électronique totale et les densités partielles de Ce_2NiGe_3 .

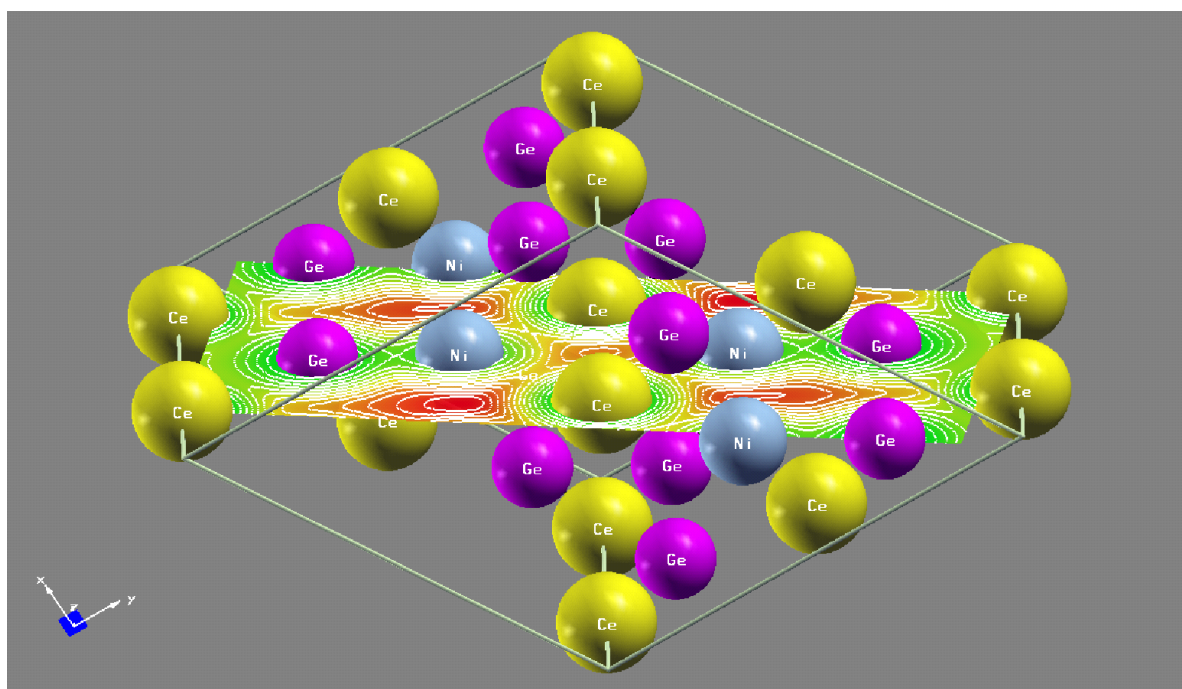


Figure III.1.7. La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes Ce, Ni et Ge.

III-1-2.4. Propriétés mécaniques de Ce_2NiGe_3

Les constantes élastiques C_{ij} ont été calculées en utilisant la DFT (Voir Chap. II.8). Le Ce_2NiGe_3 se cristallise dans le système hexagonal qui est caractérisé par six constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} .

Les résultats de calcul obtenus sont rapportés aux tableaux suivants:

Tableau III.1.8. Les constants élastiques (GPa) calculés de Ce_2NiGe_3 .

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
243.68	79.88	58.13	119.35	67.86	81.89

Tableau III.1.9. La matrice de compliance élastique (GPa^{-1}) de Ce_2NiGe_3 .

S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}
0.00492562	-0.00117939	-0.00182462	0.0101561	0.0147362	0.0122115

On remarque que les quatre conditions de stabilité mécanique de notre matériau sont bien satisfaites (Chap. II.8). Comme on l'a déjà souligné auparavant, il n'y a pas dans la littérature de valeurs expérimentales ou théoriques pour ces constantes, donc ils peuvent être prises comme référence.

D'autre part, on remarque que les constantes de compression telles que C_{11} et C_{33} sont plus important que les autres constantes (constantes de cisaillement et de torsion) C_{12} , C_{13} et C_{44} , ce qui indique que la compressibilité de ce matériau le long l'axe a (b) ou c est plus difficile que de la cisailier ou de la tordre. Une autre remarque qui doit être soulignée est que les constantes élastiques de cisaillement et de torsion sont généralement du même ordre, d'autre part, le C_{11} est environ 2 fois plus grand que le C_{33} , ce qui peut s'expliquer par la structure et la liaison dans ce matériau, comme mentionné ci-dessus, l'existence de fortes liaisons covalentes dans le plan basal rend la compression de ce matériau le long de la direction a (b) plus difficile, au contraire la liaison dominante le long de l'axe c est la liaison ionique, qui est moins forte que la liaison covalent. En utilisant les constantes élastiques obtenues, nous calculons les autres propriétés mécaniques : le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν dans les trois approximations : Voigt, Reuss, et Hill. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau III.1.10:

Tableau III.1.10. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G.

	B_x	G_x	E_x	ν_x	B/G
X=V	111.00	70.89	175.35	0.236	1.56
X=R	96.62	66.84	162.96	0.218	1.44
X=H	103.81	68.87	169.19	0.228	1.50

Le module d'Young représente le rapport entre contrainte linéaire et déformation linéaire, il est utilisé comme indicateur de rigidité d'un matériau, dans notre cas, Ce_2NiGe_3 est plus rigide que les éléments constitutifs sauf pour le nickel, de toute façon, c'est le cas pour le module de compressibilité et le module de cisaillement, cela est dû à la forte liaison entre les atomes adjacents.

Le coefficient de Poisson ν est utilisé pour déterminer la nature des liaisons dans le matériau, prend des valeurs entre -1 et 0.5 , qui correspondent, respectivement, à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme et à la limite supérieure quand le volume ne change pas. Pour les matériaux ioniques (systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale), la valeur du ν est généralement près de 0.25 [22]. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [23]. Dans notre cas, la valeur obtenue pour le coefficient de Poisson est d'environ $0,22$, indiquant que le caractère ionique est le plus dominant. D'autre part, compte tenu de la valeur obtenue à partir du coefficient de Poisson et du rapport $B/G = 1.50$ nous pouvons confirmer que notre matériau est fragile.

La température de Debye est un paramètre fondamental lié à plusieurs propriétés physiques. Elle est utilisée pour distinguer les températures hautes et basses d'un solide. Les valeurs calculées de la température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t sont présentées dans le tableau III.1.11. Il apparaît à partir de ces valeurs que les ondes élastiques de compression (ondes longitudinales) se propagent plus vite que les ondes élastique de cisaillement (ondes transversales); la vitesse longitudinale ϑ_l est d'environ $1,70$ supérieure à la vitesse transversale ϑ_t . La température de Debye obtenue de Ce_2NiGe_3 est d'environ $433.59^\circ K$.

Tableau III.1.11. Les vitesses (longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t), la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et la température de Debye θ_D de Ce_2NiGe_3 .

ϑ_l (m/s)	ϑ_t (m/s)	ϑ_m (m/s)	θ_D (°K)
5320.73	3124.97	4023.85	433.59

III-1-2.5. Anisotropie

L'anisotropie élastique est une propriété très importante qui doit être discutée, c'est un facteur important responsable des microfissures des matériaux. Deux méthodes ont été utilisées pour estimer l'anisotropie élastique. La première consiste à calculer l'indice universel d'anisotropie A^U , le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et en cisaillement A_G (tableau III.1.12).

Tableau III.1.12. Les indices d'anisotropie calculés de Ce_2NiGe_3 .

A^U	A_B	A_G
0.4515	0.0692	0.0293

Pour un matériau isotrope, tous ces indices (A^U , A_B et A_G) sont égaux à zéro, tandis que toute valeur non nulle correspond à l'anisotropie du cristal. Nous concluons à partir des valeurs de ces indices, que le matériaux est anisotrope.

La deuxième méthode est de tracer l'évolution du module de compressibilité B et du module d'Young E en 3D. Les graphes obtenus pour le module de Young E et le module de compressibilité B sont présentés sur les figures III.1.8 et III.1.9. Pour les matériaux isotropes, ces deux graphiques adoptent le plus la forme sphérique, dans notre cas, nous pouvons facilement remarquer l'écart de ces deux graphiques par rapport à cette forme. Dans le même cadre et pour une meilleure visualisation de la variation de ces deux modules dans les différentes directions de l'espace, les projections de ces deux modules sur des plans différents XY, XZ et YZ ont été tracées sur les figures III.1.10 et III.1.11. L'écart de ces deux graphes pour les deux modules de la forme circulaire est plus prononcé dans les plans XZ et YZ, indiquant ainsi que l'anisotropie est plus importante dans ces deux plans.

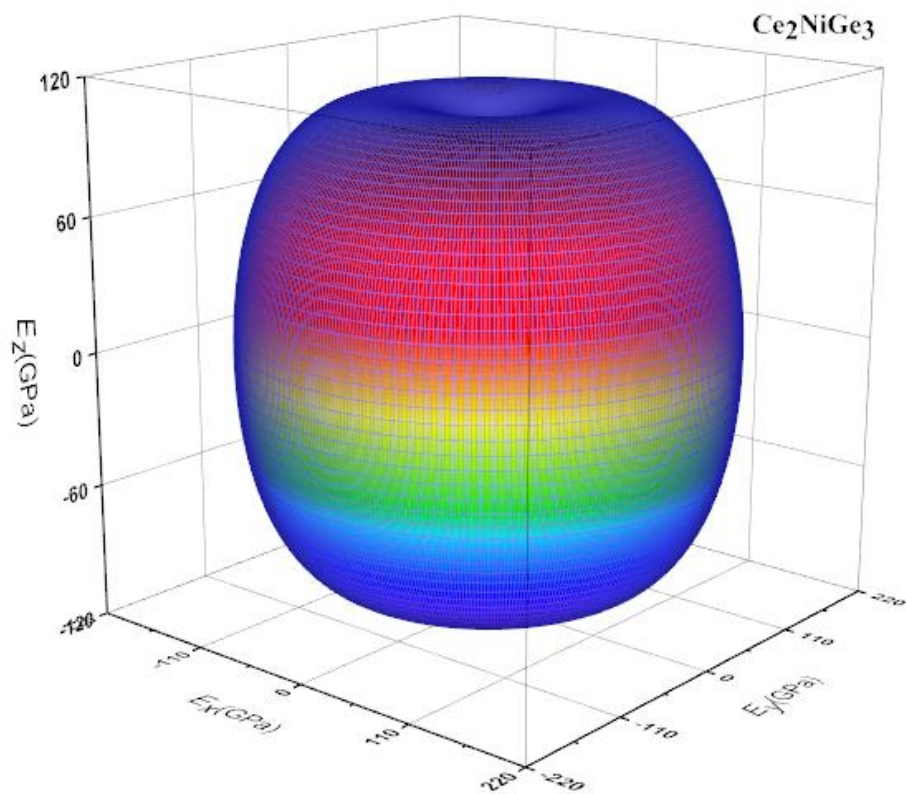


Figure III.1.8. Le module de Young E en 3D de Ce_2NiGe_3 .

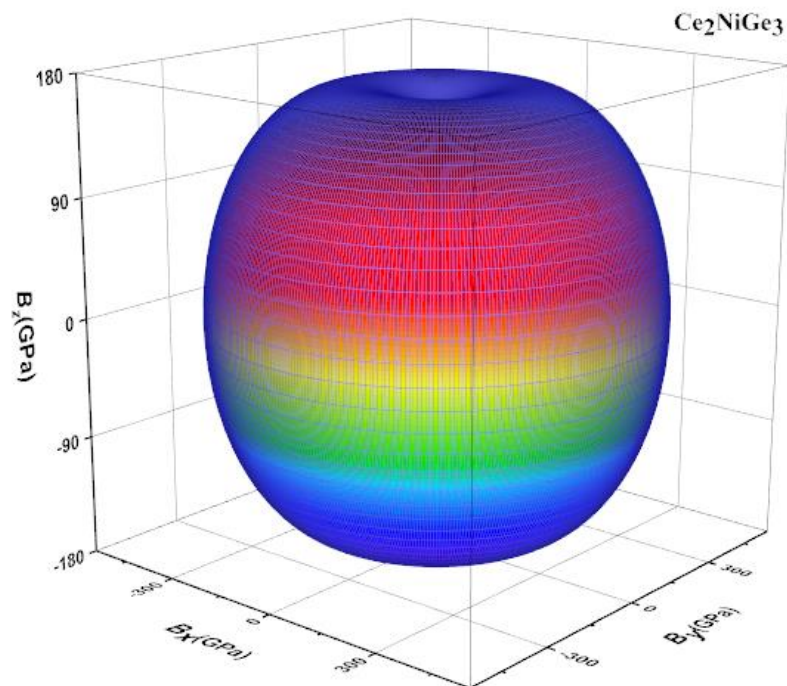


Figure III.1.9. Le module de compressibilité B en 3D de Ce_2NiGe_3 .

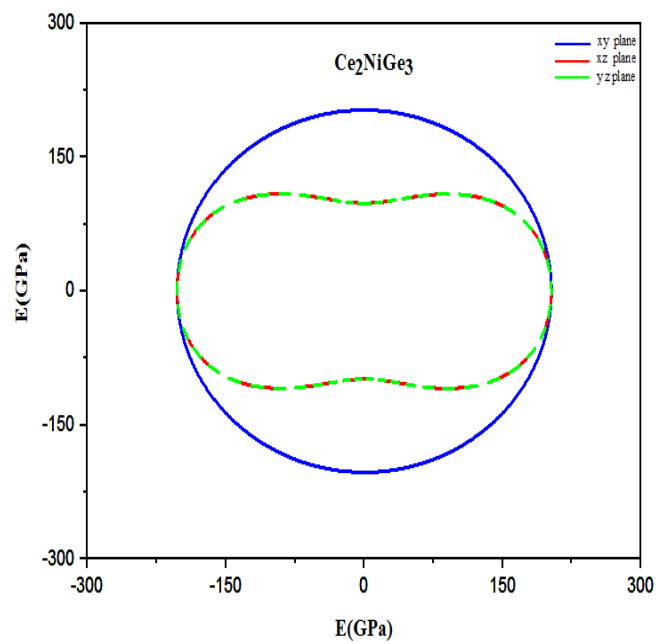


Figure III.1.10. Le module de Young E en 2D de Ce_2NiGe_3 .

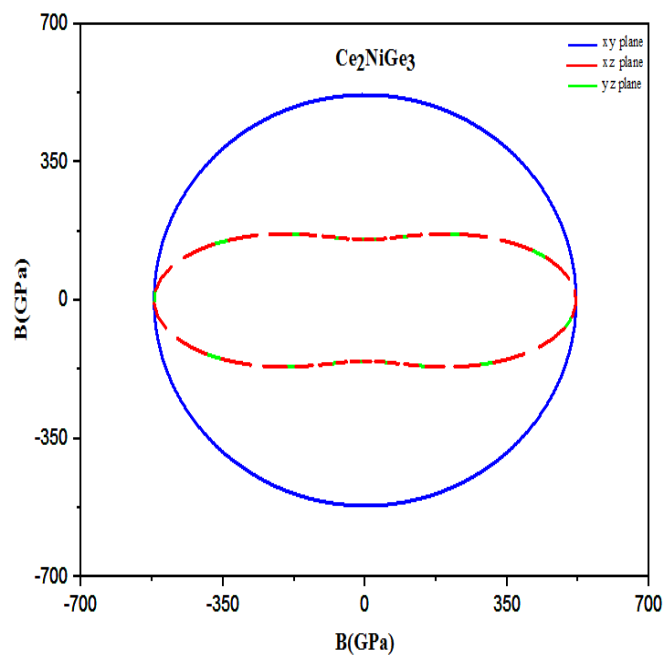


Figure III.1.11. Le module de compressibilité B en 2D de Ce_2NiGe_3 .

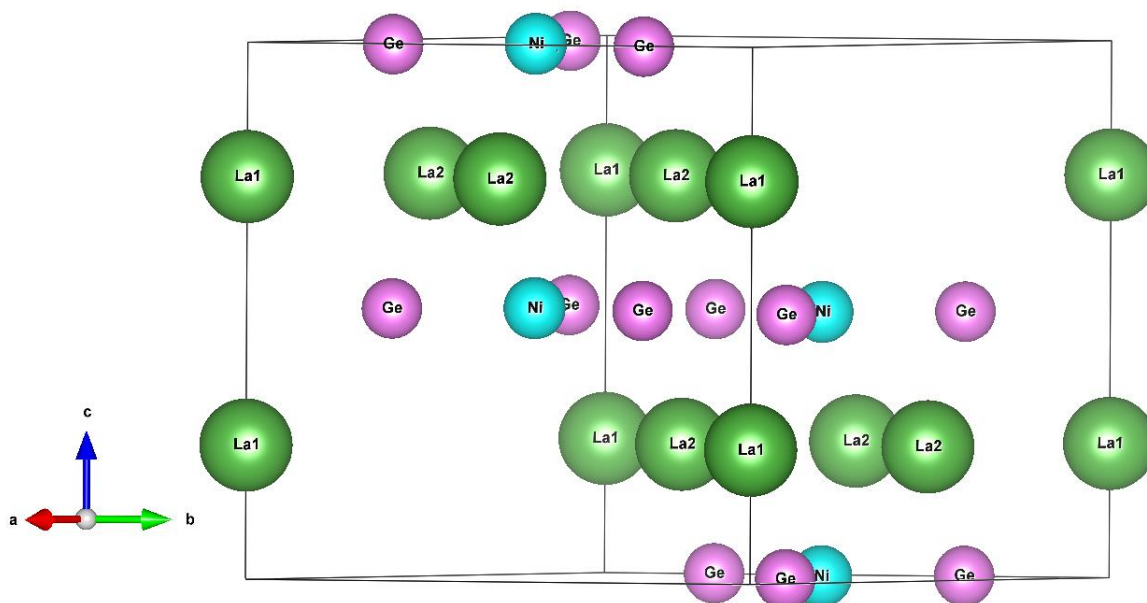
III-2. Le composé La_2NiGe_3

III-2-1. Introduction

Le composé La_2NiGe_3 est iso-structural avec Ce_2NiGe_3 . Ces composés prennent la structure ordonnée de type AlB_2 et les structures dérivées de cette dernière par réduction de symétrie [24]. Dans cette structure l'atome d'aluminium est remplacé par les atomes de Lanthane et les positions du bore sont partagées entre les atomes de nickel et de germanium [13], avec deux phases dans le système hexagonal dans les deux groupes d'espace: $P6/mmm$ [14, 15] et $P\bar{6}2c$ [2], lors de la transition de phase du premier groupe d'espace vers le second, on note le doublement des paramètres des cellules unitaires et la multiplicité devient quatre après avoir été un et la structure perd son centre de symétrie. Dans la phase de faible symétrie (SG: N ° 190) présentée sur la Fig III.2.1, qui peut être décrite comme deux dispositions 2D le long de l'axe c l'une formée par des atomes Ni et Ge et l'autre étant constituée par des atomes La, les atomes La occupent les deux différentes positions Wyckoff 2b (0, 0, 1/4) et 6h (0,00836, 0,50261, 1/4), d'autre part, les atomes Ge et Ni occupent les positions Wyckoff 12i (0,16659, 0,33599, 0,00397) et 4f (1/3, 2/3, 0,00389) respectivement, donnant ainsi une multiplicité de quatre à la cellule.

Tableau III.2.1. Données cristallographiques concernant le composé La_2NiGe_3 .

Donnée cristallographique	La_2NiGe_3				
Symétrie	Hexagonale				
Structure type	AlB_2 (Er_2RhSi_3)				
Groupe d'espace	$P\bar{6}2c$ (n° 190)				
Volume	525.03(2) Å ³				
Z	4				
Masse molaire	554.42 g.mol ⁻¹				
Masse volumique	7.01 g.cm ⁻³				
c/a	1.03				
Paramètres	Paramètres	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
		8.3697	8.3697	8.6543	
Paramètres	Paramètres	α	β	γ	
		90°	90°	120°	
Positions atomiques	Atomes	Site	x	y	z
	La(1)	2b	0	0	1/4
	La(2)	6h	0.00863	0.50281	1/4
	Ni	4f	1/3	2/3	0.00389
	Ge	12i	0.16659	0.33599	0.00397

Figure III.2.1: Structure cristalline du La_2NiGe_3 .

III-2-2. Résultats et discussions

III-2-2.1. Détails de calcul

Comme le composé précédent, les calculs ont été effectués dans le cadre de la DFT implémenté dans le code WIEN2K. Pour l'interaction échange-corrélation, l'approximation GGA-Cohen (WC) a été utilisée. Le paramètre U dans le GGA + U a été choisi comme suit: 7, 5 et 4 eV pour les atomes La, Ge et Ni respectivement. Les rayons R_{MT} muffin-tin ont été définis sur: 2,2 Bohr pour les atomes La et Ge et 2,0 Bohr pour l'atome Ni, et leurs états de valence sont respectivement: 5p 6s 5d, 3d 4s 4p et 3p 3d 4s. Une étude de convergence a été menée qui a révélé qu'une valeur de 7 au paramètre RK_{max} et la grille de point-k utilisée est de $14 \times 14 \times 12$.

Tableau III.2.2. Les configurations électronique et les rayons R_{MT} des atomes Ce, Ni et Ge.

Atome	Configurations électronique	R_{MT}
La	[Xe] 6s ² 5d ¹	2.2
Ni	[Ar] 4s ² 3d ⁸	2
Ge	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	2.2

III-2-2.2. Propriétés structurales et magnétisme de La_2NiGe_3

Tous les paramètres de la structure cristalline ont été relaxés jusqu'à ce que l'énergie soit minimisée et les forces d'Hellmann-Feynman soient annulées. Après plusieurs cycles d'optimisation (volume et le rapport c/a), on a obtenu la structure optimale (voir les figures III.2.2 et III.2.3). Comme pour le premier matériau et sur la base du calcul de l'énergie totale, nous remarquons que la différence d'énergie totale entre les phases AFM et FM est 0,00058 eV et 0,00056 eV (voir le tableau III.2.3) pour les méthodes GGA et GGA+U respectivement, indiquant que la phase la plus stable est la phase AFM. Ceci nous a amené à calculer les différentes propriétés du matériau La_2NiGe_3 dans l'ordre AFM.

Les tableaux III.2.4, III.2.5 et III.2.6 regroupent les résultats des paramètres de réseau, les positions atomiques et les forces obtenus respectivement, qui contiennent aussi les données expérimentales rapportées à la température de $T = 2,8$ K [2]. Une comparaison entre nos résultats et l'expérience montre un très bon accord, en particulier lors de l'utilisation de l'approche GGA+U. Par exemple, l'écart des paramètres de réseau d'équilibre obtenus à partir du calcul GGA+U de l'expérience est trop petit (8.3×10^{-3} % et 3.5×10^{-3} % pour a et c respectivement), alors que dans le calcul GGA, les deux les paramètres sont sous-estimés de 0,66 % et 0,67 %, respectivement.

Dans cette structure optimisée, la distance entre les atomes d'atomes Ge appartenant aux mêmes plans est d'environ $2,5 \text{ \AA}$ ce qui indique la nature covalente de cette liaison. La distance Ge-Ge entre les atomes de différents plans est d'environ $4,3 \text{ \AA}$, ce qui représente le paramètre $c/2$. La distance la plus courte entre les atomes Ge et Ni est d'environ $2,3 \text{ \AA}$, ce qui est inférieur à la somme des deux rayons atomiques, ce qui représente un signe de la présence d'une interaction covalente entre ces deux atomes. Les distances La-Ge sont d'environ $3,2 \text{ \AA}$. Au contraire, les distances La-La sont d'environ $4,18-4,32 \text{ \AA}$, ce qui est supérieur à la somme des rayons atomiques, ce qui est dû à la faible interaction ou à son absence entre ces atomes (voir le tableau III.2.7).

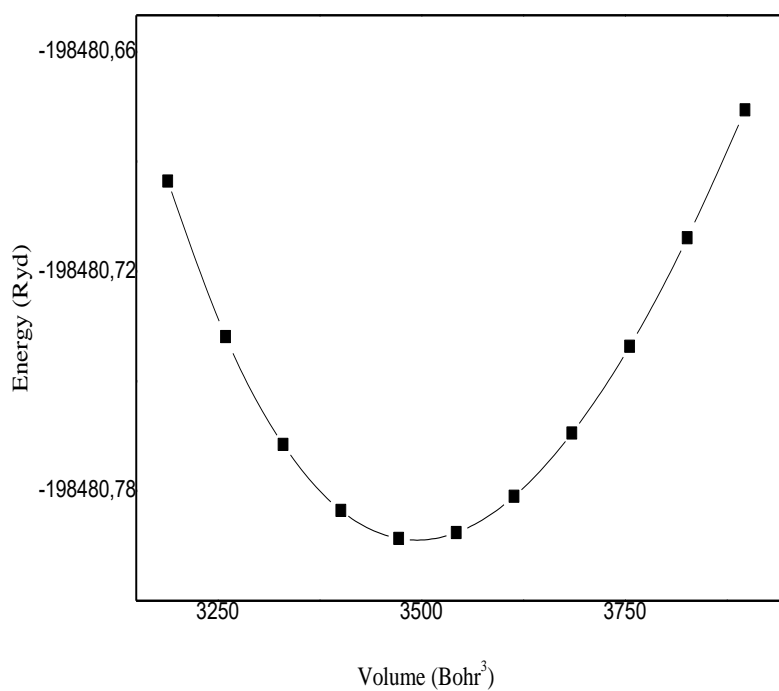


Figure III.2.2. La variation de l'énergie en fonction du volume pour La_2NiGe_3 .

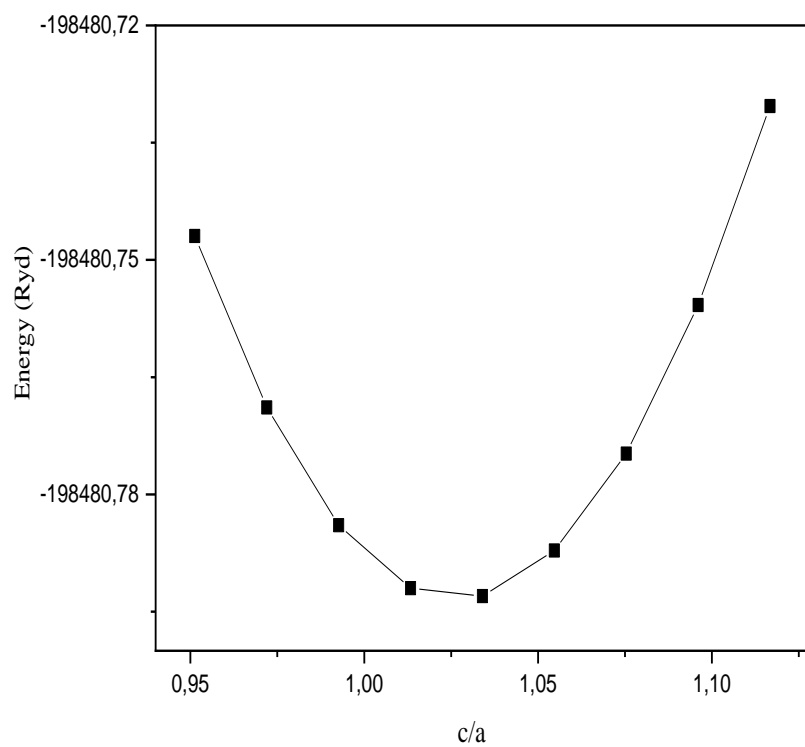


Figure III.2.3. La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour La_2NiGe_3 .

Tableau III.2.3. La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de La_2NiGe_3 .

Théorie	Energie totale		Différence totale d'énergie $E_{AFM} - E_{FM}$
	E_{AFM}	E_{FM}	
GGA	-198480.79358705	-198480.79300810	-0.0005789
GGA + U	-198479.28043310	-198479.27987800	-0.0005551

Tableau III.2.4. Les paramètres de réseau expérimentaux et calculés de La_2NiGe_3 .

Paramètres	Exp.[2]	Théorie	
		(GGA)	(GGA + U)
a(Å)	8.3697	8.31352624	8.36970550
c(Å)	8.6543	8.59621630	8.65430760
B_0 (GPa)	/	74.05	79.36

Tableau III.2.5. Les positions atomiques expérimentales et calculés de La_2NiGe_3 .

Atome	Wyck.	Exp.[2]	Théorie	
			(GGA)	(GGA + U)
La(1)	2b	(0;0;0.25)	(0;0;0.25)	(0;0;0.25)
La(2)	6h	(0.00863;0.50281;0.25000)	(0.00026;0.50009; 0.25000)	(0.00010;0.50017; 0.25000)
Ni	4f	(0.33333;0.66666;0.00389)	(0.33333;0.66667;-0.00100)	(0.33333;0.66667;-0.00028)
Ge	12i	(0.16659;0.33599;0.00397)	(0.17306;0.34603;-0.00010)	(0.17380;0.34763;-0.00007)

Tableau III.2.6. Les forces calculées (mRy/a.u) de La_2NiGe_3 .

Atome	Théorie (GGA)		Théorie (GGA + U)	
	avant relaxation	après relaxation	avant relaxation	après relaxation
La(1)	0	0	0	0
La(2)	28.133	0	25.985	0
Ni	4.958	0.441375	12.617	0.03590
Ge	226.950	0.125165	274.357	0.02179

Tableau III.2.7. Les distances interatomiques dans La_2NiGe_3 à T=2.8 K (en Å).[2]

d(La-La) (Å)	d(La-Ni) (Å)	d(La-Ge) (Å)	d(Ni-Ni) (Å)	d(Ni-Ge) (Å)	d(Ge-Ge) (Å)
La1-La1 : 4.2981	La2-Ni : 3.1529	La1-Ge : 3.2132	Ni-Ni : 4.2312	Ni-Ge : 2.3808	Ge-Ge : 2.3997
La1-La2 : 4.1447	La2-Ni : 3.2901	La1-Ge : 3.2585	Ni-Ni : 4.8002	Ni-Ge : 4.1456	Ge-Ge : 2.4402
La1-La2 : 4.1697		La2-Ge : 3.2455			Ge-Ge : 4.1236
La2-La2 : 4.0492		La2-Ge : 3.1531			Ge-Ge : 4.2298
		La2-Ge : 3.1843			
		La2-Ge : 3.2766			

III-2-2.3. Propriétés électroniques de La_2NiGe_3

La structure de bande électronique calculée le long des directions de haute symétrie dans BZ est représentée sur les figures III.2.4 et III.2.5. À partir de cette structure de bande, le caractère métallique est évident, car nous remarquons plusieurs bandes de la partie valence à travers le niveau de Fermi. Pour une meilleure analyse de la structure électronique, la densité totale des états (DOS) et la densité projetée des états (PDOS) ont été calculées et présentées sur la sur la figure III.2.6. Première remarque à signaler, la symétrie parfaite entre les deux densités d'états: U_p en D_n , qui rendent le moment magnétique de ce matériau nul le même comportement a été constaté pour la configuration FM où le calcul donne une valeur nulle pour le moment magnétique, qui sont en bon accord avec les observations expérimentales [2]. À partir de ce graph, on peut observer que les bandes de valence (VB) dans la gamme d'énergie [-11,25, -5,60] eV sont formées à partir d'états 4s et partiellement à partir d'états 4p d'atomes de germanium, indiquant ainsi l'existence d'une sorte d'hybridation entre ces deux états, en plus de cela, les VB dans l'intervalle [-4,6, -3,3] eV, sont attribuables aux états 4p des atomes Ge, ce qui explique la forte liaison entre les atomes Ge dans le même plan, qui se manifeste lui-même par la courte distance entre ces atomes. Les autres bandes de valence sont dues aux états 3d du Ni et aux états 4p des atomes de Ge, dans le même temps, ces états sont responsables des bandes de conduction les plus basses (CB), confirmant ainsi le double caractère covalent-métallique de cette liaison Ge -Ni, ceci est soutenu par la densité électronique dessinée dans un plan contenant les trois atomes (La, Ge et Ni) montrés sur la figure III.2.7, où nous pouvons observer que la liaison Ge-Ni est partiellement directionnelle. En revanche, les états du lanthane ne contribuent pas au VB, leur contribution est limitée au CB à travers les états 4f loin du niveau de Fermi, on peut conclure que l'atome de La a une liaison totalement ionique, ce qui fait la forme de la densité électronique autour de cet atome a une symétrie sphérique parfaite (circulaire sur la figure III.2.7).

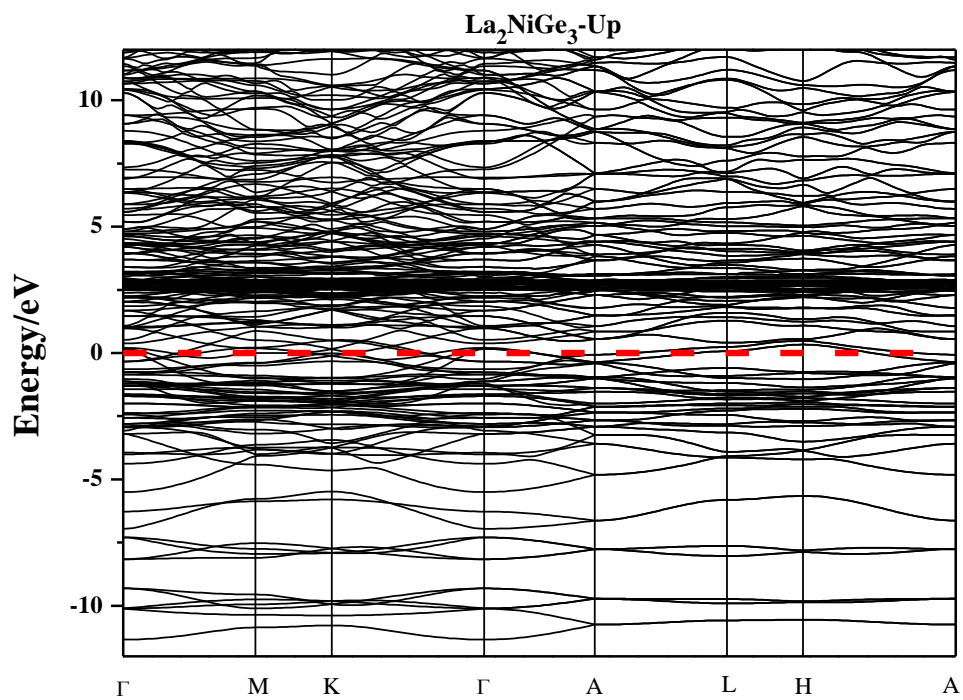


Figure III.2.4. La structure de bande Up de La_2NiGe_3 .

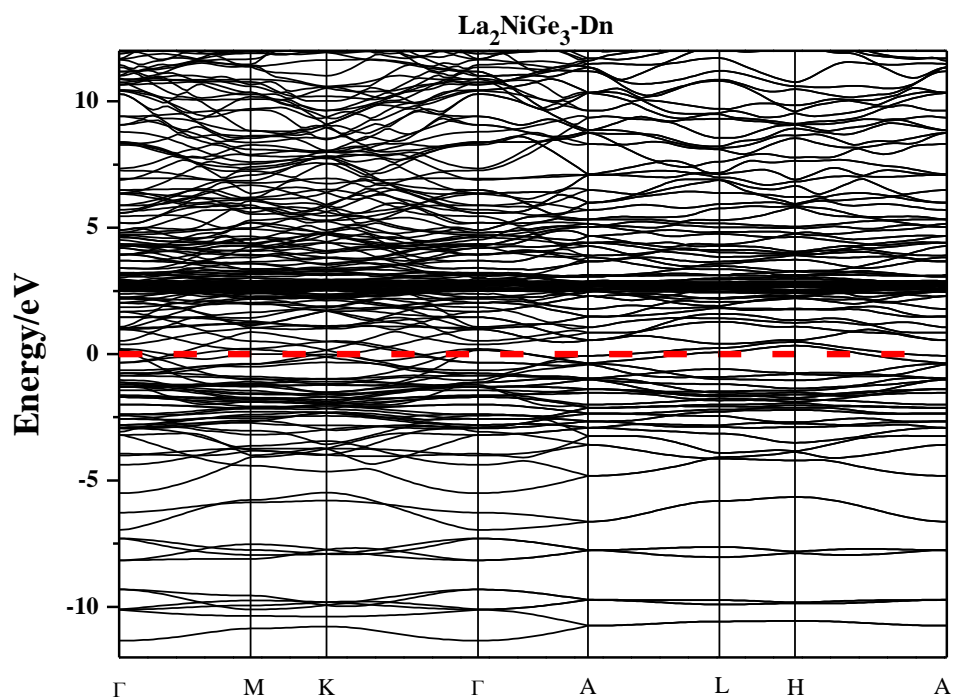


Figure III.2.5. La structure de bande Dn de La_2NiGe_3 .

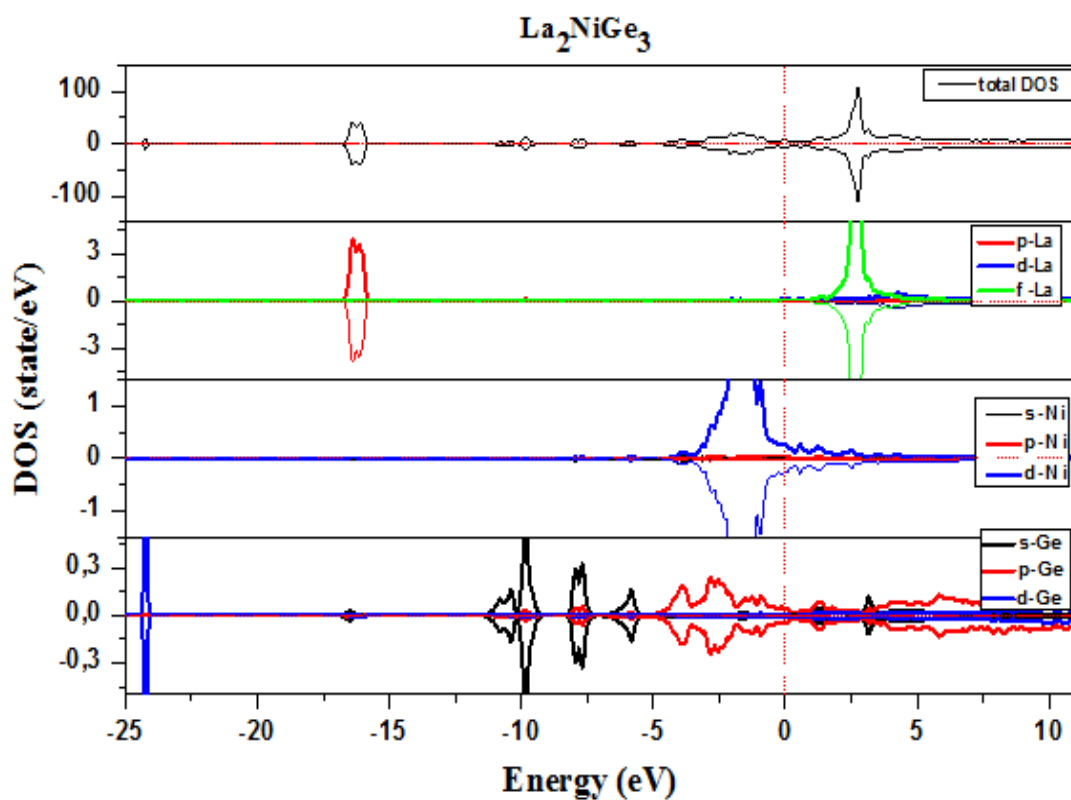


Figure III.2.6. La densité électronique totale et les densités partielles de La_2NiGe_3 .

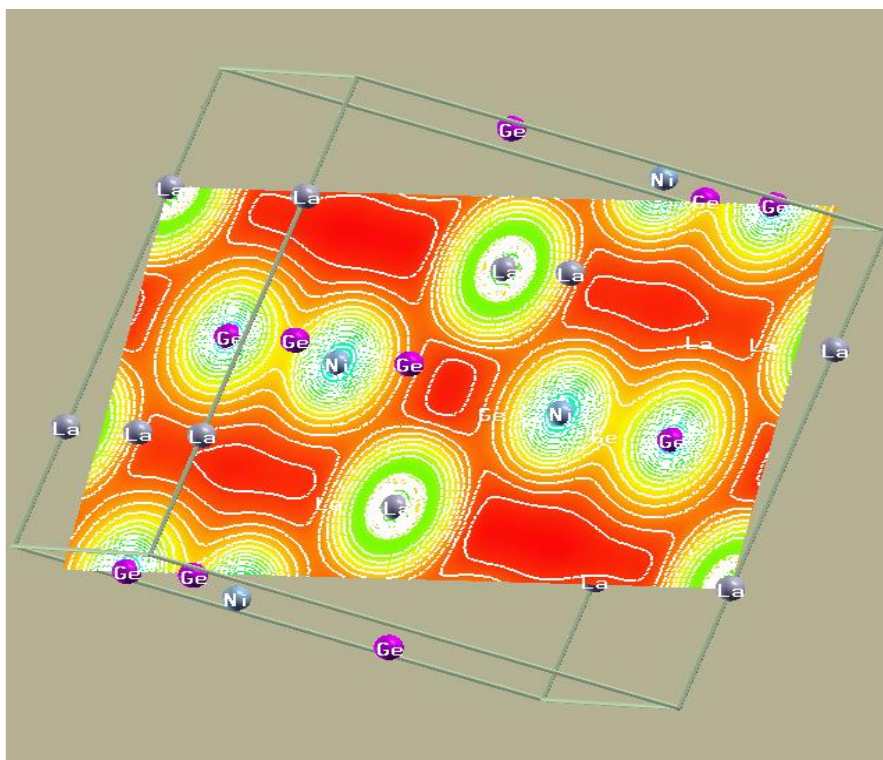


Figure III.2.7. La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes La, Ni et Ge.

III-2-2.4. Propriétés mécaniques de La_2NiGe_3

Le comportement élastique possédant une structure hexagonale se décrit complètement par six constantes indépendantes: $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ et C_{66} . Les constantes C_{11} et C_{33} représentent les résistances à la compression unidirectionnelle respectivement le long des directions principales [100], [010] et [001] (suivant les axes principales a (b) et c). Par contre C_{12}, C_{13} et C_{44} représentent les résistances aux contraintes de cisaillement et de torsion. Les valeurs des constantes élastiques calculées pour La_2NiGe_3 sont présentées sur le Tableau III.2.8 et III.2.9. Il apparaît, d'après les valeurs des C_{ij} que cette structure est plus rigide suivant la direction [100] (ou [010]) comparée à la direction [001]: $C_{11} > C_{33}$. et que les constantes élastiques de cisaillement et de torsion sont généralement du même ordre, ce qui peut s'expliquer par la structure et la liaison dans ce matériau, l'existence de fortes liaisons covalentes dans le plan basal, au contraire la liaison dominante le long de l'axe c est la liaison ionique, qui est moins forte que la liaison covalent. La même situation a été observée pour le matériau Mg_2B , qui dérivait également de la structure Al_2B [25]. Les valeurs des constantes élastiques calculées, vérifient l'ensemble des critères de stabilité donnés dans(chapitre II.8), ce qui nous indique par conséquent la stabilité mécanique de cette structure.

Les résultats de calcul obtenus sont rapportés aux tableaux suivants:

Tableau III.2.8. Les constants élastiques (GPa) calculés de La_2NiGe_3 .

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
189.74	69.40	49.35	131.17	58.45	60.16

Tableau III.2.9. La matrice de compliance élastique (GPa^{-1}) de La_2NiGe_3 .

S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}
0.0064070	-0.0019027	-0.00169468	0.00889887	0.0171086	0.0.0166223

En utilisant les constantes élastiques obtenues, nous calculons les autres propriétés mécaniques : le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν dans les trois approximations : Voigt, Reuss, et Hill. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau III.2.10.

Tableau III.2.10. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G de La_2NiGe_3 .

	B_X	G_X	E_X	ν_X	B/G
X=V	94.100	58.253	144.87	0.243	1.61
X=R	89.862	57.577	142.33	0.236	1.56
X=H	91.981	57.915	143.60	0.239	1.58

Le coefficient de Poisson est utilisé pour déterminer la nature des liaisons dans le matériau. Dans notre cas, la valeur obtenue pour le coefficient de Poisson est d'environ 0,24, indiquant que le caractère ionique est le plus dominant. D'autre part, compte tenu de la valeur obtenue à partir du coefficient de Poisson et du rapport B/G nous pouvons confirmer que notre matériau est fragile.

La température de Debye θ_D est un paramètre fondamental lié à plusieurs propriétés physiques. Les valeurs calculées de θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t sont présentées dans le tableau III.1.11. On remarque que la vitesse longitudinale ϑ_l est d'environ 1,71 supérieure à la vitesse transversale ϑ_t . La température de Debye obtenue de La_2NiGe_3 est d'environ 396.29°K. Cette valeur semble être un peu plus élevée que la température expérimentale d'environ 300 K rapportée par Chen et al. [14] en utilisant des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. La différence entre la température de Debye calculée actuelle et celle de l'expérience est due au fait que la valeur calculée de la température de Debye à partir de la vitesse moyenne du son est valable aux basses températures, où les excitations vibratoires proviennent uniquement des vibrations acoustiques. C'est pourquoi la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est généralement plus proche de celle estimée à partir des mesures de chaleur spécifique [26].

Tableau III.1.11. Les vitesses (longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t), la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et la température de Debye θ_D de La_2NiGe_3 .

ϑ_l (m/s)	ϑ_t (m/s)	ϑ_m (m/s)	θ_D (°K)
4950.12	2882.70	3720.91	396.29

III-2-2.5. Anisotropie

Comme on a vu au paragraphe III-1-2.5. Pour déterminer l'anisotropie des propriétés mécaniques du matériau, nous avons calculé l'indice universel d'anisotropie A^U , le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et en cisaillement A_G (tableau III.2.12).

Tableau III.2.12. Les indices d'anisotropie calculés de La_2NiGe_3 .

A^U	A_B	A_G
0.1058	0.0230	0.0058

Nous concluons des valeurs de ces indices, que le matériau est anisotrope. Nous avons aussi tracé l'évolution des deux modules E et B en 3D pour une meilleure visualisation de l'anisotropie mécanique de ce matériau (figures III.2.8 et III.2.9.). On a également tracé la section transversale dans les trois plans xy, xz et yz, les résultats sont montrés dans les figures III.2.10 et III.2.11, où l'on peut conclure que le matériau est anisotrope. On peut remarquer ici que le matériau présente une anisotropie plus prononcée le long des plans XZ et YZ pour les deux modules.

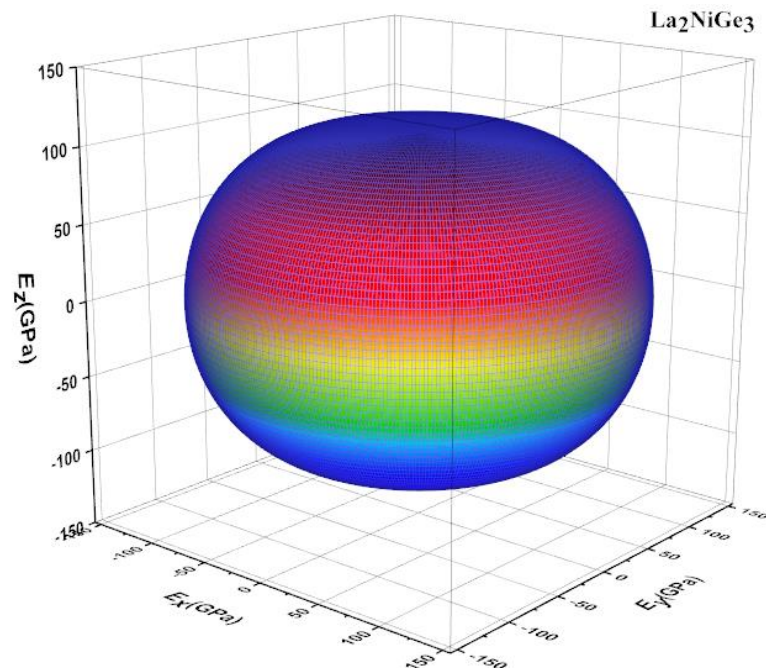


Figure III.2.8. Le module de Young E en 3D de La_2NiGe_3 .

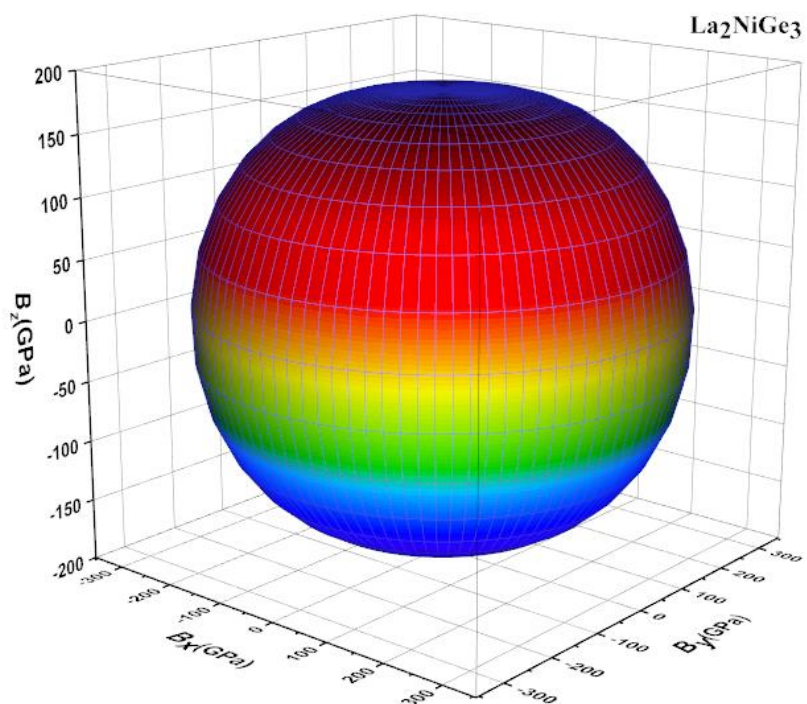


Figure III.2.9. Le module de compressibilité B en 3D de La_2NiGe_3 .

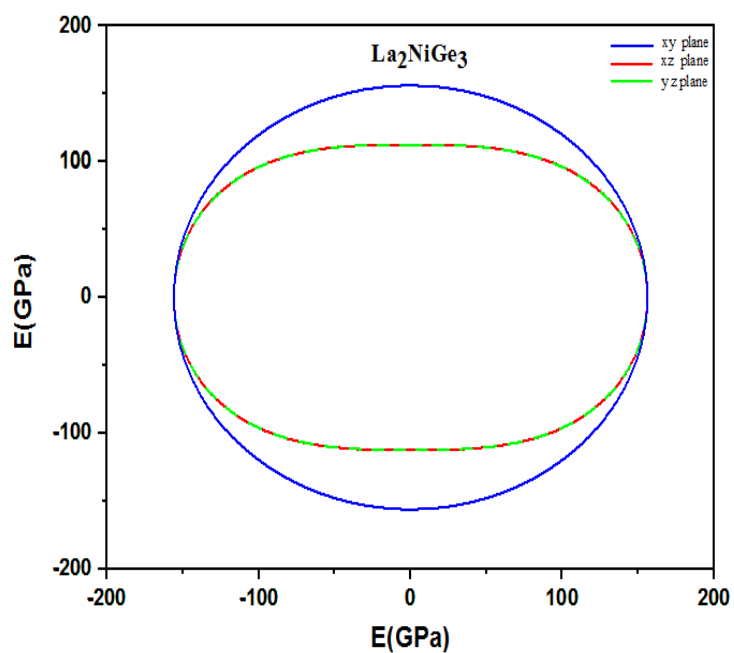


Figure III.2.10. Le module de Young E en 2D de La_2NiGe_3 .

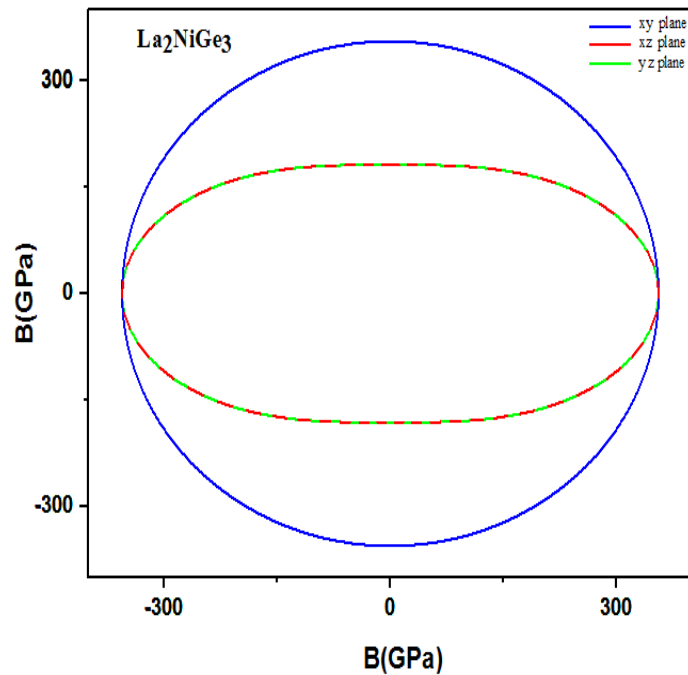


Figure III.2.11. Le module de compressibilité B en 2D de La_2NiGe_3 .

III-3. Conclusion

Nous avons commencé le présent travail par le calcul des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés Ce_2NiGe_3 et La_2NiGe_3 . Les résultats indiquent que les deux matériaux sont des antiferromagnétiques et les résultats obtenus sont en accord avec les observations expérimentales. Le caractère covalo-métallique s'avère être le caractère le plus dominant dans les liaisons responsables de la cohésion des deux matériaux. Les constantes élastiques C_{ij} ont été calculées pour la première fois, ce qui nous permis de calculer d'autres propriétés mécaniques telles que le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et la température de Debye. Les deux matériaux sont mécaniquement stables et présentent une anisotropie prononcée.

Références

- [1] D. Huo, J. Sakurai, T. Kuwai, Y. Isikawa, Q. Lu, Phys. Rev., B 64 (2001) 224405-224409.
- [2] D. Kalsi, S. Rayaprol, V. Siruguri, S.C. Peter, Neutron diffraction studies on structural and magnetic properties of RE_2NiGe_3 (RE= La, Ce), Journal of Solid State Chemistry, 217 (2014) 113-119.
- [3] L. Durivault, Thèse de doctorat, université Bordeaux 1 France (2002).
- [4] J. Chen, S. Guan, C. Wang, Electrical and magnetic properties of the Ni based ternary compounds R_2NiGe_3 (R= rare earth ions), in: Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 2011, pp. 012006.
- [5] B. Coqblin, G. MA, J. Iglesias, C. Lacroix, S. Magalhães, A. Ruppenthal, A. Schmidt, A. Theumann, THE KONDO-LATTICE MODEL FOR CERIUM, Electron Correlations and Materials Properties 2, (2013) 159.
- [6] H. Hickey, Thèse, n° 803 (1992), Université Bordeaux I.
- [7] R. Pöttgen, D. Kaczorowski, Synthesis and characterization of some new ternary uranium transition metal silicides U_2TSi_3 (T≡ Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au) with disordered AlB_2 -and α - $ThSi_2$ -type structures, Journal of alloys and compounds, 201 (1993) 157-159.
- [8] M.d.L. Pinto, The uranium–iron–silicon system. The new phase U_2FeSi_3 , Acta Crystallographica, 21 (1966) 999-999.
- [9] C. Geibel, C. Kämmerer, E. Göring, R. Moog, G. Sparn, R. Henseleit, G. Cordier, S. Horn, F. Steglich, Ground-state properties of new U-Pt-Si and Ce-Pt-Si compounds, Journal of magnetism and magnetic materials, 90 (1990) 435-437.
- [10] C. Tien, C.H. Feng, C.S. Wur, J.J. Lu, Ce 2 CuGe 3: A nonmagnetic atom-disorder spin glass, Physical Review B, 61 (2000) 12151.
- [11] N. Sato, M. Kagawa, K. Tanaka, N. Takeda, T. Satoh, S. Sakatsume, T. Komatsubara, A new mass-enhanced ferromagnet: U_2PtSi_3 , Journal of the Physical Society of Japan, 60 (1991) 757-759.
- [12] N. Sato, M. Kagawa, K. Tanaka, N. Takeda, T. Satoh, T. Komatsubara, Magnetic properties of a mass-enhanced ferromagnet U_2PtSi_3 , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 108 (1992) 115-116.
- [13] P. Salamakha, J. Ste, O. Bodak, Isothermal section of the NdFeSi system at 870 K, Journal of alloys and compounds, 242 (1996) L1-L2.
- [14] J. Chen, S. Guan, C. Wang, S. Ho, Superconductivity of the Ni-based ternary compounds with AlB_2 -type structure Y_2NiGe_3 and La_2NiGe_3 , Physica C: Superconductivity, 477 (2012)

- 63-65.
- [15] V. Contardi, R. Ferro, R. Marazza, D. Rossi, $RGe_{2-y}Ni_y$ phases with the AlB_2 -type structure, *Journal of the Less Common Metals*, 51 (1977) 277-281.
- [16] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Physical Review B*, 12 (1975) 3060.
- [17] K. Schwarz, P. Blaha, G.K. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Computer physics communications*, 147 (2002) 71-76.
- [18] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Physical Review B*, 73 (2006) 235116.
- [19] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional, *Physical review B*, 75 (2007) 115131.
- [20] M. Ohashi, G. Oomi, K. Ishida, I. Satoh, T. Komatsubara, T. Kawae, K. Takeda, Single-crystal growth of layered Ce–Ni–Ge ternary compounds, *Journal of alloys and compounds*, 408 (2006) 84-87.
- [21] F. Birch, *Physical review*, 71 (1947) 809.
- [22] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnadi, C. Höglund, I.A. Abrikosov, L. Hultman, Elastic properties and electrostructural correlations in ternary scandium-based cubic inverse perovskites: A first-principles study, *Physical Review B*, 79 (2009) 125122.
- [23] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials, *Annual Review of Materials Research*, 31 (2001) 1-23.
- [24] R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, AlB_2 -related intermetallic compounds—a comprehensive view based on group-subgroup relations, *Crystalline Materials*, 216 (2001) 127-145.
- [25] L. Fast, J. Wills, B. Johansson, O. Eriksson, Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory, *Physical Review B*, 51 (1995) 17431
- [26] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, Detailed electronic structure studies on superconducting MgB_2 and related compounds, *Physical Review B*, 64 (2001) 224509.

Chapitre IV

Les composés

$CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ et $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$

IV-1. Le composé $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$

IV-1-1. Introduction

Maintenant, Nous nous intéresserons au composé $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ de la deuxième phase qui appartient à la classe P6/mmm [1, 2]. Plusieurs germaniures de même formulation U_2TGe_3 ont été étudiées avec U (l'uranium) et T (éléments de transition) [3-9]. La majorité de ces composés cristallise dans la structure hexagonale de type AlB_2 (encore appelée $\beta-ThSi_2$). Le $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ cristallise en réseau hexagonal de type AlB_2 groupe spatial P6/mmm (n° 191). Sa structure contient trois atomes avec des paramètres de maille, $a = 4.16 \text{ \AA}$ et $c = 4.24 \text{ \AA}$ [10]. Dans cette structure, Le cérium occupe un seul site cristallographique. Les atomes de cérium forment un assemblage de prismes trigonaux [Ce6]. Le centre de ces prismes est occupé aléatoirement par les atomes de nickel et de germanium. Dans cette phase de symétrie (SG: N ° 191) présentée sur les figures IV1.1 IV.1.2, les atomes Ce, Ni et Ge occupent les positions Wyckoff 1a (0, 0, 0), 2d (1/3, 2/3, 1/2) et 2d (1/3, 2/3, 1/2) respectivement (tableau IV.1.1). Le tableau IV.1.2 présente les distances interatomiques sélectionnées autour du cérium, tandis que le tableau IV.1.3 présente les distances cérium-cérium dans les prismes trigonaux [Ce6] (hauteur du prismes et distances dans la base des prismes). D'autre part est concernant les propriétés physique de ce composé, le $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ est un réseau Kondo présentant un comportement de type "verre de spin" en raison de la frustration et de la distribution aléatoire des atomes de Ni et Ge sur les sites cristallographiques à basse température et qu'il est non magnétique jusqu'à 2 K et la susceptibilité sature progressivement à basse température [7, 11, 12].

Tableau IV.1.1. Données cristallographiques concernant le composé $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

<i>Donnée cristallographique</i>	$CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$					
Symétrie	Hexagonale					
Structure type	AlB_2					
Groupe d'espace	P6/mmm (n° 191)					
Volume	63.54 \AA^3					
Z	1					
Masse molaire	$278.41 \text{ g.mol}^{-1}$					
Masse volumique	7.602 g.cm^{-3}					
Paramètres	Paramètres	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	
		4.16	4.16	4.24	1.02	
		α	β	γ		
		90°	90°	120°		
Positions atomiques	Atomes	Site	x	y	z	% Occup.
	Ce	1a	0	0	0	100
	Ge	2d	1/3	2/3	1/2	25
	Ni	2d	1/3	2/3	1/2	75

Tableau IV.1.2. Distances interatomiques sélectionnées autour du cérium [$d(Ce-Ce)$ et $d(Ce-X)$], X désigne les atomes de Ni et de Ge répartis aléatoirement dans la structure $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ avec la répartition suivante : X=25% Ni + 75% Ge.

$d(Ce-6Ce)$ (Å)	$d(Ce-2Ce)$ (Å)	$d(Ce-12X)$ (Å)
4.160	4.240	3.203

Tableau IV.1.3. Distances cérium-cérium dans les prismes trigonaux [Ce_6] (hauteur du prismes et distances dans la base des prismes) en Å dans $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

	$d(Ce-Ce)$ (Å)
Base triangulaire du prisme [Ce_6]	4.160
Hauteur du prisme	4.240

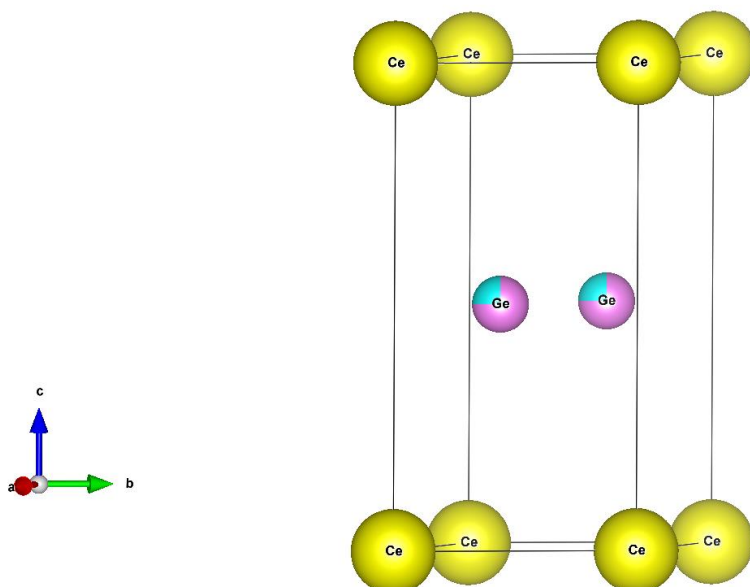


Figure IV.1.1. Structure cristalline du $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

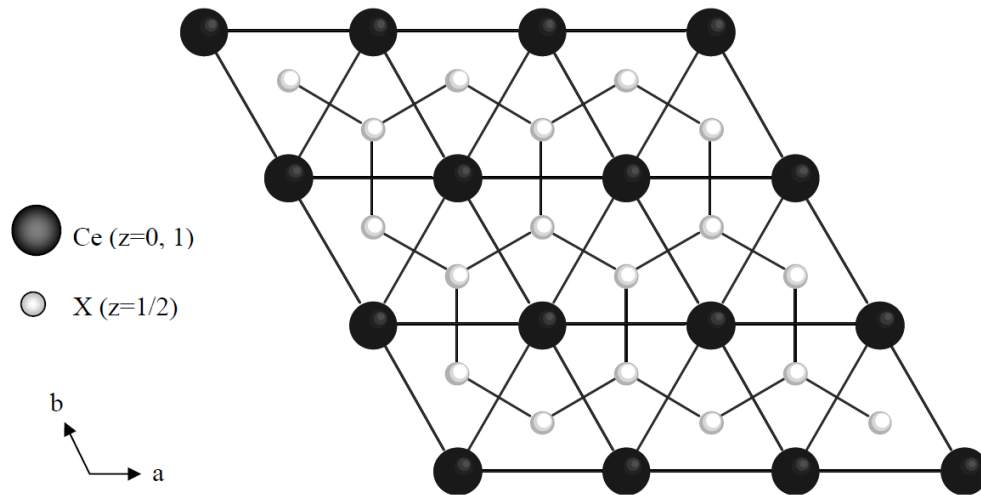


Figure IV.1.2. Représentation de la structure cristalline de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ projetée sur le plan (001). X désigne les atomes de Ni et de Ge distribués aléatoirement avec la répartition suivante X= 25% Ni + 75% Ge.

IV-1-2. Résultats et discussions

IV-1-2.1. Détails de calcul

Après cette introduction détaillée qui a pour but de mettre en évidence l'intérêt porté à ce matériau pour des applications magnétique. La fonction d'échange-corrélation a été calculée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans le schéma par Z. Wu et R. E. Cohen (WC).

Dans toutes les configurations étudiées : anti-ferromagnétique (AFM) et ferromagnétique (FM), le paramètre $R_{MT} * K_{max}$ est égal à 7 et l'expansion des fonctions d'onde a été établie à $I_{max} = 10$ à l'intérieur de muffin-tin et une grille de point k dans la zone Brillouin (BZ) de $14 \times 14 \times 12$. Les rayons R_{MT} muffin-tin ont été définis sur: 2,2 Bohr pour les atomes Ce et Ge et 2,0 Bohr pour l'atome Ni, et leurs configurations électroniques sont respectivement: $[Xe]6s^25d^14f^1$, $[Ar]4s^23d^{10}4p^2$ et $[Ar]4s^23d^8$.

IV-1-2.2. Propriétés structurales et magnétisme de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$

Nous avons utilisé les paramètres de réseau expérimentaux et les positions atomiques comme point de départ pour une optimisation structurale complète. Tous les paramètres de la structure cristalline ont été relaxés jusqu'à ce que l'énergie soit minimisée et les forces d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes soient annulées. Il faut juste souligner qu'on a fait plusieurs cycles d'optimisation (volume et le rapport c/a) pour arriver à la structure optimale.

Les tableaux IV.1.4, IV.1.5, IV.1.6 et IV.1.7 exposent les résultats obtenus. Les figures IV.1.3 et IV.1.4 représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume et le changement de l'énergie en fonction du rapport c/a respectivement. Ces résultats ont été ajustés à l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

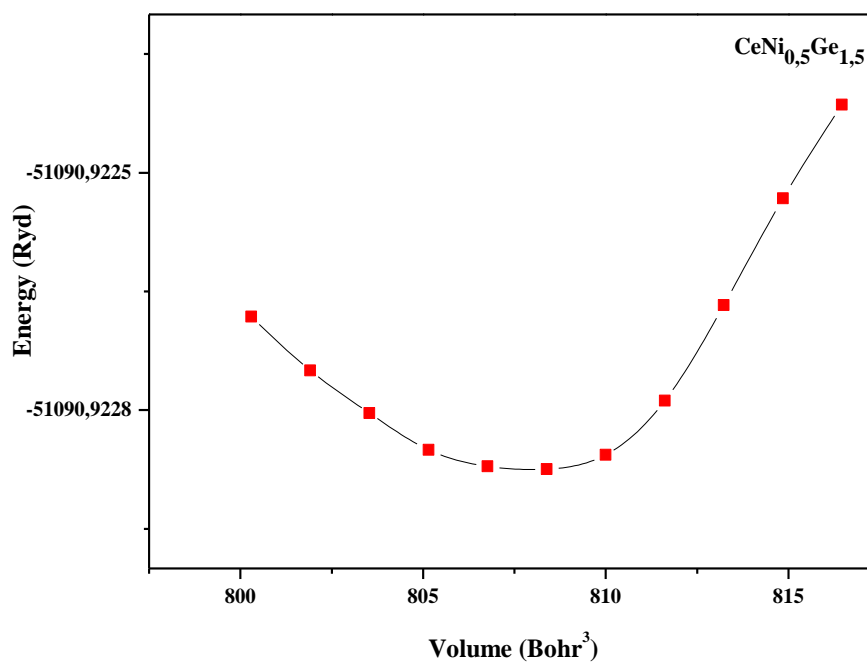


Figure IV.1.3. La variation de l'énergie en fonction du volume pour $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

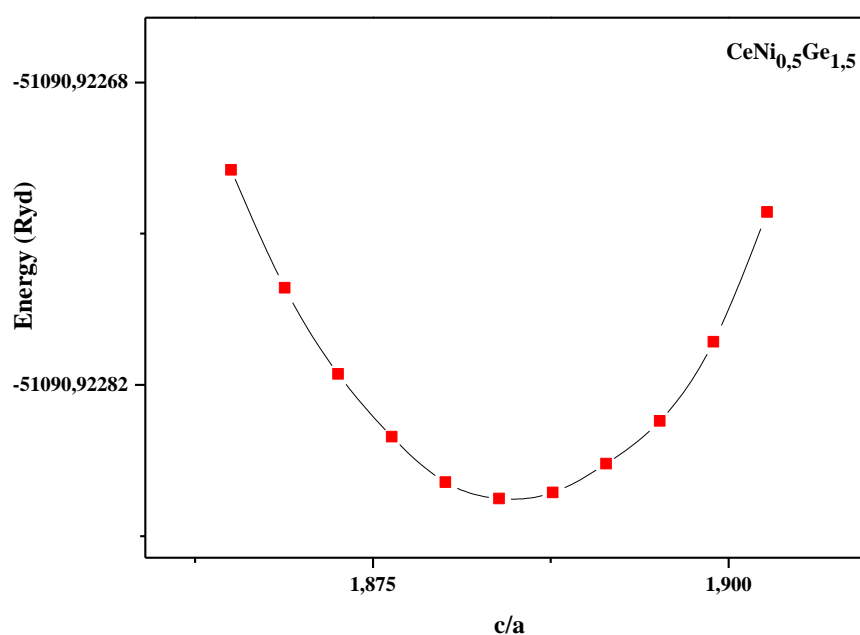


Figure IV.1.4. La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

Tableau IV.1.4. Les paramètres expérimentaux et calculés de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

Paramètres	Exp.[1, 2]	Théorie	
		(GGA)	(GGA + U)
a(Å)	4.160	4.2103	4.2269
c(Å)	4.240	4.1353	4.1449
B ₀ (GPa)	/	103.33	113.70

Tableau IV.1.5. Les positions atomiques expérimentales et calculées de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

Atome	Sites	Exp.[1, 2]	Théorie	
			(GGA)	(GGA + U)
Ce	1a	(0;0;0)	(0;0;0.9969)	(0;0;0.9899)
Ge1	2d	(1/3;2/3;1/4)	(1/3;2/3;1/4)	(1/3;2/3;1/4)
Ge2	2d	(2/3;1/3;1/4)	(2/3;1/3;1/4)	(2/3;1/3;1/4)
Ge3	2d	(1/3;2/3;3/4)	(1/3;2/3;3/4)	(1/3;2/3;3/4)
Ni	2d	(2/3;1/3;3/4)	(2/3;1/3;3/4)	(2/3;1/3;3/4)

Tableau IV.1.6. Les forces calculées (mRy/a.u) de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

Atome	Théorie(GGA)		Théorie(GGA + U)	
	avant relaxation	après relaxation	avant relaxation	après relaxation
Ce	57.707	0.022462	54.86	0.02671
Ge1	0	0	0	0
Ge2	0	0	0	0
Ge3	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0

Tableau IV.1.7. La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

Théorie	Energie totale		Différence totale d'énergie $E_{AFM} - E_{FM}$
	E_{AFM}	E_{FM}	
GGA	-51090.92333581	-51090.92287257	-0,00046324
GGA + U	-51090.35104610	-51090.35063242	-0,00041368

IV-1-2.3. Propriétés électroniques de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$

On a mené le calcul des propriétés électroniques : la structure des bandes, la densité d'états partiels et total et la densité de charge, comme aux chapitre précédent, en utilisant le code wien2k. On distingue :

Pour la structure des bandes (figures IV.1.5. et IV.1.6.) :

- Un chevauchement entre les états de la bande de valence et les états de la bande de conduction qui offre au $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ le caractère métallique.

Pour la densité d'états partiels et total (figure IV.1.7) :

- Une symétrie parfaite entre les deux densités d'états U_p et D_n qui rend le moment magnétique nul.

- Les bandes de valence (BV) dans la gamme d'énergie [-11,6, -5,2] eV sont formées à partir d'états 4s et partiellement à partir d'états 4p d'atomes de germanium, indiquant ainsi l'existence d'une sorte d'hybridation entre ces deux états.

- Les bandes de valence (BV) dans l'intervalle [-4,6, -3] eV, sont attribuables aux états 4p des atomes Ge, ce qui explique la forte liaison entre les atomes Ge dans le même plan.

- Près du niveau de Fermi, les états 3d du Ni et les états 4p des atomes de Ge sont responsables des bandes de valence et de conduction dans le même temps, ce qui indique l'existence de double caractère covalent-métallique de cette liaison Ge –Ni.

- Les états du cérium ne contribuent pas au BV, leur contribution est limitée au BC à travers les états 4f près du niveau de Fermi, on peut conclure que l'atome de Ce a une liaison totalement ionique.

Pour la densité de charge dessinée dans un plan contenant les trois atomes (Ce, Ge et Ni) montrés sur la (figure IV.1.8) :

- La liaison Ge-Ni est partiellement directionnelle, ce qui indique l'existence de double caractère covalent-métallique de cette liaison Ge-Ni.

- L'atome de cérium Ce a une liaison totalement ionique, ce qui fait la forme de la densité électronique autour de cet atome a une symétrie sphérique parfaite.

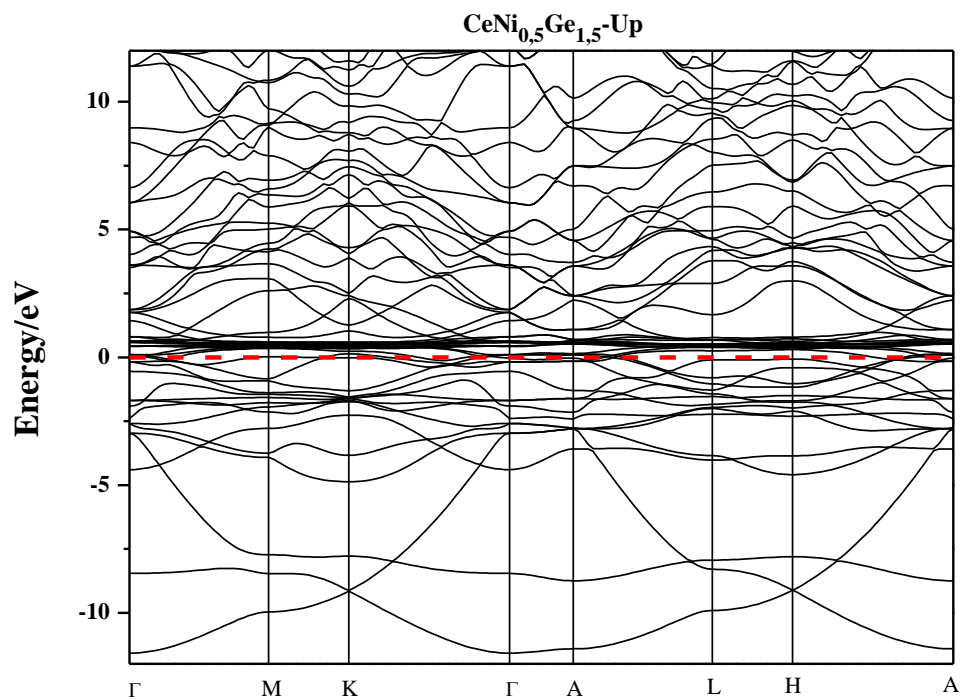


Figure IV.1.5. La structure de bande Up de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

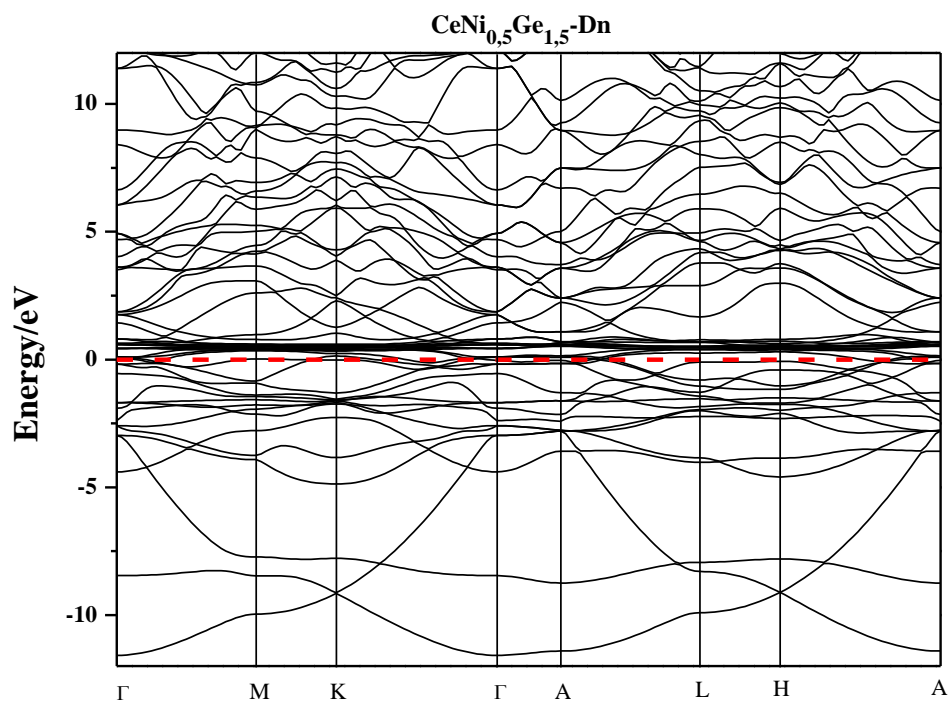


Figure IV.1.6. La structure de bande Dn de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

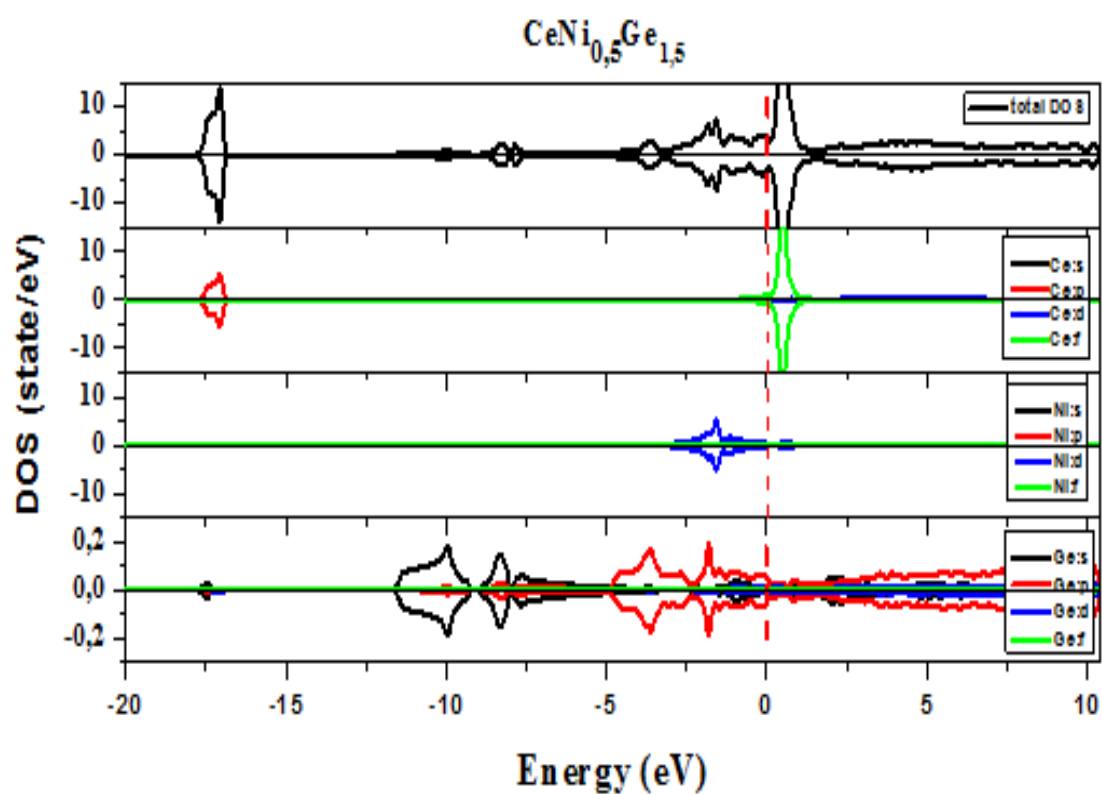


Figure IV.1.7. La densité électronique totale et les densités partielles de $CeNi_{0,5}Ge_{1,5}$.

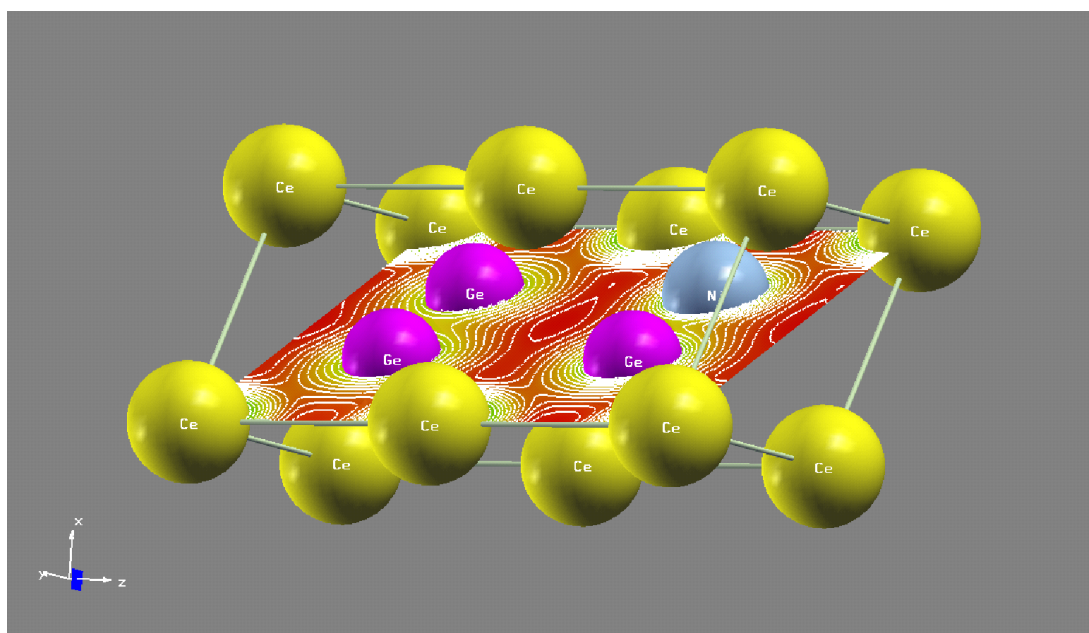


Figure IV.1.8. La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes Ce, Ni et Ge.

IV-1-2.4. Propriétés mécaniques de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$

Les constantes élastiques C_{ij} ont été calculées en utilisant la DFT (voir Chap.II). Le $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ cristallise dans le système hexagonal qui a six constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} .

Les résultats de calcul obtenus sont présentés dans les tableau IV.1.8 et IV.1.9. Les conditions de stabilité sont toutes satisfaites (voir Chap. II-7-1). En analysant les résultats, on remarque que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont 2 et 3 fois les constantes du cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{11} est plus important que le C_{33} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe a (b) plus importante que celle le long de l'axe c.

Tableau IV.1.8. Les constants élastiques calculés de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ (GPa).

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
196.47	71.25	58.56	124.93	56.85	62.61

Tableau IV.1.9. La matrice de compliance élastique (GPa^{-1}) de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}
0.00634234	-0.00164373	-0.00220222	0.0100682	0.0175883	0.0159719

En utilisant les constantes élastiques obtenues, nous calculons les autres propriétés mécaniques : le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν dans les trois approximations : Voigt, Reuss, et Hill. (voir le tableau IV.1.10). Le coefficient de poisson est de 0.25, indiquant que le caractère ionique est le plus dominant. D'autre part, compte tenu de la valeur obtenue à partir du coefficient de Poisson et du rapport $B/G = 1.70 < 1.75$ (voir Chap. II-7-2) nous pouvons confirmer que notre matériau est fragile.

Tableau IV.1.10. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

	B_x	G_x	E_x	ν_x	B/G
X=V	99.40	57.23	144.05	0.258	1.73
X=R	93.83	55.83	139.78	0.251	1.68
X=H	96.62	56.53	141.92	0.255	1.70

Le tableau IV.1.11 donne les valeurs calculées de la température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t . On remarque que la vitesse longitudinale ϑ_l est d'environ 1,75 supérieure à la vitesse transversale ϑ_t . La température de Debye obtenue de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ est d'environ 435.66°K.

Tableau IV.1.11. Les vitesses (longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t), la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et la température de Debye θ_D de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

ϑ_l (m/s)	ϑ_t (m/s)	ϑ_m (m/s)	θ_D (°K)
6746.32	3850.22	4997.63	435.66

IV-1-2.5. Anisotropie

Comme au chapitre précédent pour les deux germaniures Ce_2NiGe_3 et La_2NiGe_3 , on présentera les résultats des calculs de l'indice universel d'anisotropie A^U et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et en cisaillement A_G du matériau $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ dans le tableau IV.1.11.

Tableau IV.1.12. Les indices d'anisotropie calculés de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

A^U	A_B	A_G
0.1843	0.0287	0.0123

Nous voyons que ces valeurs indiquent que le composé est un matériau anisotrope élastiquement.

De plus, nous avons aussi tracé l'évolution des deux modules E et B en 3D pour une meilleure visualisation de l'anisotropie mécanique de ce matériau (figures IV.1.9 et IV.1.10). Nous avons également tracé la section transversale dans les trois plans xy, xz et yz (figures IV.1.11 et IV.1.12), où l'on peut conclure que le matériau est anisotrope. Nous pouvons remarquer aussi que le matériau présente une anisotropie le long des deux plans xz et yz pour les deux modules.

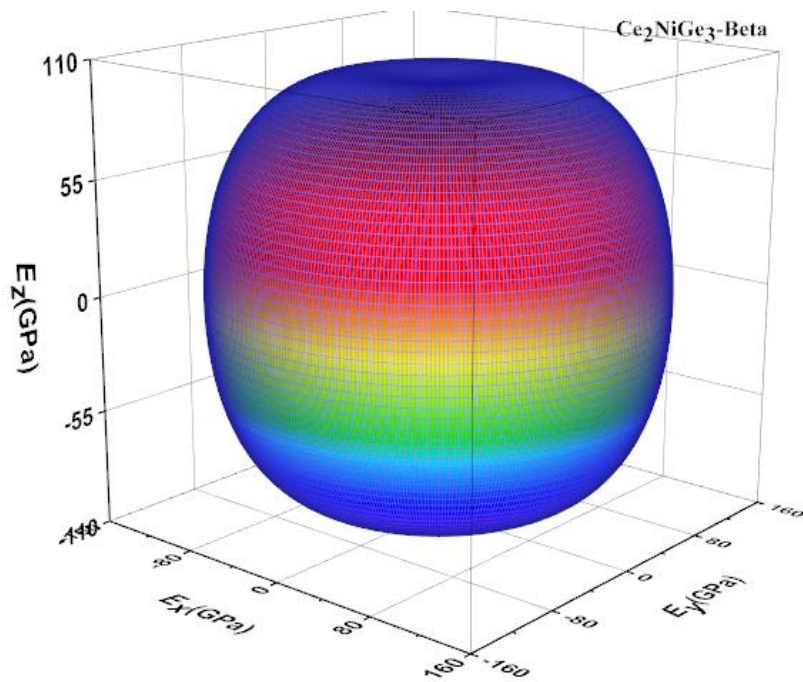


Figure IV.1.9. Le module de Young E en 3D de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

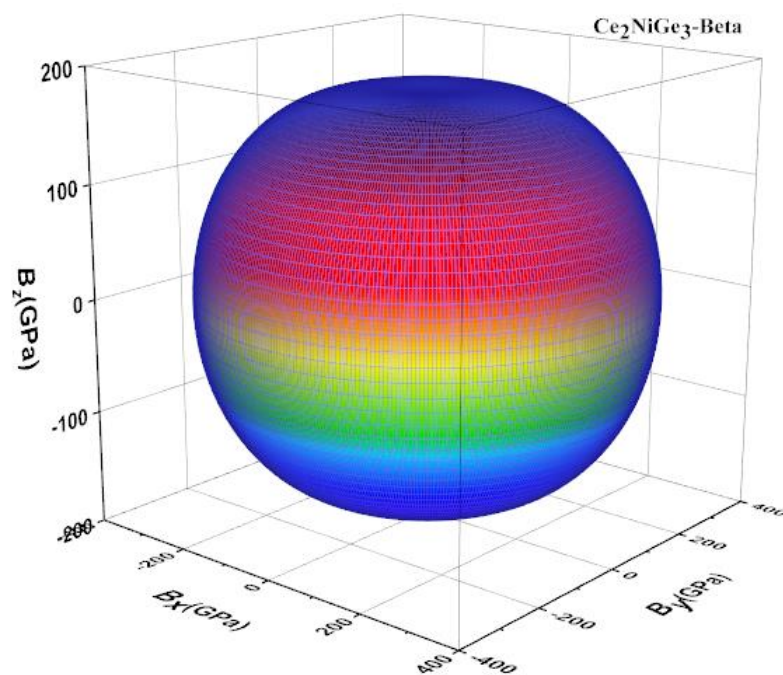


Figure IV.1.10. Le module de compressibilité B en 3D de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

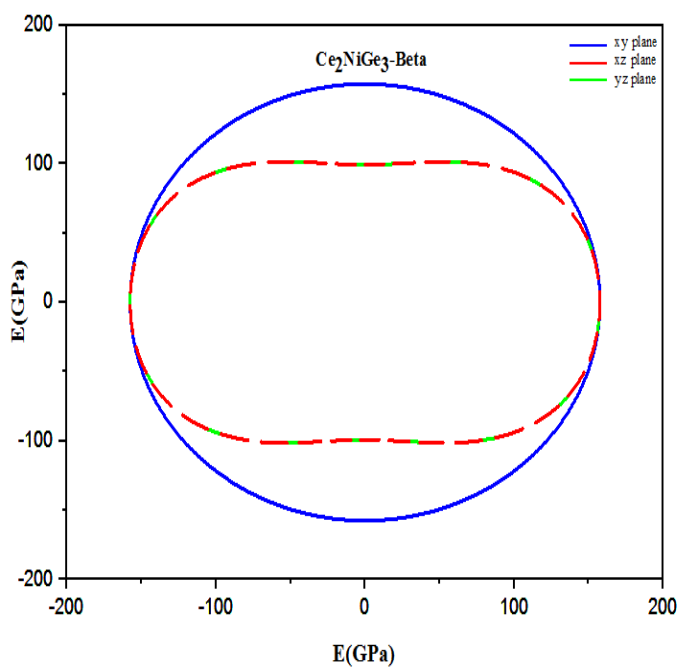


Figure IV.1.11. Le module de Young E en 2D de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

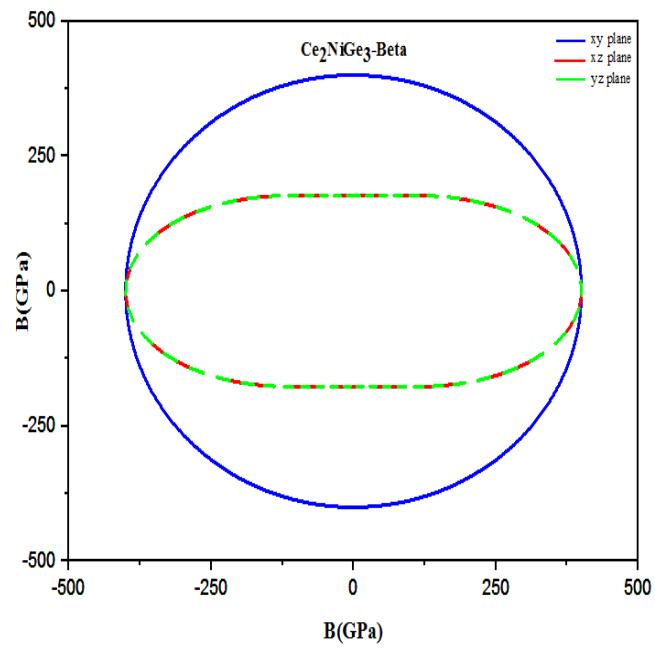


Figure IV.1.12. Le module de compressibilité B en 2D de $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

IV-2. Le composé $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$

IV-2-1. Introduction

Le composé $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$ est iso-structural avec $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ donc il se cristallise dans le groupe spatial P6/mmm (n° 191), il devient supraconducteur à température $T_C = 0,45$ K [7]. La structure cristalline de ce composé contient trois atomes avec des paramètres de maille, $a = 4.180$ Å et $c = 4.334$ Å [7]. Dans cette structure, Les atomes de lanthane occupent un seul site cristallographique et ils forment un assemblage de prismes trigonaux [La6]. Le centre de ces prismes est occupé aléatoirement par les atomes de nickel et de germanium. La figures IV.2.1 présente la structure cristalline de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$. Les atomes La, Ni et Ge occupent les positions Wyckoff 1a (0, 0, 0), 2d (1/3, 2/3, 1/2) et 2d (1/3, 2/3, 1/2) respectivement (tableau IV.2.1). Le tableau IV.2.2 présente les distances interatomiques sélectionnées autour du lanthane, tandis que le tableau IV.2.3 présente les distances lanthane - lanthane dans les prismes trigonaux [La6].

Tableau IV.2.1. Données cristallographiques concernant le composé $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

<i>Donnée cristallographique</i>	$LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$					
Symétrie	Hexagonale					
Structure type	AlB_2					
Groupe d'espace	P6/mmm (n° 191)					
Volume	65.58Å^3					
Z	1					
Masse molaire	277.2 g.mol^{-1}					
Masse volumique	7.01 g.cm^{-3}					
Paramètres	Paramètres		a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a
			4.180	4.180	4.334	1.03
			α	β	γ	
			90°	90°	120°	
Positions atomiques	Atomes	Site	x	y	z	% Occup.
	La	1a	0	0	0	100
	Ge	2d	1/3	2/3	1/2	25
	Ni	2d	1/3	2/3	1/2	75

Tableau IV.2.2. Distances interatomiques sélectionnées autour du lanthane [$d(La-La)$ et $d(La-X)$, X désigne les atomes de Ni et de Ge répartis aléatoirement dans la structure $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$ avec la répartition suivante : X=25% Ni + 75% Ge].

$d(La-6La)$ (Å°)	$d(La-2La)$ (Å°)	$d(La-12X)$ (Å°)
4.1799	4.3340	3.2434

Tableau IV.2.3. Distances lanthane-lanthane dans les prismes trigonaux [La_6] (hauteur du prismes et distances dans la base des prismes) en Å dans $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

	$d(La-La)$ (Å)
Base triangulaire du prisme [La_6]	4.1799
Hauteur du prisme	4.3340

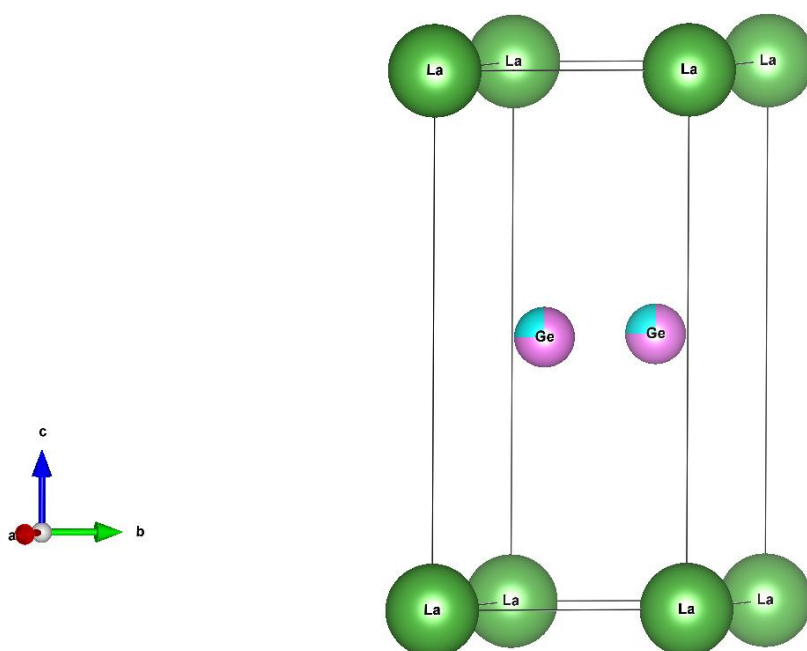


Figure IV.2.1. La structure $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

IV-2-2. Résultats et discussions

IV-2-2.1. Détails de calcul

Comme au chapitre précédent, les calculs sont performés par une expansion des fonctions d'onde jusqu'à $l_{max}=10$ à l'intérieur de muffin-tin. Les ondes planes sont limitées à $RMT.K_{max} = 7$. L'énergie qui sépare les états de valences des états de cœur, a été choisie égale à -6 eV. Le

nombre de points k utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin égale à 168 qui correspond à une mesh de $(14 \times 14 \times 12)$ suffisante pour converger l'énergie totale.

Nous avons choisi les rayons muffin-tin (RMT) égale à : 2,2 Bohr pour l'atome La, 2 Bohr pour l'atome Ge et 1.8 Bohr pour l'atome Ni.

IV-2-2.2. Propriétés structurales et magnétisme de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$

Dans nos calculs, nous avons utilisé une structure hexagonale telle qu'elle a été synthétisée par J.W.Chen[13], la procédure d'élaboration est bien décrite dans la référence précédente. L'étude expérimentale par DRX, effectuée par Chen, a révélé que ce composé adopte une structure hexagonale groupe spatial P6/mmm (n° 191) avec les paramètres de réseau $a=4.180 \text{ \AA}$ et $c=4.334 \text{ \AA}$.

Une optimisation générale a été menée comme au chapitre précédent. Nous avons utilisé les paramètres de réseau expérimentaux et les positions atomiques comme point de départ pour une optimisation structurelle complète. Tous les paramètres de la structure cristalline ont été relaxés jusqu'à ce que l'énergie soit minimisée et les forces d'Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes soient annulées. Il faut juste souligner qu'on a fait plusieurs cycles d'optimisation (volume et le rapport c/a) pour arriver à la structure optimale. Les tableaux IV.2.4, IV.2.5, IV.2.6 et IV.2.7 exposent les résultats obtenus. Les figures IV.2.2. et IV.2.3 représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume et le changement de l'énergie en fonction du rapport c/a respectivement.

Tableau IV.2.4. Les paramètres expérimentaux et calculés de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

Paramètres	Exp.[13]	Théorie	
		(GGA)	GGA + U)
a (Å)	4.180	4.2288	4.2482
c (Å)	4.334	4.2260	4.2370
B ₀ (GPa)	/	79.00	81.69

Tableau IV.2.5. Les positions atomiques expérimentales et calculées de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

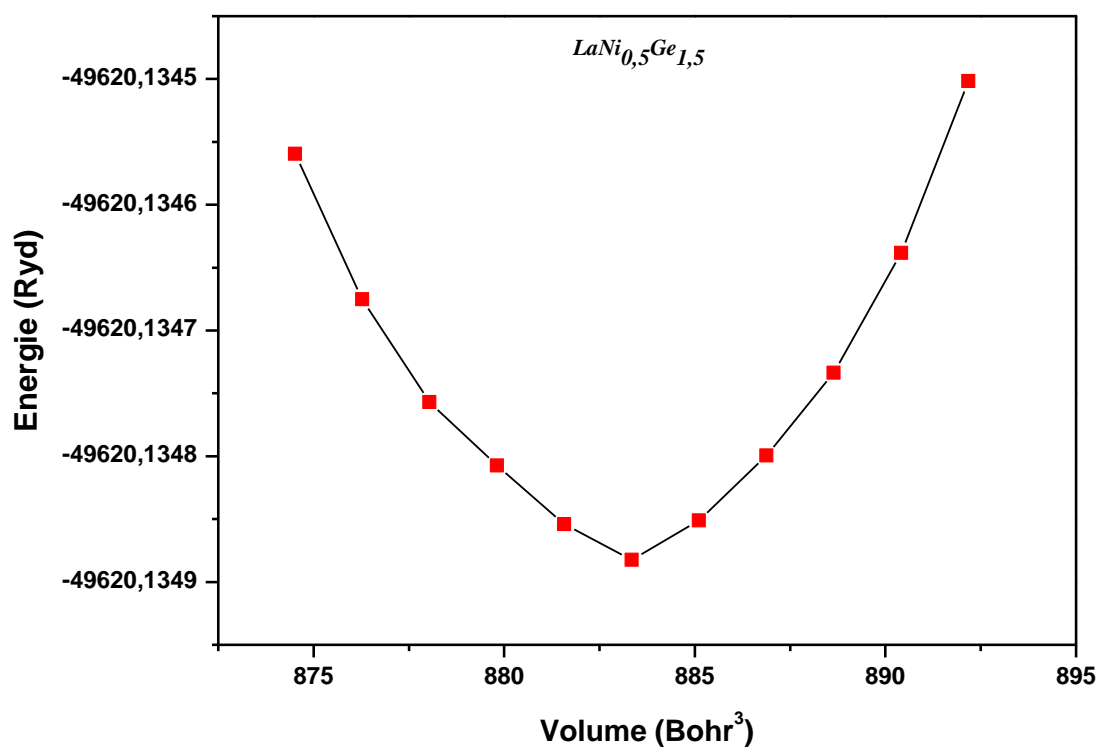
Atome	Sites	Exp.[13]	Théorie	
			(GGA)	(GGA + U)
La	1a	(0;0;0)	(0;0;0.9919)	(0;0;0.9843)
Ge1	2d	(1/3;2/3;1/4)	(1/3;2/3;1/4)	(1/3;2/3;1/4)
Ge2	2d	(2/3;1/3;1/4)	(2/3;1/3;1/4)	(2/3;1/3;1/4)
Ge3	2d	(1/3;2/3;3/4)	(1/3;2/3;3/4)	(1/3;2/3;3/4)
Ni	2d	(2/3;1/3;3/4)	(2/3;1/3;3/4)	(2/3;1/3;3/4)

Tableau IV.2.6. Les forces calculées (mRy/a.u) de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

Atome	Théorie (GGA)		Théorie (GGA + U)	
	avant relaxation	après relaxation	avant relaxation	après relaxation
La	25.831	0.01225	20.304	0.02557
Ge1	0	0	0	0
Ge2	0	0	0	0
Ge3	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0

Tableau IV.2.7. La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

Théorie	Energie totale		Différence totale d'énergie $E_{AFM} - E_{FM}$
	E_{AFM}	E_{FM}	
GGA	-49620.13488400	-49620.13487715	-0,00000658
GGA + U	-49619.68798329	-49619.68797812	-0,00000517

Figure IV.2.2. La variation de l'énergie en fonction du volume pour $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

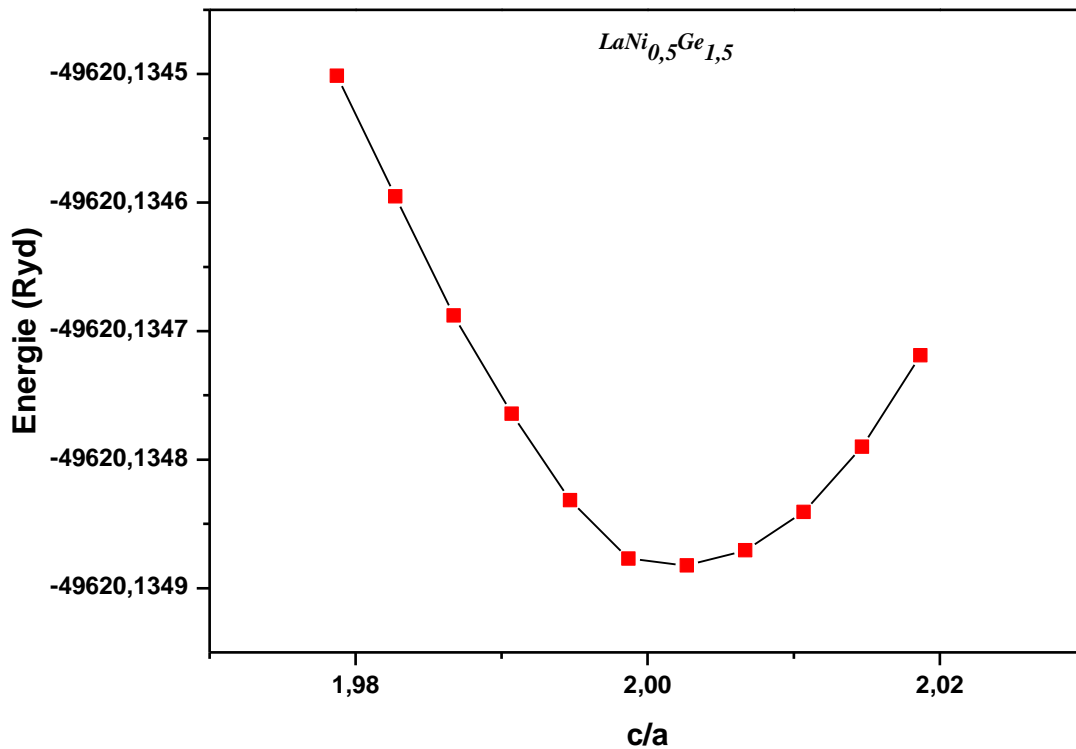


Figure IV.2.3. La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

IV-2-2.3. Propriétés électroniques de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$

On a mené le calcul des propriétés électroniques : la structure des bandes, la densité d'états partiels et total et la densité de charge, comme aux chapitre précédent, en utilisant le code wien2k. On distingue :

Pour la structure des bandes (figures IV.2.4. et IV.2.5.) :

- Un chevauchement entre les états de la bande de valence et les états de la bande de conduction qui offre au $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$ le caractère métallique.

Pour la densité d'états partiels et total (figure IV.1.6) :

- Une symétrie parfaite entre les deux densités d'états U_p et D_n qui rend le moment magnétique nul.

- Les bandes de valence (BV) dans la gamme d'énergie [-11,6, -5,2] eV sont formées à partir d'états 4s d'atomes de germanium et partiellement à partir d'états 4p de la même atome Ge, indiquant ainsi l'existence d'une sorte d'hybridation entre ces deux états.

- Les bandes de valence (BV) dans l'intervalle [-4,6, -3] eV, sont attribuables aux états 4p des atomes Ge, ce qui explique la forte liaison entre les atomes Ge dans le même plan.

- Près du niveau de Fermi, les états 3d du Ni et les états 4p des atomes de Ge sont responsables des bandes de valence et de conduction dans le même temps, ce qui indique l'existence de double caractère covalent-métallique de cette liaison Ge –Ni.

- Les états du lanthane ne contribuent pas au BV, leur contribution est limitée au BC à travers les états 4f loin du niveau de Fermi, on peut conclure que l'atome de La a une liaison totalement ionique.

Pour la densité de charge dessinée dans un plan contenant les trois atomes (La, Ge et Ni) montrés sur la (figure IV.1.7) :

- La liaison Ge-Ni est partiellement directionnelle, ce qui indique l'existence de double caractère covalent-métallique de cette liaison Ge-Ni.

- L'atome de lanthane La a une liaison totalement ionique, ce qui fait la forme de la densité électronique autour de cet atome a une symétrie sphérique parfaite.

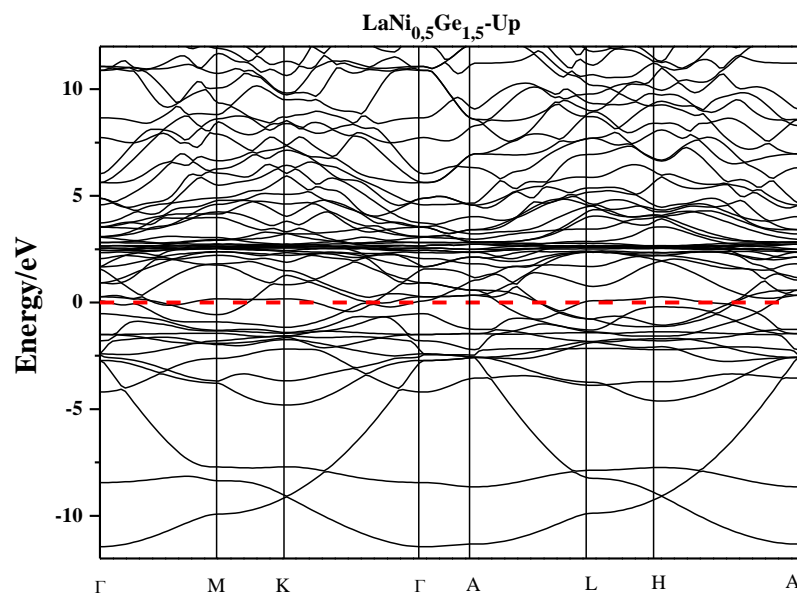


Figure IV.2.4. La structure de bande Up de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

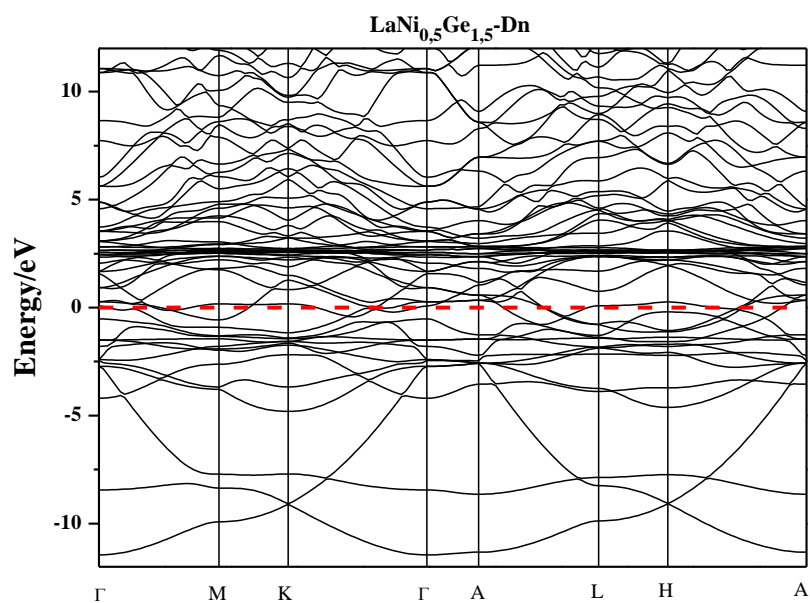


Figure IV.2.5. La structure de bande Dn de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

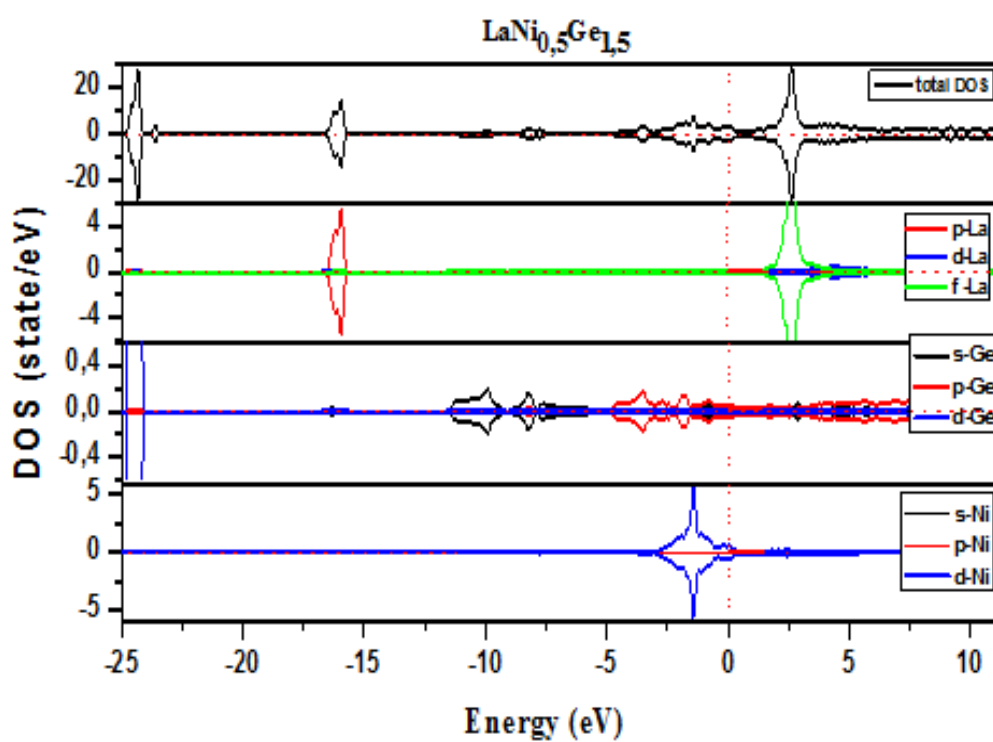


Figure IV.2.6. La densité électronique totale et les densités partielles de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

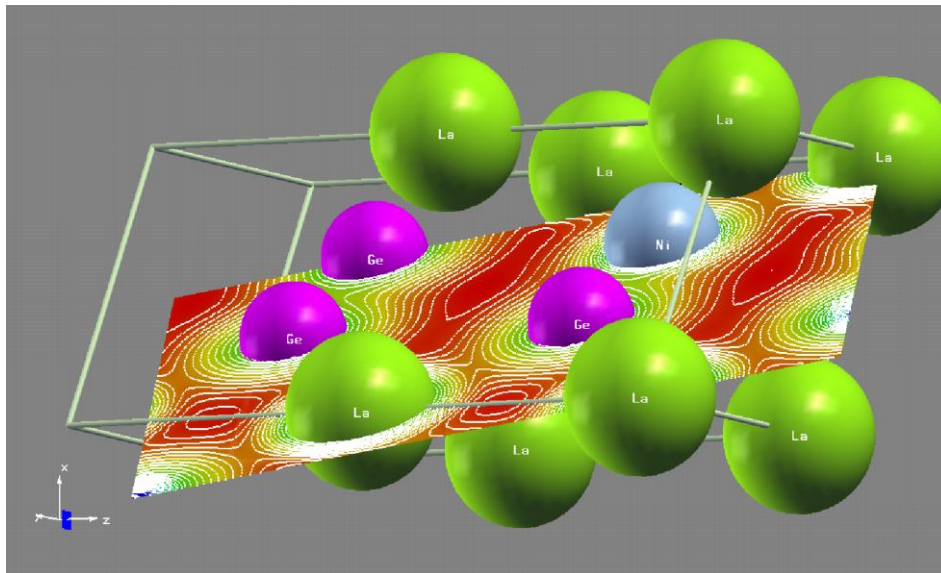


Figure IV.2.7. La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes La, Ni et Ge.

IV-2-2.4. Propriétés mécaniques de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$

Les constantes élastiques C_{ij} ont été calculées en utilisant la DFT (voir Chap. III). Le $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$ se cristallise dans le système hexagonal qui a six constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} .

Les résultats de calcul obtenus sont présentés dans le tableau IV.2.8 et IV.2.9. Les conditions de stabilité sont toutes satisfaites (voir Chap. II). En analysant les résultats, on remarque que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont 2 et 3 fois les constantes du cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{11} est plus important que le C_{33} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe a (b) plus importante que celle le long de l'axe c.

Comme pour le matériau précédent, on a calculé les constantes élastiques C_{ij} pour cette structure hexagonal qui a cinq constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} et C_{44} . Les conditions de stabilité sont bien satisfaites (Chap.II). Les résultats de calcul obtenus sont rapportés aux tableaux suivants:

Tableau IV.2.8. Les constants élastiques calculés de La_2NiGe_3 (GPa).

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
152.91	61.90	50.78	123.41	48.97	45.50

Tableau IV.2.9. La matrice de compliance élastique (GPa^{-1}) de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}
0.0083835	-0.00260395	-0.00237842	0.0100606	0.0204190	0.0219751

on remarque que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont 2 et 3 fois les constantes du cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{11} est plus important que le C_{33} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe a (b) plus importante que celle le long de l'axe c.

Le tableau IV.2.10 représente les résultats de calcul obtenus de: le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν dans les trois approximations : Voigt, Reuss, et Hill.

Tableau IV.2.10. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G.

	B_x	G_x	E_x	ν_x	B/G
X=V	84.02	46.40	117.58	0.266	1.81
X=R	82.60	46.12	116.66	0.264	1.79
X=H	83.31	46.26	117.12	0.265	1.80

Le module d'Young représente le rapport entre contrainte linéaire et déformation linéaire, il est utilisé comme indicateur de rigidité d'un matériau, dans notre cas, La_2NiGe_3 est plus rigide que les éléments constitutifs sauf pour le nickel, de toute façon, c'est le cas pour le module de compressibilité et le module de cisaillement, cela est dû à la forte liaison entre les atomes adjacents.

Le coefficient de Poisson représente la variation de volume tout au long de la déformation uniaxiale, il est utilisé pour déterminer la nature des liaisons dans le matériau. Dans notre cas, la valeur obtenue pour le coefficient de Poisson est d'environ 0,26, indiquant que le caractère ionique est le plus dominant. D'autre part, compte tenu de la valeur obtenue à partir du coefficient de Poisson et du rapport $B/G = 1.80 > 1.75$ nous pouvons confirmer que notre matériau est ductile.

Les valeurs calculées de la température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t sont présentées dans le tableau IV.2.11. On remarque que la vitesse longitudinale ϑ_l est d'environ 1,77 supérieure à la vitesse transversale ϑ_t . La température de Debye obtenue $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$ est d'environ 400 °K.

Tableau IV.2.11. Les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et la température de Debye θ_D de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

ϑ_l (m/s)	ϑ_t (m/s)	ϑ_m (m/s)	θ_D (°K)
6440.16	3632.18	4729.60	400.29

IV-2-2.5. Anisotropie

Le tableau IV.2.12 présente les valeurs de l'indice universel d'anisotropie A^U , le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et en cisaillement A_G du matériau $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$:

Tableau IV.2.12. Les indices d'anisotropie calculés de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

A^U	A_B	A_G
0.0478	0.0085	0.0030

Les figures IV.2.8 et IV.2.9 présentent l'évolution du module de compressibilité B et du module d'Young Y en 3D, tandis que les figures IV.2.10 et IV.2.11 présentent les projections de ces deux modules sur des plans différents XY, XZ et YZ.

Nous concluons à partir des valeurs des indices: (A^U , A_B et A_G) et ces graphes que le matériaux est anisotrope.

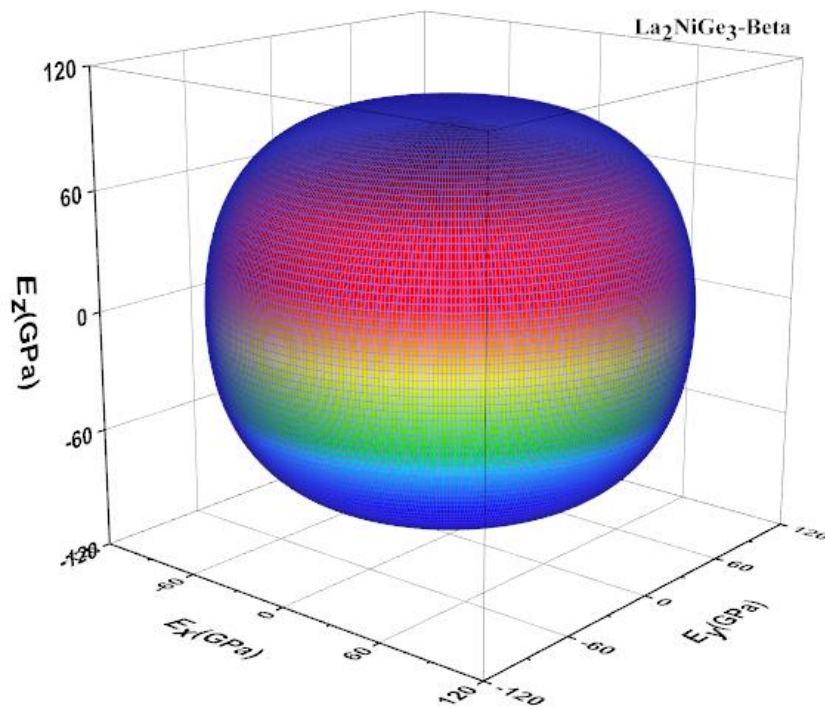


Figure IV.2.8. Le module de Young E en 3D de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

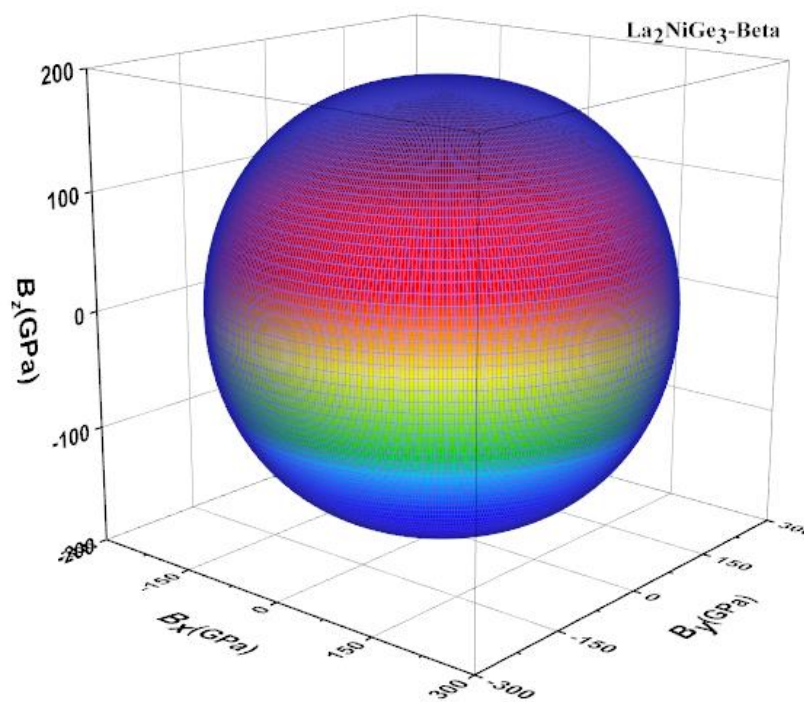


Figure IV.2.9. Le module de compressibilité B en 3D de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

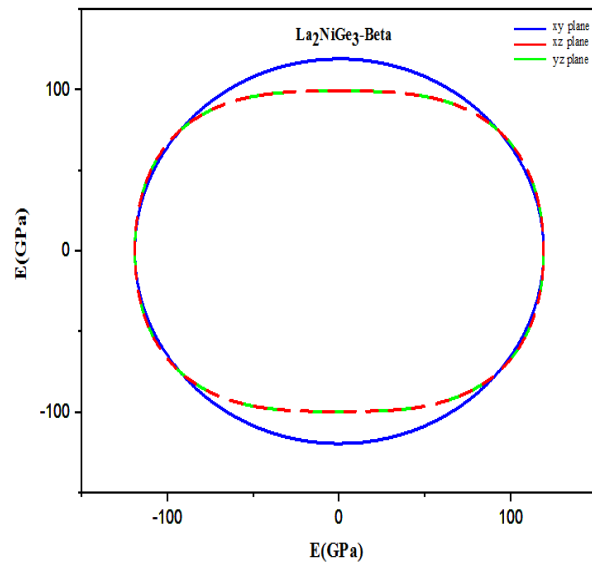


Figure IV.2.10. Le module de Young E en 2D de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

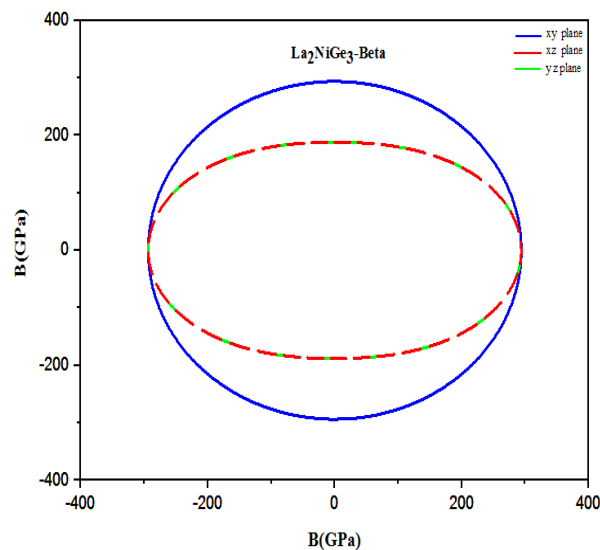


Figure IV.2.11. Le module de compressibilité B en 2D de $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$.

IV -3. Conclusion

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$ et $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$ sont étudiés et discutés à partir des calculs des premiers principes. Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} montrent que les deux matériaux sont mécaniquement stables, anisotropes, ductile et que la résistance à la compressibilité le long de l'axe a (b) est plus importante que celle le long de l'axe c. Le caractère ionique s'avère être le caractère le plus dominant dans les deux matériaux.

Références

- [1] E. Gladyshevskii, O. Bodak, Dopov. Akad. Nauk UKR. RSR, in, (1965) 601-604.
- [2] L. Durivault, F. Bourée, B. Chevalier, G. André, J. Etourneau, Relationship between chemical and composition and magnetic order in The Ce-Ni-Ge system.
- [3] M.d.L. Pinto, The uranium–iron–silicon system. The new phase U_2FeSi_3 , Acta Crystallographica, 21 (1966) 999-999.
- [4] C. Geibel, C. Kämmerer, E. Göring, R. Moog, G. Sparn, R. Henseleit, G. Cordier, S. Horn, F. Steglich, Ground-state properties of new U-Pt-Si and Ce-Pt-Si compounds, Journal of magnetism and magnetic materials, 90 (1990) 435-437.
- [5] N. Sato, M. Kagawa, K. Tanaka, N. Takeda, T. Satoh, S. Sakatsume, T. Komatsubara, A new mass-enhanced ferromagnet: U_2PtSi_3 , Journal of the Physical Society of Japan, 60 (1991) 757-759.
- [6] N. Sato, M. Kagawa, K. Tanaka, N. Takeda, T. Satoh, T. Komatsubara, Magnetic properties of a mass-enhanced ferromagnet U_2PtSi_3 , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 108 (1992) 115-116.
- [7] J. Chen, S. Guan, C. Wang, Electrical and magnetic properties of the Ni based ternary compounds R_2NiGe_3 (R= rare earth ions), in: Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 2011, pp. 012006.
- [8] D. Kaczorowski, H. Noël, Spin-glass-like behaviour in U_2TSi_3 (T identical to Fe, Co, Ni or Cu) intermetallics with disordered AlB_2 -and α - $ThSi_2$ -type structures, Journal of Physics: Condensed Matter, 5 (1993) 9185.
- [9] R. Pöttgen, D. Kaczorowski, Synthesis and characterization of some new ternary uranium transition metal silicides U_2TSi_3 ($T \equiv Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au$) with disordered AlB_2 -and α - $ThSi_2$ -type structures, Journal of alloys and compounds, 201 (1993) 157-159.
- [10] O. Bodak, E. Gladyshevsky, Crystal structure of cerium nickel disilicide and similar compounds, Kristallografiya, 14 (1969) 990-994.
- [11] V. Contardi, R. Ferro, R. Marazza, D. Rossi, RGe_2-yNi_y phases with the AlB_2 -type structure, Journal of the Less Common Metals, 51 (1977) 277-281.
- [12] D. Huo, J. Sakurai, T. Kuwai, Y. Isikawa, Q. Lu, Electric, magnetic, and thermal properties of Ce_2NiGe_3 : A Kondo lattice compound showing spin glass behavior, Physical Review B, 64 (2001) 224405.
- [13] J. Chen, S. Guan, C. Wang, S. Ho, Superconductivity of the Ni-based ternary compounds with AlB_2 -type structure Y_2NiGe_3 and La_2NiGe_3 , Physica C: Superconductivity, 477 (2012) 63-65.

Chapitre V

Les composés CeNiGe₂ et LaNiGe₂

V-1. Le composé $CeNiGe_2$

V-1-1. Introduction

Comme le composé $CeNi_2Ge_2$, Le germaniure $CeNiGe_2$ a été lui aussi largement étudié [1-4]. Il possède plusieurs propriétés magnétiques[2-8]. Le $CeNiGe_2$ se cristallise dans une structure orthorhombique de type $CeNiSi_2$ groupe d'espace $Cmcm$ (n° 63) (tableau V.1.1.). Sa structure cristalline est constituée de prismes trigonaux de cérium $[Ce_6]$ entourant le germanium $Ge(1)$ et d'antiprismes $[Ce_4Ge_4]$ entourant le nickel (figures V.1.1. et V.1.2.). Dans cette structure, les atomes de cérium (Ce) appartiennent à des antiprismes $[Ce_4Ge_4]$ remplis ou non d'atomes nickel (Ni). Le tableau V.1.2. présente les distances interatomiques sélectionnées autour du cérium, tandis que le tableau V.1.3 présente les distances cérium-cérium dans les prismes trigonaux $[Ce_6]$ (hauteur des prismes et distances dans la base des prismes).

Tableau V.1.1. Données cristallographiques concernant le composé $CeNiGe_2$.

Donnée cristallographique	$CeNiGe_2$				
Symétrie	Orthorhombique				
Structure type	$CeNiSi_2$				
Groupe d'espace	$Cmcm$ (n° 63)				
Volume	292.81 \AA^3				
Z	4				
Masse molaire	$344.07 \text{ g.mol}^{-1}$				
b/a	3.92				
c/a	0.98				
Paramètres	Paramètres		a (Å)	b (Å)	c (Å)
			4.23	16.60	4.17
			α	β	γ
			90°	90°	90°
Positions atomiques	Atomes	Site	x	y	z
	Ce	4c	0	0.109	1/4
	Ni	4c	0	0.318	1/4
	Ge(1)	4c	0	0.457	1/4
	Ge(2)	4c	0	0.748	1/4

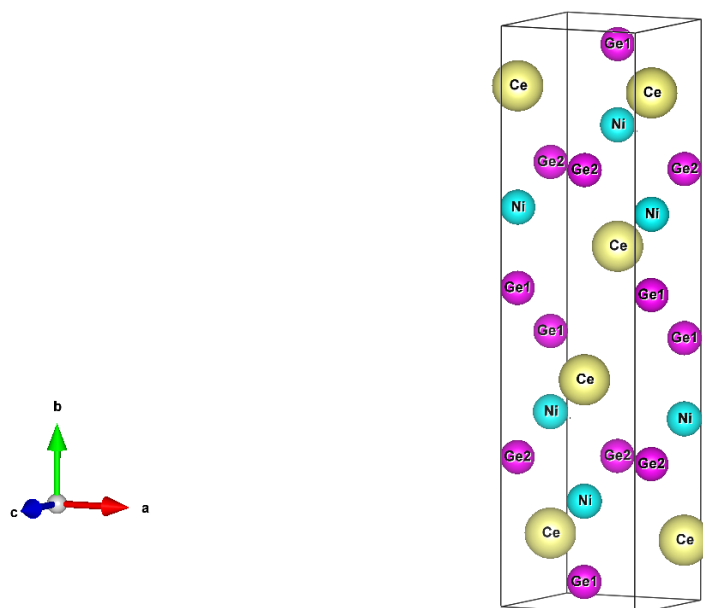


Figure V.1.1. Structure cristalline de $CeNiGe_2$.

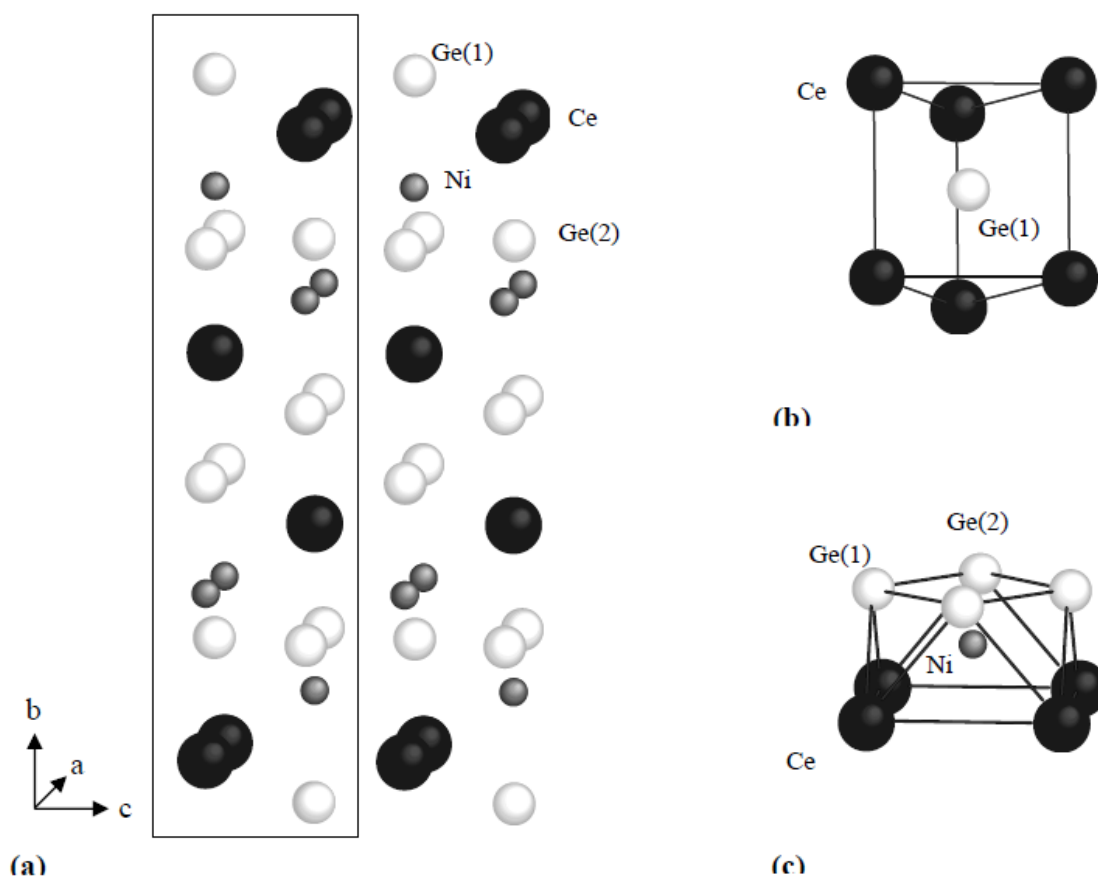


Figure V.1.2. (a) Structure cristalline de $CeNiGe_2$ et environnements présents : (b) prismes trigonaux $[Ce_6]$ et (c) antiprismes $[Ce_4Ge_4]$. La ligne solide représente le pourtour de la maille[4].

Tableau V.1.2. Distances interatomiques sélectionnées autour du cérium [$d(Ce-Ce)$ et $d(Ce-Z)$, Z désignant les plus proches voisins Ni ou Ge] dans $CeNiGe_2$ à $T=300$ K (en Å).

$d(Ce-Ce)$ (Å)	$d(Ce-Z)$ (Å)
Ce-2Ce: 4.2299	Ce-4Ni : 3.2076
Ce-2Ce: 4.1764	Ce-2Ge(1): 3.2923
Ce-2Ce: 4.1699	Ce-4Ge(1): 3.1655
	Ce-2Ge(2): 3.1300
	Ce-2Ge(2): 3.1594

Tableau V.1.3. Distances cérium-cérium dans les prismes trigonaux [Ce_6] (hauteur du prisme et distances dans la base des prismes) en Å dans $CeNiGe_2$.

	$d(Ce-Ce)$ (Å)
Base triangulaire du prisme [Ce_6]	(x1) 4.1699
	(x2) 4.1764
Hauteur du prisme	4.2299

V-1-2. Résultats et discussions

V-1-2.1. Détails de calcul

Les calculs pour ce matériau ont été menés de la même méthode présentée dans les chapitres précédents. La valeur de $R_{mt} * K_{max}$ a été prise égale à 7,0 et le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin (BZ) est réalisé pour 216 k-points de $11 \times 11 \times 11$. La configuration électronique des éléments de composé $CeNiGe_2$ et les rayons de muffin-tin illustrés dans le tableau V.1.4.

Tableau V.1.4. Les configurations électronique et les rayons R_{MT} des atomes Ce, Ni et Ge.

Atome	Configurations électronique	R_{MT}
Ce	[Xe] 6s² 5d¹ 4f¹	2.2
Ni	[Ar] 4s² 3d⁸	2
Ge	[Ar] 4s² 3d¹⁰ 4p²	2.2

V-1-2.2. Propriétés structurales et magnétisme de $CeNiGe_2$

Une optimisation générale a été menée comme pour les matériaux étudiés aux chapitre III et IV pour arriver à la structure optimale. nous avons effectué cette optimisation pour les ordres : ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique (AFM) en utilisant les deux approches GGA et GGA+ U. Les tableaux V.1.5, V.1.6, V.1.7 et V.1.8 exposent les résultats obtenus. La figure V.1.3. représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les figures V.1.4. et V.1.5 montrent le changement de l'énergie en fonction du rapport b/a et c/a respectivement. Ces résultats ont été ajustés à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [11].

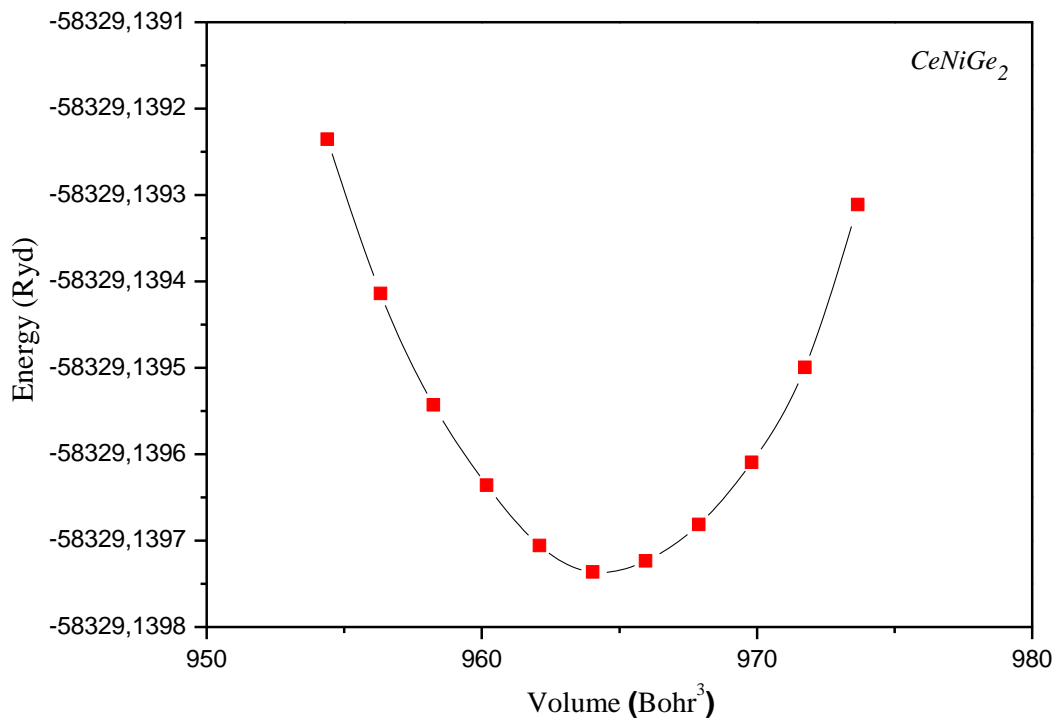


Figure V.1.3. La variation de l'énergie en fonction du volume pour $CeNiGe_2$.

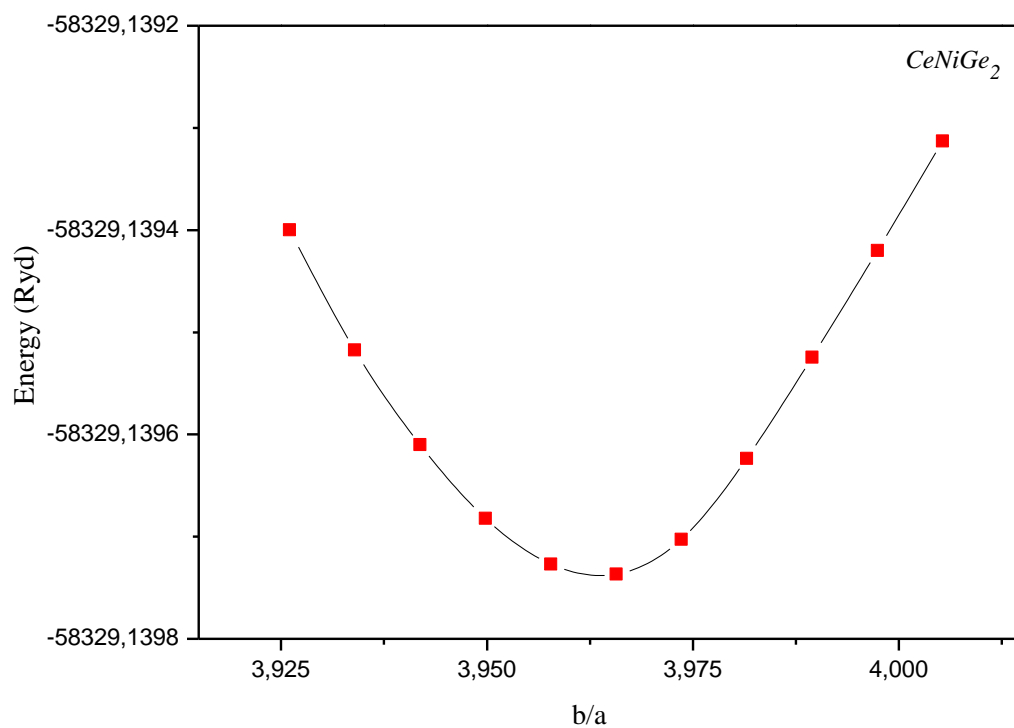


Figure V.1.4. La variation de l'énergie en fonction du rapport b/a pour $CeNiGe_2$.

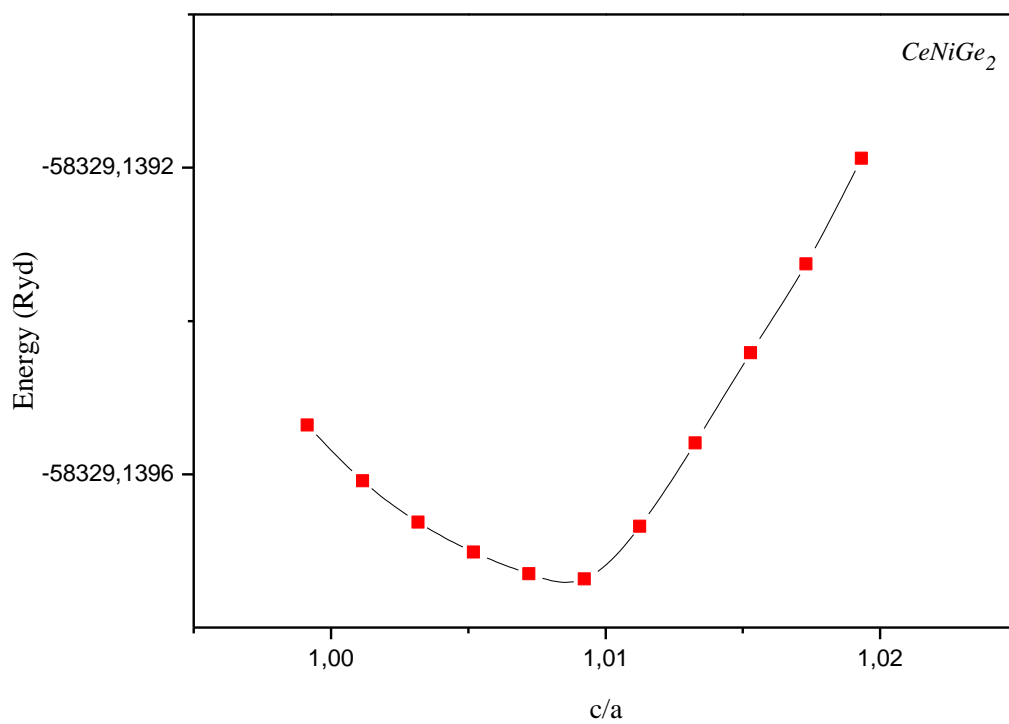


Figure V.1.5. La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour $CeNiGe_2$.

Tableau V.1.5. Les paramètres expérimentaux et calculés de CeNiGe₂.

Paramètres	Exp.[1]	Théorie	
		(GGA)	(GGA + U)
a (Å)	4.260	4.148	4.248
b (Å)	16.793	16.450	16.748
c (Å)	4.215	4.186	4.220
B ₀ (GPa)	/	109	98.26

Tableau V.1.6. Les positions atomiques expérimentales et calculés de CeNiGe₂.

Atome	Wyck.	Exp.[1]	Théorie	
			(GGA)	(GGA + U)
Ce	4c	(0;0.109;0.25)	(0;0.108;0.25)	(0;0.108;0.25)
Ni	4c	(0;0.318;0.25)	(0;0.319;0.25)	(0;0.316;0.25)
Ge(1)	4c	(0;0.457;0.25)	(0;0.458;0.25)	(0;0.455;0.25)
Ge(2)	4c	(0;0.748;0.25)	(0;0.750;0.25)	(0;0.749;0.25)

Tableau V.1.7. Les forces calculées (mRy/a.u) de CeNiGe₂.

Atome	Théorie (GGA)		Théorie (GGA + U)	
	Avant relaxation	Après relaxation	Avant relaxation	Après relaxation
Ce	6.302	0.212	2.666	0.2638
Ni	42.253	0.710	24.109	0.459
Ge(1)	188.899	0.337	220.799	0.515
Ge(2)	9.751	0.243	12.232	0.332

Tableau V.1.8. La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de CeNiGe₂.

Théorie	Energie totale		Différence totale d'énergie E _{AFM} - E _{FM}
	E _{AFM}	E _{FM}	
GGA	-58329.14010068	-58329.13973637	-0.00036431
GGA + U	-58328.34273007	-58328.34238357	-0.00034650

V-1-2.3. Propriétés électroniques de $CeNiGe_2$

La structure de bande d'énergie électronique de notre composé $CeNiGe_2$ a été calculée le long des lignes de symétrie élevées dans la zone de Brillouin. Les résultats obtenus sont schématisés dans les figures V.1.6 et V.1.7 respectivement pour (Spin Up et Spin Dn). À partir de cette structure de bande, le composé adopte un caractère métallique car nous remarquons un chevauchement entre les états de la bande de valence et les états de la bande de conduction.

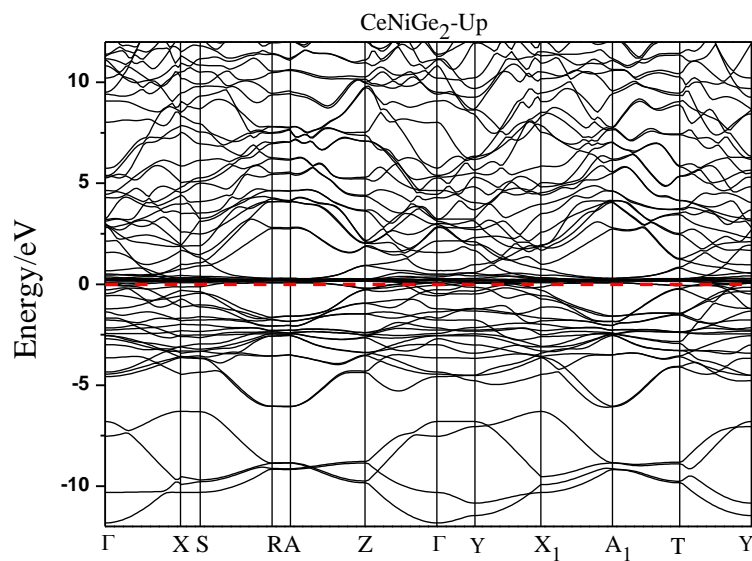


Figure V.1.6. Structure de bande Up de $CeNiGe_2$.

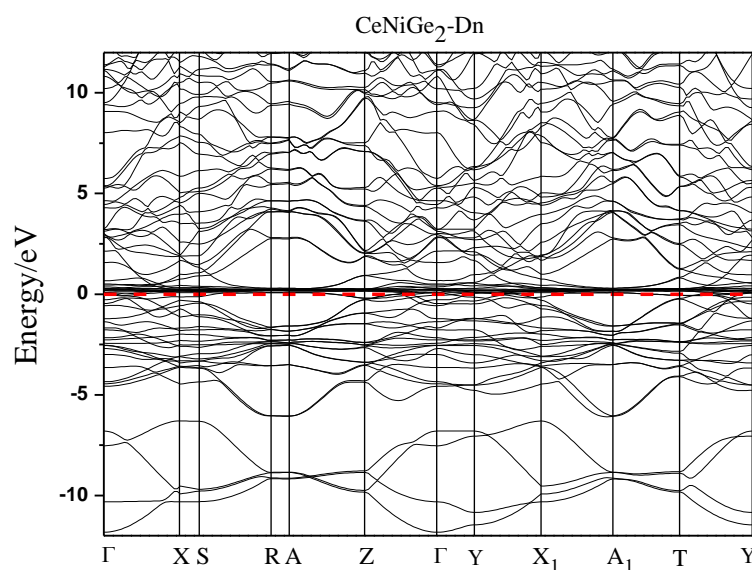


Figure V.1.7. Structure de bande Dn de $CeNiGe_2$.

Nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles dans la phase magnétique stable du composé $CeNiGe_2$. Les densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS), en fonction de l'énergie en eV, sont représentées dans la figures V.1.8. Le niveau de Fermi E_F est pris à une énergie de 0 eV.

D'après ces résultats, on peut conclure que :

- la symétrie est parfaite entre les deux densités d'états: Up en Dn, qui rendent le moment magnétique de ce matériau nul.

- La bande de valence (BV) dans la gamme d'énergie [-12, -6.25] eV sont formées à partir d'états 4s d'atomes de germanium Ge.

- Les autres bandes de valence sont dues aux états 3d du Ni et aux états 4p des atomes de Ge, dans le même temps, ces états sont responsables des bandes de conduction les plus basses (BC), indiquant ainsi le double caractère covalo-métallique du liaison Ge -Ni.

- La bande de conduction est principalement formée par les états 4f de l'atome cérium Ce près du niveau de Fermi.

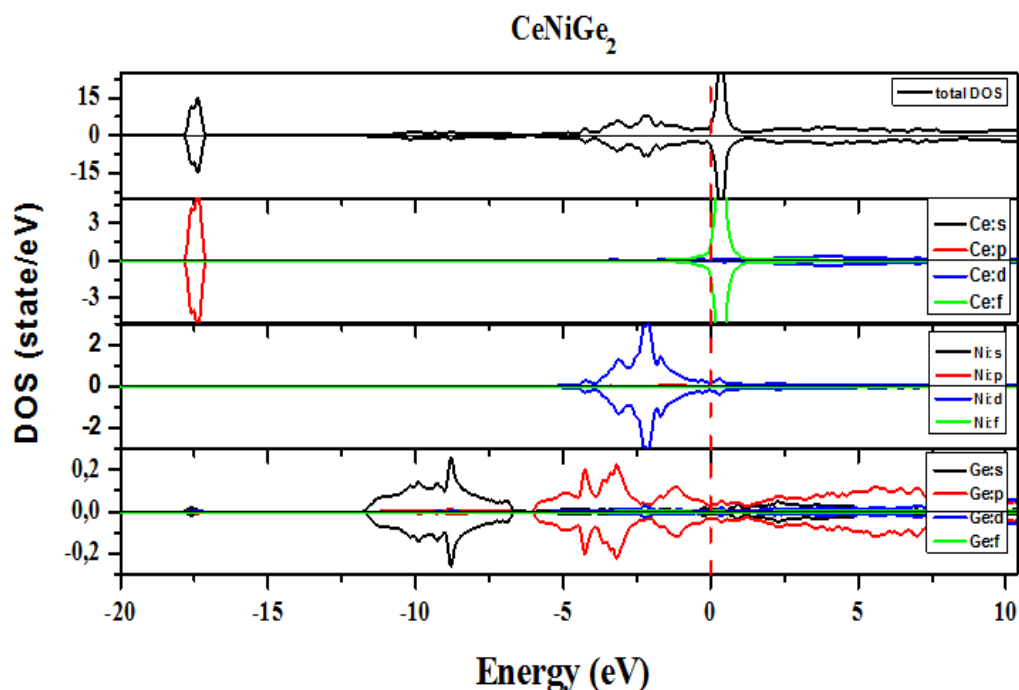


Figure V.1.8. La densité électronique totale et les densités partielles de $CeNiGe_2$.

Nous avons calculé aussi la densité des charges totale dans un plan contenant les trois atomes Ce, Ni et Ge, on peut remarquer que l'atome de Ce a une liaison totalement ionique, ce qui fait la forme de la densité électronique autour de cet atome a une symétrie sphérique parfaite et que le double caractère covalent-métallique de cette liaison Ge-Ni est soutenu par cette densité électronique où nous pouvons observer que la liaison Ge-Ni est partiellement directionnelle (figures V.1.9).

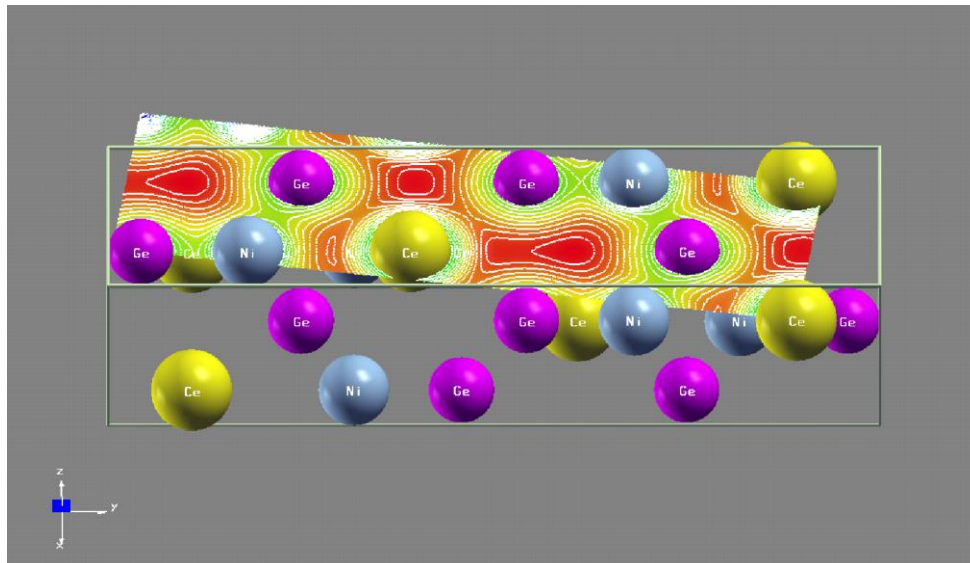


Figure V.1.9. La densité électronique du $CeNiGe_2$ calculée à partir du code Xcrysden.

V-1-2.4. Propriétés mécaniques de $CeNiGe_2$

Le $CeNiGe_2$ qui se cristallise dans une structure orthorhombique de type $CeNiSi_2$ groupe d'espace $Cmcm$ (n° 63), possède neuf constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} .

On remarque dans le tableau V.1.9 que les conditions de stabilité mécanique sont vérifiées. Qui conduit à calculer les différentes propriétés mécaniques. Et que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{11} est plus important que le C_{33} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe a (b) plus importante que celle le long de l'axe c.

Tableau V.1.9. Les constants élastiques calculés de $CeNiGe_2$ (GPa).

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
263.30	84.79	89.73	247.24	93.34	210.07	79.42	51	85.63

Tableau V.1.10. La matrice de compliance élastique (GPa^{-1}) de $CeNiGe_2$.

S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{22}	S_{23}	S_{33}	S_{44}	S_{55}	S_{66}
0.00464757	-0.00101468	-0.00153434	0.0050813	-0.00182437	0.00622614	0.01259091	0.01960654	0.01167739

Pour classifier le composé comme un matériau fragile où ductile, on a calculé le rapport B/G , avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile/ fragile égale à 1.75. Donc on remarque que la valeur de B/G est supérieur à 1.75 alors le composé $CeNiGe_2$ est ductile. Et que le coefficient de poisson est égal 0.27, suggère un caractère ionique (tableau V.1.11).

Tableau V.1.11. Le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G de $CeNiGe_2$.

	B_x	G_x	E_x	ν	B/G
X=V	139.597	73.395	187.350	0.276	1.90
X=R	138.729	70.442	180.735	0.282	1.96
X=H	139.163	71.918	184.049	0.279	1.93

Tableau V.1.12. Les vitesses (longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t), la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et la température de Debye θ_D de $CeNiGe_2$.

ϑ_l (m/s)	ϑ_t (m/s)	ϑ_m (m/s)	θ_D (°K)
5451.64	3015.52	3359.70	381.23

III-1-2.5. L'Anisotropie

L'indice universel d'anisotropie A^U et les pourcentages d'anisotropie en compression A_B et en cisaillement A_G sont donnés respectivement dans le tableau V.1.13:

Tableau V.1.13. L'indice universel d'anisotropie (A^U) et les pourcentages d'anisotropie en compression (A_B) et en cisaillement (A_G) de $CeNiGe_2$.

A^U	$A_B(\%)$	$A_G(\%)$
0.2158	0.0031	0.0205

A partir du tableau V.1.13, on peut voir que le matériau est anisotrope. En plus, A_G est supérieur à A_B ce qui indique que le matériau présente un degré d'anisotropie élevé en cisaillement mais une anisotropie faible en compression.

L'évolution des modules de Young E et de compressibilité B en 3D (figures V.2.10 et V.2.11) et la section transversale dans les trois plans xy , xz et yz (figures V.2.12 et V.2.13) confirment que le matériau est anisotrope.

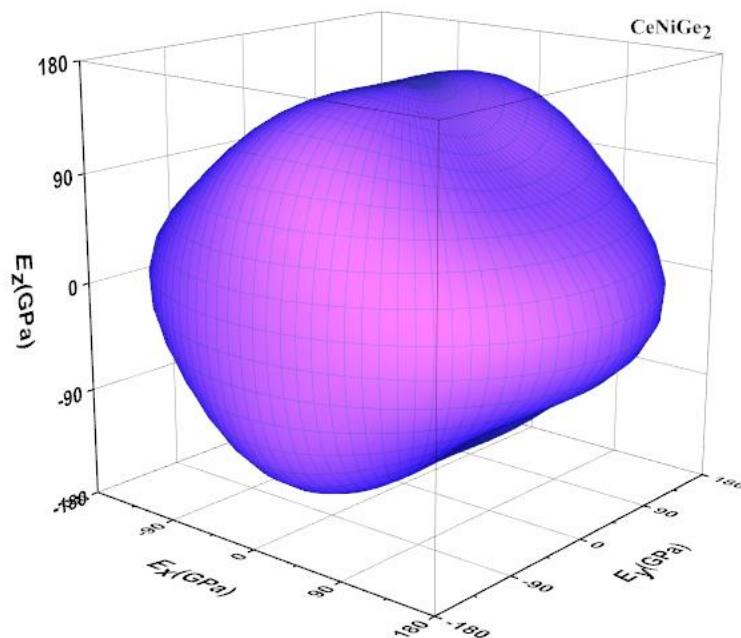


Figure V.1.10. Le module de Young E en 3D de $CeNiGe_2$.

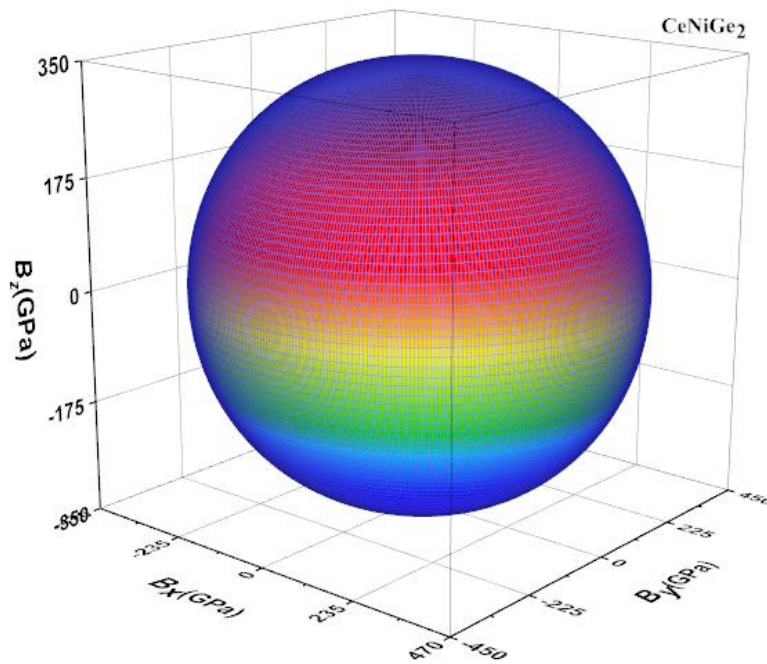


Figure V.1.11. Le module de compressibilité B en 3D de $CeNiGe_2$.

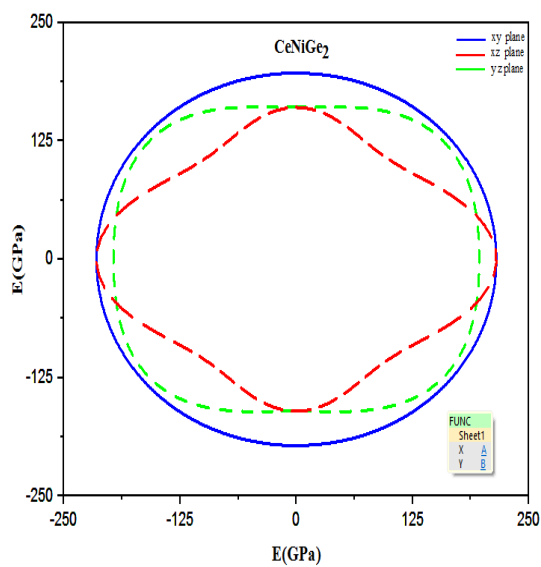


Figure V.1.12. Le module de Young E en 2D de $CeNiGe_2$.

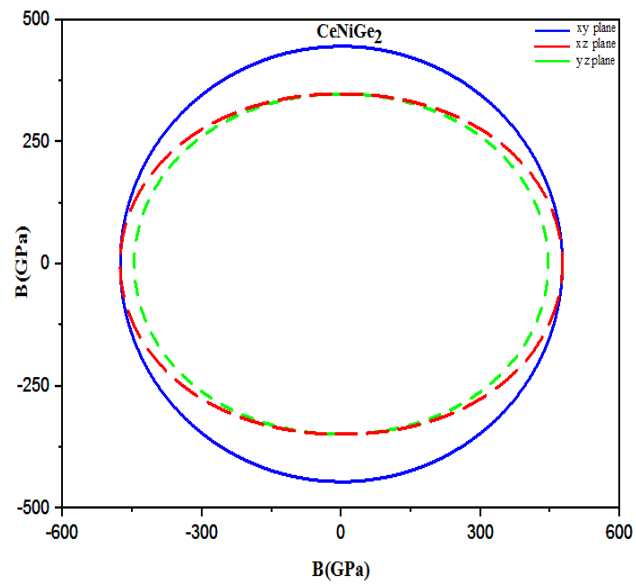


Figure V.1.13. Le module de compressibilité B en 2D de $CeNiGe_2$.

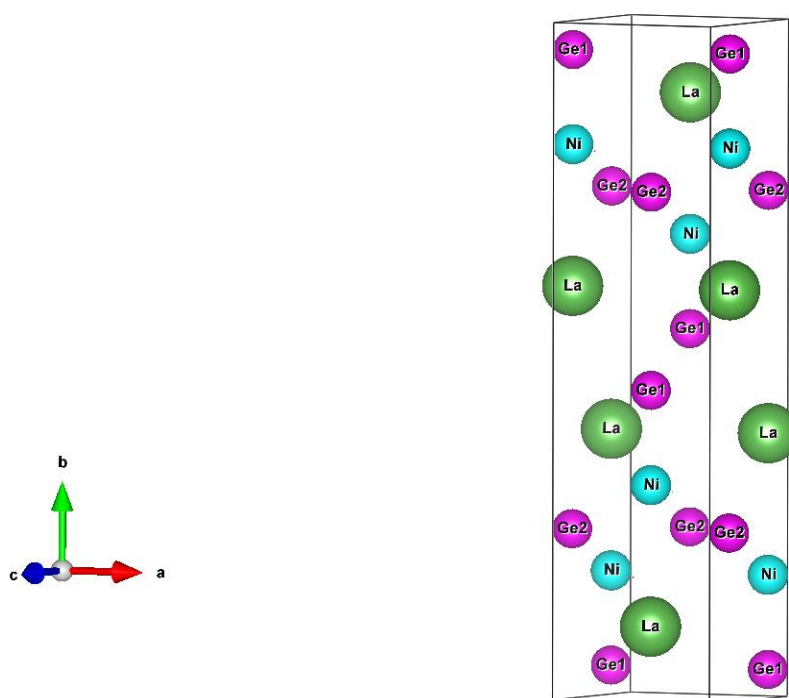
V-2. Le composé LaNiGe₂

V-2-1. Introduction

Le LaNiGe₂ se cristallise dans le groupe d'espace Cmc₂m N° 63 (tableau V.2.1.). La détermination de sa structure n'était faite qu'en 1998 [8]. Cette structure est une structure typique de CeNiGe₂ ou est constituée de prismes trigonaux de lanthane [La₆] entourant le germanium Ge(1) et d'antiprismes [La₄Ge₄] entourant le nickel (figure V. 2.1.). Dans cette structure, les atomes de lanthane (La) appartiennent à des antiprismes [La₄Ge₄] remplis ou non d'atomes nickel (Ni). La distance Ge-Ni est de 2,36099, proche de la somme des rayons covalents de Ge (1,22) et Ni (1,15), et il y a évidemment un caractère covalent dans ce contact. Le tableau V.2.2. présente les distances interatomiques sélectionnées autour du lanthane, tandis que le tableau V.2.3. présente les distances lanthane-lanthane dans les prismes trigonaux [La₆].

Tableau V.2.1. Données cristallographiques concernant le composé LaNiGe₂.

Donnée cristallographique	LaNiGe ₂				
Symétrie	Orthorhombique				
Structure type	CeNiSi ₂				
Groupe d'espace	Cmc ₂ m (n° 63)				
Volume	308.02 Å ³				
Z	4				
Masse molaire	342.86 g.mol ⁻¹				
b/a	3.92				
c/a	0.98				
Paramètres	Paramètres	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
		4.3040(6)	16.892(10)	4.2367(5)	
		α	β	γ	
		90°	90°	90°	
Positions atomiques	Atomes	Site	x	y	z
	La	4c	0	0.39154	1/4
	Ni	4c	0	0.18248	1/4
	Ge(1)	4c	0	0.04271	1/4
	Ge(2)	4c	0	0.75005	1/4

Figure V.2.1. Structure cristalline de $LaNiGe_2$.Tableau V.2.2. Distances interatomiques sélectionnées autour du lanthane [$d(La-La)$ et $d(La-Z)$, Z désignant les plus proches voisins Ni ou Ge] dans $LaNiGe_2$.

$d(La-La)$ (Å)	$d(La-Z)$ (Å)
La-2La: 4.2324	La-4Ni : 3.2683
La-2La: 4.3039	La-2Ge(1): 3.3394
La-2La: 4.2366	La-4Ge(1): 3.2174
	La-2Ge(2): 3.1949
	La-2Ge(2): 3.2161

Tableau V.2.3. Distances lanthane-lanthane dans les prismes trigonaux [La_6] (hauteur du prisme et distances dans la base des prismes) en Å dans $LaNiGe_2$.

	$d(La-La)$ (Å)
Base triangulaire du prisme [La_6]	(x1) 4.2366 (x2) 4.2324
Hauteur du prisme	4.3039

V-2-2. Résultats et discussions

V-2-2.1. Détails de calcul

Les calculs pour ce matériau ont été menés de la même méthode présentée pour le matériau $CeNiGe_2$ avec la configuration électronique suivante : $5s\ 5p\ 5d, 4s\ 3d$ et $4s\ 3d\ 4p$ comme d'états de valences pour les atomes La, Ni et Ge respectivement, leur rayon MT sont dans l'ordre : 2.2, 2 et 2.2 Bohr. Pour le calcul des différentes propriétés, on a déterminé tout d'abord les paramètres de calcul. Le paramètre RK_{max} est fixé à 7 et le nombre des K-points utilisé est 216 (une grille de $11 \times 11 \times 11$).

V-2-2.2. Propriétés structurales et magnétisme de $LaNiGe_2$

Une optimisation générale a été menée comme pour le premier matériau le $CeNiGe_2$. Il faut juste souligner qu'on a fait plusieurs cycles d'optimisation (volume et du rapport b/a et c/a) pour arriver aux paramètres optimaux présentés aux tableaux V.2.4, V.2.5, V.2.6 et V.2.7. La figure V.2.2. représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les figures V.2.3. et V.2.4 montrent le changement de l'énergie en fonction du rapport b/a et c/a respectivement.

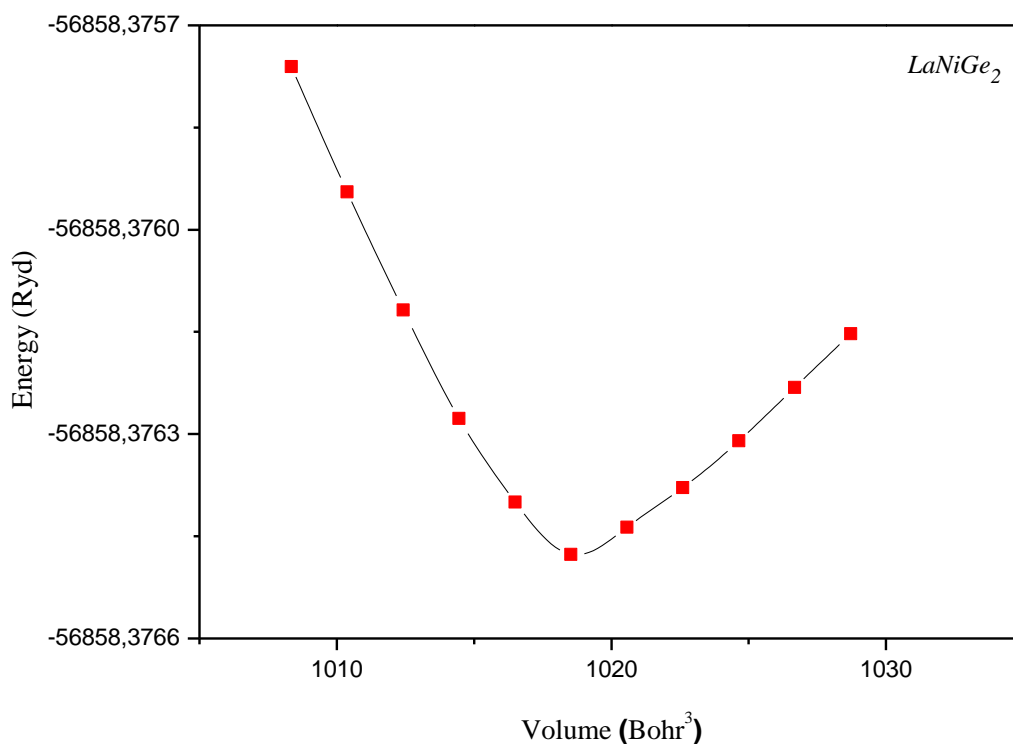


Figure V.2.2. La variation de l'énergie en fonction du volume pour $LaNiGe_2$.

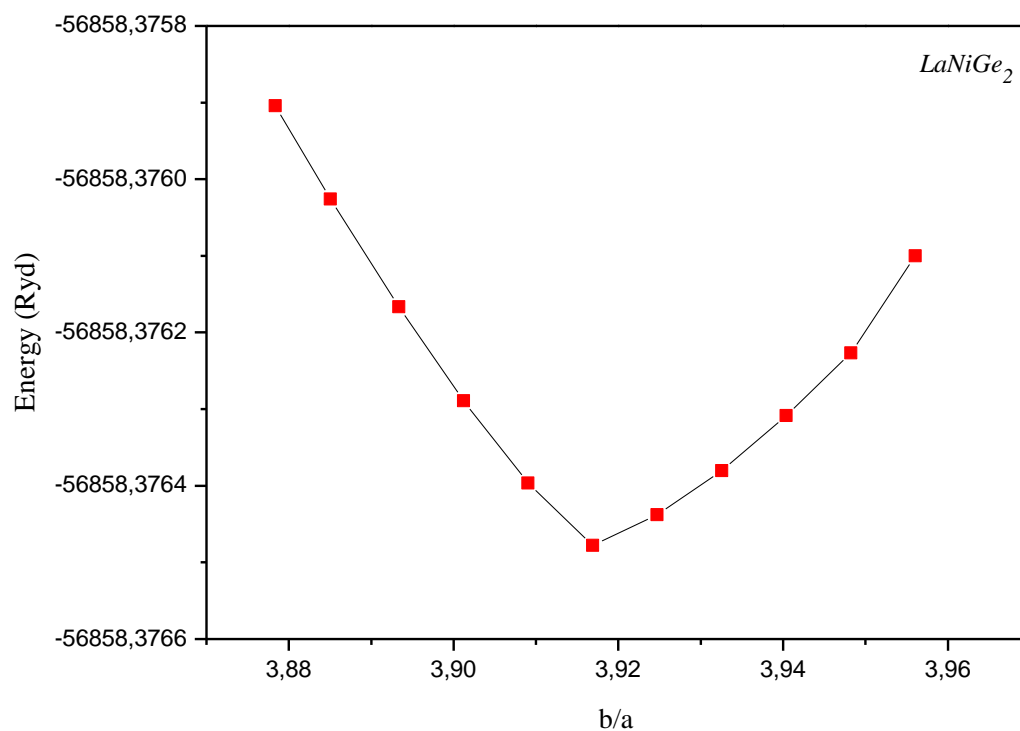


Figure V.2.3. La variation de l'énergie en fonction du rapport b/a pour $LaNiGe_2$.

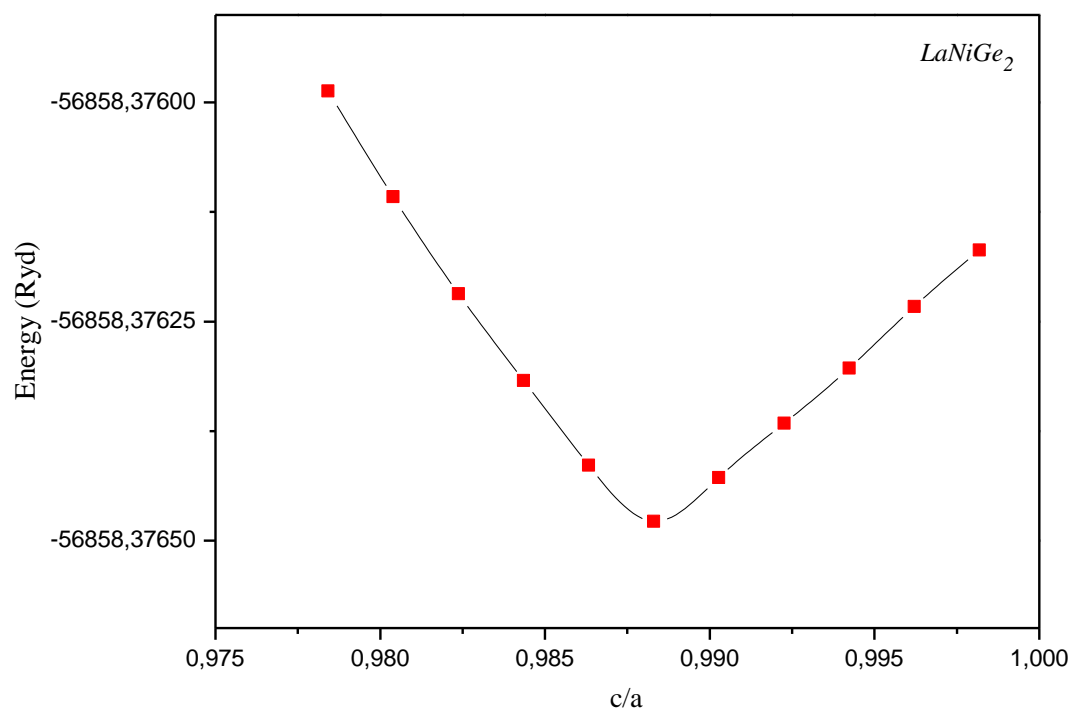


Figure V.2.4. La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour $LaNiGe_2$.

Tableau V.2.4. Les paramètres expérimentaux et calculés de LaNiGe₂.

Paramètres	Exp.[8]	Théorie	
		(GGA)	(GGA + U)
<i>a</i> (Å)	4.304	4.272	4.295
<i>b</i> (Å)	16.892	16.733	16.858
<i>c</i> (Å)	4.236	4.222	4.228
<i>B_o</i> (GPa)	/	95	94.21

Tableau V.2.5. Les positions atomiques expérimentales et calculés de LaNiGe₂.

Atome	Wyck.	Exp.[8]	Théorie	
			(GGA)	(GGA + U)
La	4c	(0;0.39154;0.25)	(0;0.39128;0.25)	(0;0.39207;0.25)
Ni	4c	(0;0.18248;0.25)	(0;0.18253;0.25)	(0;0.18408;0.25)
Ge(1)	4c	(0;0.04241;0.25)	(0;0.04322;0.25)	(0;0.04438;0.25)
Ge(2)	4c	(0;0.75005;0.25)	(0;0.75016;0.25)	(0;0.74985;0.25)

Tableau V.2.6. Les forces calculées (mRy/a.u) de LaNiGe₂.

Atome	Théorie (GGA)		Théorie (GGA + U)	
	Avant relaxation	Après relaxation	Avant relaxation	Après relaxation
La	10.791	0.3777	9.936	0.2397
Ni	31.002	0.1724	24.650	0.4459
Ge(1)	200.487	0.1139	225.894	0.7227
Ge(2)	11.595	0.1400	12.018	0.1048

Tableau V.2.7. La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de LaNiGe₂.

Théorie	Energie totale		Différence totale d'énergie E _{AFM} - E _{FM}
	E _{AFM}	E _{FM}	
GGA	-56858.37676064	-56858.37647819	-0.00028245
GGA + U	-56857.69099104	-56857.69072694	-0.00026410

V-2-2.3. Propriétés électroniques de $LaNiGe_2$

Les résultats obtenus concernant la structure de bande d'énergie électronique du composé $LaNiGe_2$ sont schématisés dans les figures V.2.5 et V.2.6. Le composé adopte un caractère métallique car nous remarquons un chevauchement entre les états de la bande de valence et les états de la bande de conduction.

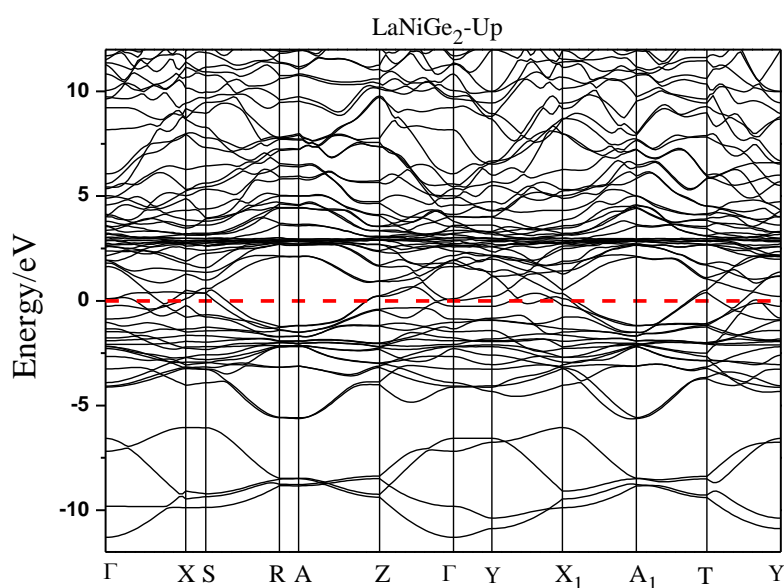


Figure V.2.5. Structure de bande Up de $LaNiGe_2$.

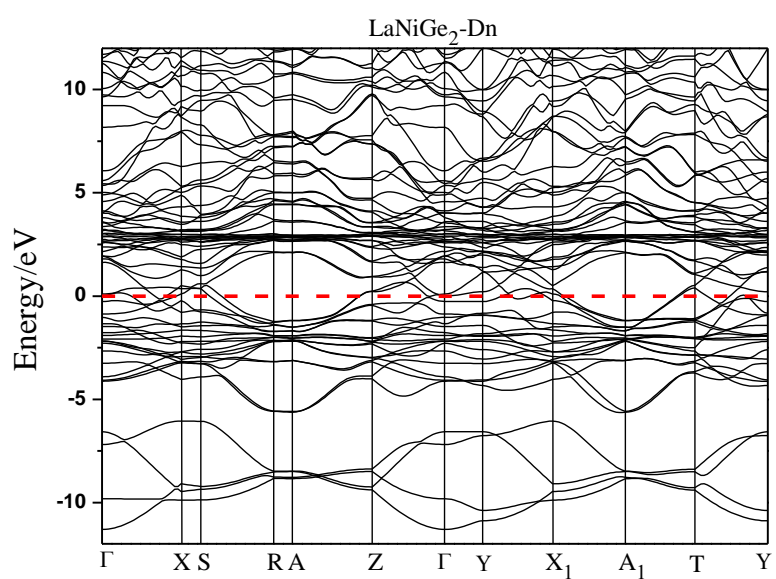


Figure V.2.6. Structure de bande Dn de $LaNiGe_2$.

A partir des figures V.2.7. et V.2.8. qui représentent les densités d'états [(DOS) totales et partielles] et la densité des charges totale respectivement, on peut remarquer que le moment magnétique de ce matériau est nul, les liaisons Ge-Ni se caractérisent par un double caractère covalo-métallique et que l'atome de La a une liaison totalement ionique.

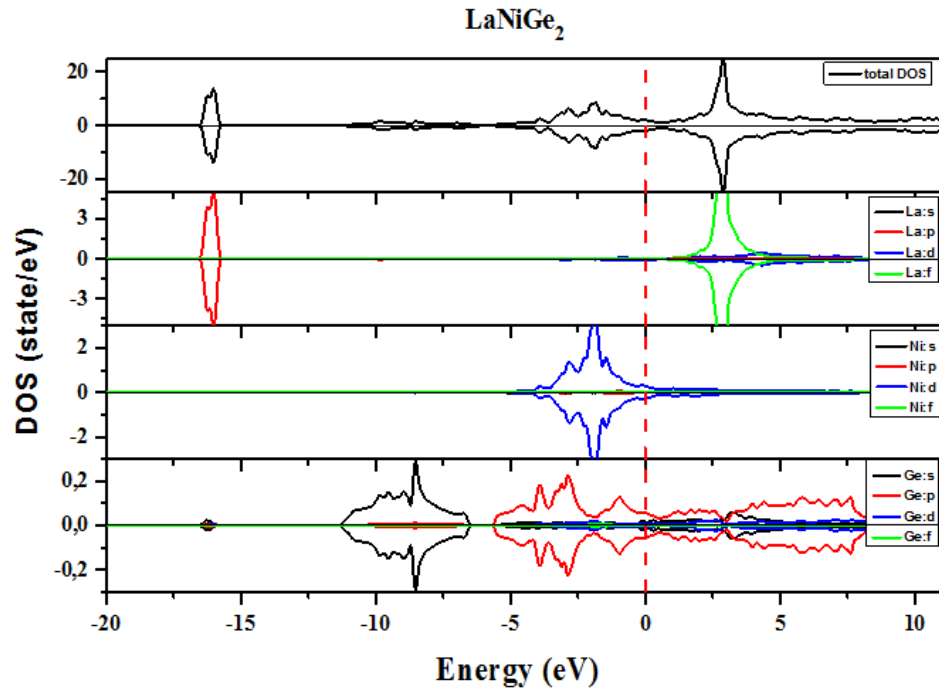


Figure V.2.7. La densité électronique totale et les densités partielles de $LaNiGe_2$.

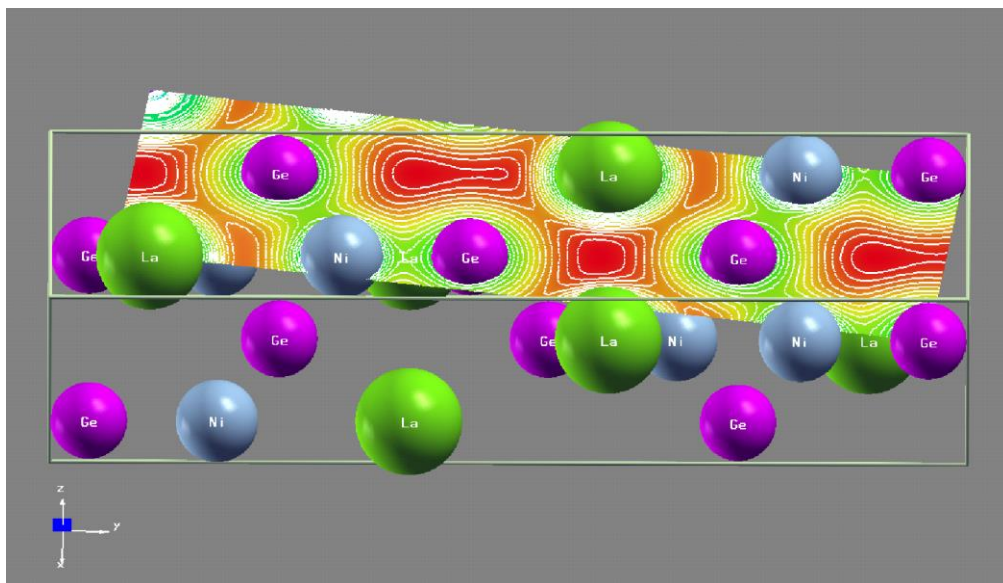


Figure V.2.8. La densité électronique du $LaNiGe_2$ calculée à partir du code Xcrysden.

V-2-2.4. Propriétés mécaniques de LaNiGe₂

On remarque que les conditions de stabilité mécanique sont vérifiées. Donc on peut calculer les différentes propriétés mécaniques. les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{33} est important que le C_{11} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe c plus importante que celle le long de l'axe a (b) (tableau V.2.8).

Tableau V.2.8. Les constants élastiques (GPa) calculés de LaNiGe₂.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
162.008	69.629	60.883	201.173	79.690	186.378	73.070	49.462	77.131

Tableau V.2.9. La matrice de compliance élastique (GPa⁻¹) de LaNi₂Ge₂.

S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{22}	S_{23}	S_{33}	S_{44}	S_{55}	S_{66}
0.00764848	-0.00199553	-0.00164524	0.00650511	-0.00212954	0.00681341	0.01368543	0.02021742	0.01296494

Tableau V.2.10. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G de LaNi₂Ge₂.

	B_X	G_X	E_X	ν_X	B/G
X=V	107.77	62.55	157.24	0.256	1.72
X=R	106.08	60.59	152.70	0.260	1.75
X=H	106.92	61.57	154.97	0.258	1.73

on remarque que la valeur de $B/G = 1.73$ est inférieure à 1.75 alors le composé CeNiGe₂ est fragile. Et que le coefficient de poisson est égal 0.26, suggère un caractère ionique (tableau V.2.10).

Il apparait à partir de valeurs du tableau V.2.11 que les ondes élastiques de compression (ondes longitudinales) se propagent plus vite que les ondes élastique de cisaillement (ondes transversales); la vitesse longitudinale ϑ_l est d'environ 1,75 supérieure à la vitesse transversale ϑ_t . La température de Debye obtenue est d'environ 355 °K.

Tableau V.2.11. Les vitesses (longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t), la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et la température de Debye θ_D de LaNi₂Ge₂.

ϑ_l (m/s)	ϑ_t (m/s)	ϑ_m (m/s)	θ_D (°K)
5014.56	2861.99	3180.52	355.26

V -2-2.5. L'Anisotropie

L'indice universel d'anisotropie A^U et les pourcentages d'anisotropie en compression A_B et en cisaillement A_G sont respectivement donnés dans le tableau V.2.12:

Tableau V.2.12. L'indice universel d'anisotropie (A^U) et les pourcentages d'anisotropie en compression (A_B) et en cisaillement (A_G) de LaNiGe₂.

A^U	A_B (%)	A_G (%)
0.1778	0.0078	0.0159

Nous voyons dans le Tableau V.2.12 que la valeur de $A^U \neq 0$, ce qui indique que l'intermétallique LaNiGe₂ est élastiquement un matériau anisotrope. En plus, nous remarquons que A_G est supérieur à A_B ce qui indique que le matériau présente un degré d'anisotropie élevé en cisaillement mais une anisotropie faible en compression.

Les figures V.2.9, V.2.10, V.2.11 et V.2.12 confirment que le matériau LaNiGe₂ est anisotrope.

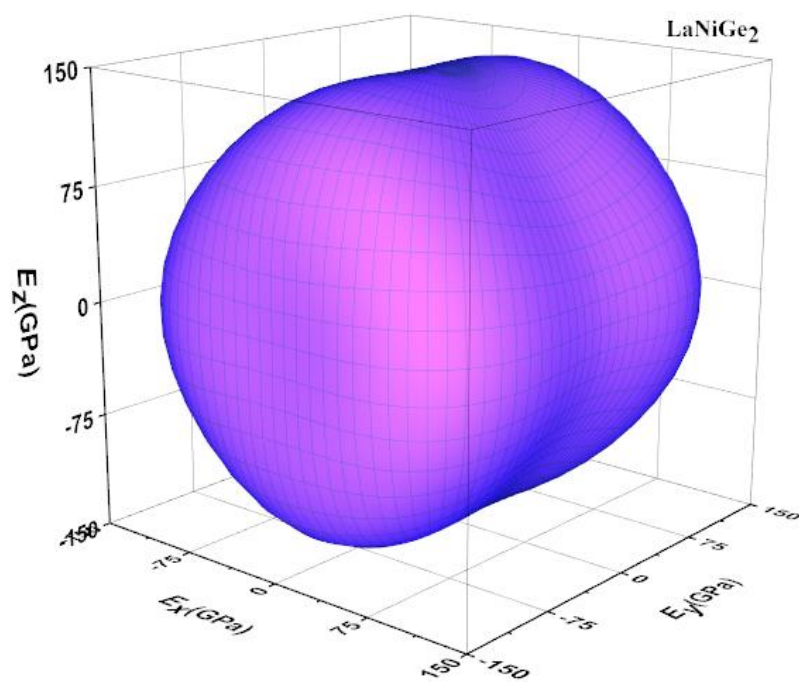


Figure V.2.9. Le module de Young E en 3D de $LaNiGe_2$.

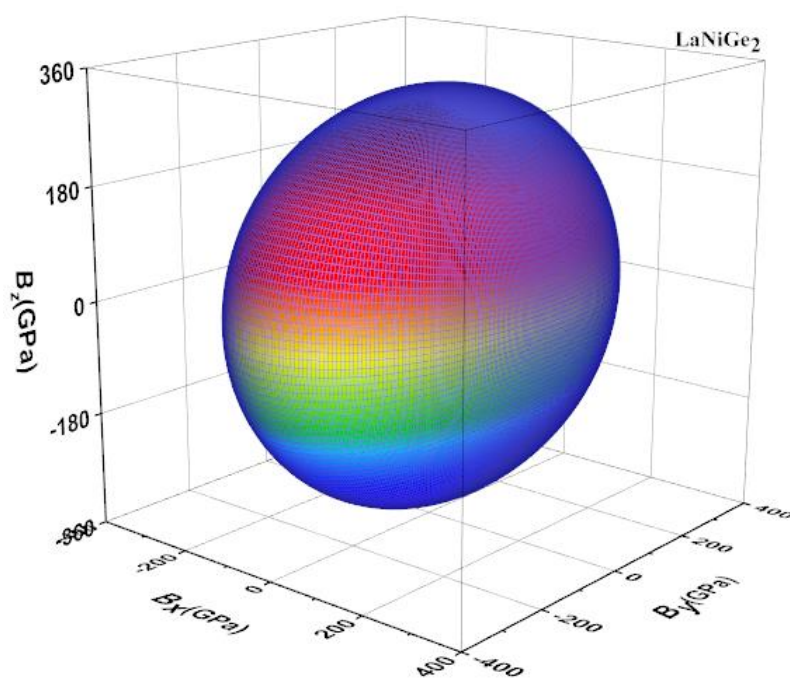


Figure V.2.10. Le module de compressibilité B en 3D de $LaNiGe_2$.

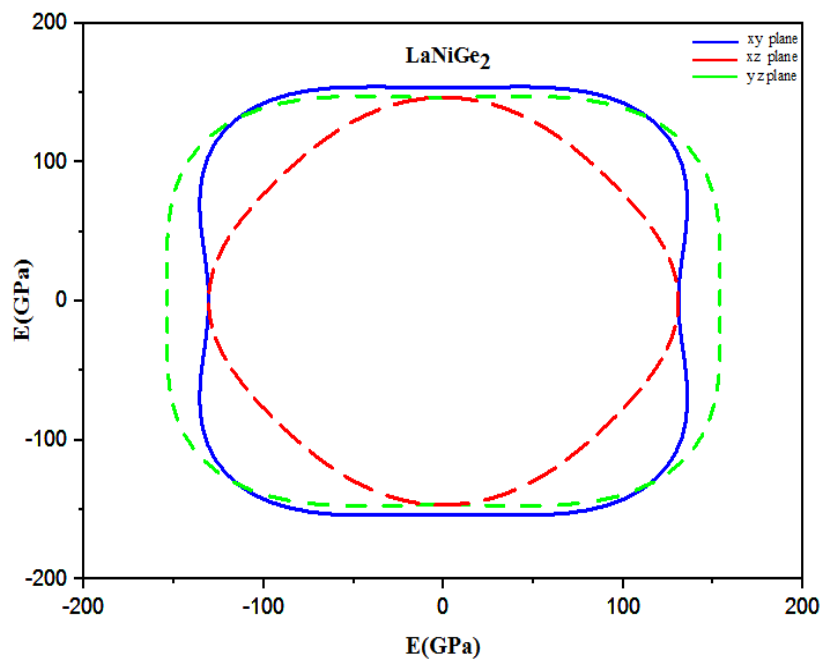


Figure V.2.11. Le module de Young E en 2D de $LaNiGe_2$.

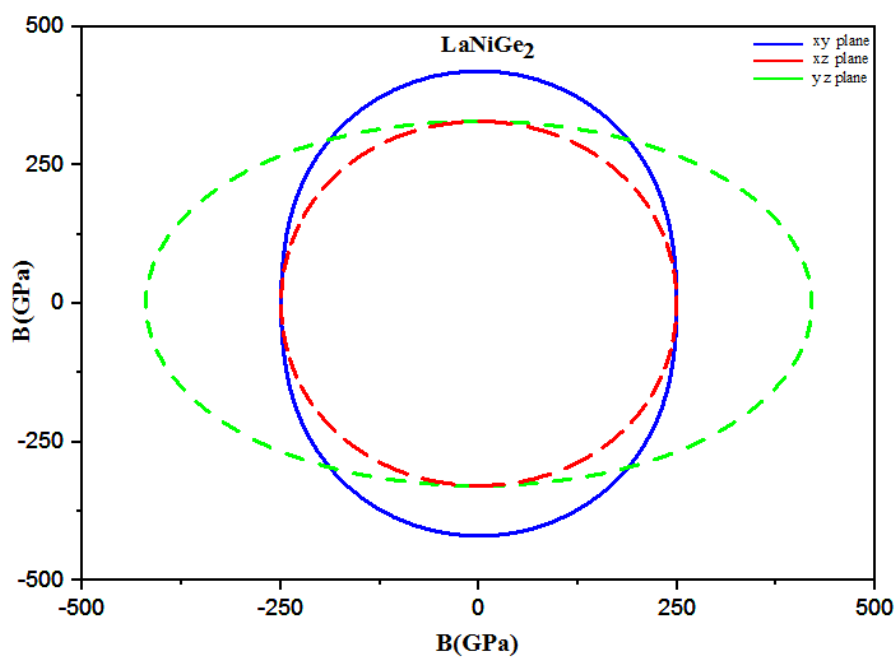


Figure V.2.12. Le module de compressibilité B en 2D de $LaNiGe_2$.

V -3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés $CeNiGe_2$ et $LaNiGe_2$. Nos principaux résultats et conclusions peuvent être résumés comme suit:

* En premier lieu, notre étude a été portée sur la stabilité magnétique pour les deux matériaux où nous avons pris en considération la phase ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique (AFM) pour chaque composé, on a trouvé que les deux matériaux sont stables dans la phase AFM

* Nous avons étudié les propriétés électroniques dans lequel nous avons calculé la structure de bande, la densité d'états électroniques (DOS) et la densité de charge. Nos résultats montrent que le caractère covalo-métallique s'avère être le caractère le plus dominant dans les liaisons responsables de la cohésion des deux matériaux.

* L'étude des propriétés élastiques nous a confirmé la stabilité mécanique des deux composés (matériaux stables et anisotropes). Les constantes élastiques C_{ij} ont été calculées, ce qui a permis le calcul d'autres propriétés mécaniques telles que le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et la température de Debye.

Références

- [1] O. Bodak, E. Gladyshevsky, Crystal structure of cerium nickel disilicide and similar compounds, *Kristallografiya*, 14 (1969) 990-994.
- [2] V. Pecharsky, K. Gschneidner Jr, L. Miller, Low-temperature heat capacity and magnetic properties of the $RNiX_2$ compounds ($R= La, Ce$; $X= Si, Ge, Sn$), *Physical Review B*, 43 (1991) 10906.
- [3] P. Salamakha, M. Konyk, O. Sologub, O. Bodak, Ce-Ni-Ge and Nd-Ni-Ge phase diagrams: systematics of rare earth-nickel-germanium compounds, *Journal of alloys and compounds*, 236 (1996) 206-211.
- [4] L. Durivault, Thèse de doctorat, université Bordeaux 1 France (2002).
- [5] A. Pikul, D. Kaczorowski, Z. Bukowski, T. Plackowski, K. Gofryk, Single-crystal study of highly anisotropic $CeNiGe_2$, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004) 6119.
- [6] B. Cornut, B. Coqblin, Influence of the crystalline field on the Kondo effect of alloys and compounds with cerium impurities, *Physical Review B*, 5 (1972) 4541.
- [7] I. Das, E. Sampathkumaran, Magnetic behaviour of the interstitial alloys of the type, $CeMXGe_2$ ($M= Fe, Co, Ni$ and Cu), *Solid state communications*, 83 (1992) 765-770.
- [8] D.M. Proserpio, G. Chacon, C. Zheng, Donor Layer– Acceptor Chain Formation in the $LaNiGe_2$ Structure: A Crystallographic and Computational Study, *Chemistry of materials*, 10 (1998) 1286-1290.

Chapitre VI

Les composés $CeNi_2Ge_2$ et $LaNi_2Ge_2$

VI-1. Le composé $CeNi_2Ge_2$

VI-1-1. Introduction

Le $CeNi_2Ge_2$ est le germaniure le plus étudié parmi les composés du système Ce-Ni-Ge et possède plusieurs propriétés magnétiques: non magnétique [1], de type "Fermions Lourds" [2], présente un comportement de "non - liquide de Fermi" [3], supraconducteur sous pression ou à pression ambiante [3-5] et montrent un comportement paramagnétique suggérant une anisotropie suivant l'axe c [6]. Le $CeNi_2Ge_2$ cristallise dans une structure quadratique de type $ThCr_2Si_2$ (ou $CeGa_2Al_2$) groupe d'espace $I4/mmm$ (n° 139). Les atomes Ce occupent la position Wyckoff 2a (0, 0, 0), d'autre part, les atomes Ni et Ge occupent les positions Wyckoff 4d (0, 1/2, 1/4) et 4e (0, 0, 0,375) respectivement, donnant ainsi une multiplicité de deux à la cellule élémentaire (tableau VI.1.1). La structure de ce germaniure ternaire est constituée d'un empilement de couches d'antiprismes $[Ce(2)_4Ni(1)_4]$ contenant des atomes de Ge(2). Les atomes de cérium se trouvent dans des plans perpendiculaires à l'axe c et ils ont 8 nickels et 8 germaniums comme premiers voisins, ce qui indique que l'hybridation $4f(Ce)-3d(Ni)$ est forte (figures VI.1.1 et VI.1.2). Les positions atomiques de $CeNi_2Ge_2$ sont bien définies et les distances interatomiques sont : $d(Ce-2Ce) = 4.149 \text{ \AA}$, $d(Ce-8Ni) = 3.220 \text{ \AA}$ et $d(Ce-8Ge) = 3.182 \text{ \AA}$ (tableau VI.1.2).

Tableau VI.1.1. Données cristallographiques concernant le composé $CeNi_2Ge_2$.

Donnée cristallographique	$CeNi_2Ge_2$				
Symétrie	Quadratique				
Structure type	$ThCr_2Si_2$ (ou $CeGa_2Al_2$)				
Groupe d'espace	$I4/mmm$ (n° 139)				
Volume	169.71 \AA^3				
Z	2				
Masse molaire	$402.722 \text{ g.mol}^{-1}$				
c/a	2.37				
Paramètres	Paramètres	a (Å)	b (Å)	c (Å)	
		4.150	4.150	9.854	
		α	β	γ	
		90°	90°	90°	
Positions atomiques	Atomes	Site	x	y	z
	Ce	2a	0	0	0
	Ni	4d	0	1/2	1/4
	Ge	4e	0	0	0.375

Tableau VI.1.2. Distances interatomiques existant à température ambiante calculées à partir du code Xcrystden dans $CeNi_2Ge_2$.

$d(Ce-Ce)$ (Å)	$d(Ce-Ni)$ (Å)	$d(Ce-Ge)$ (Å)
Ce-4Ce : 4.1499	Ce-8Ni : 3.2209	Ce-8Ge : 3.1825

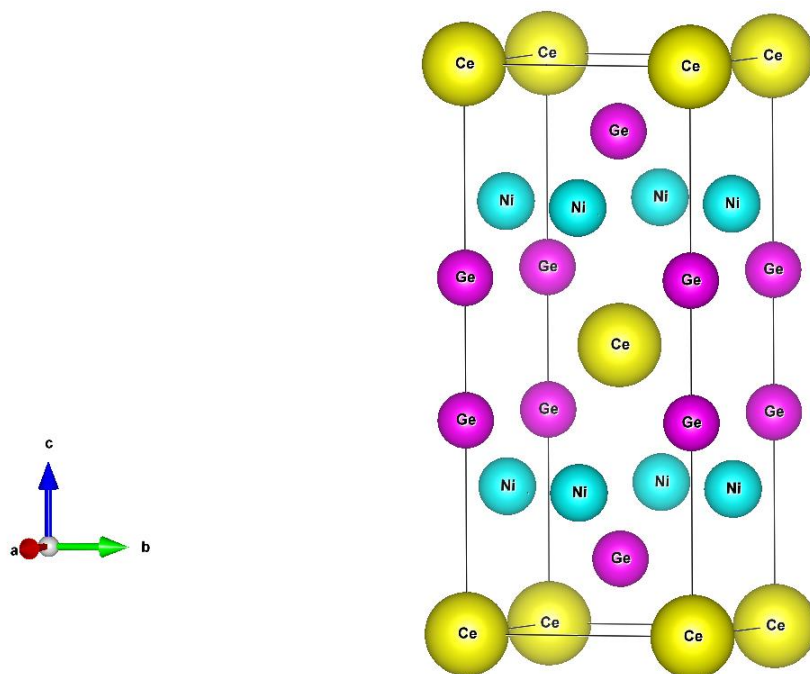


Figure VI.1.1. Structure cristalline du $CeNi_2Ge_2$.

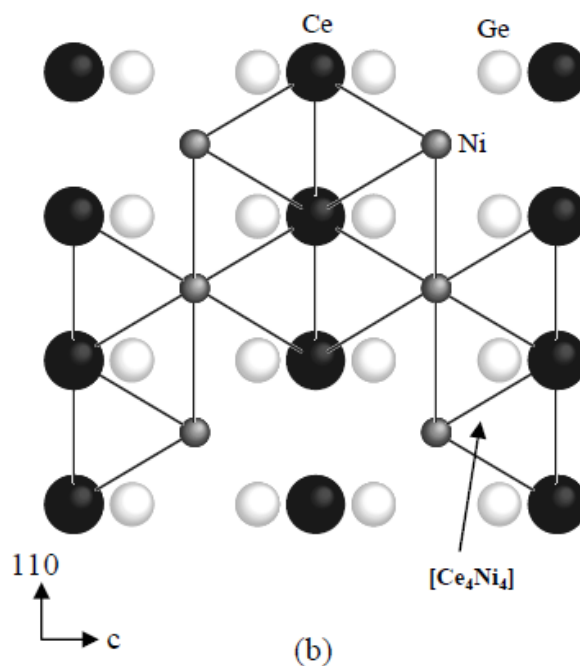


Figure VI.1.2. La structure de $CeNi_2Ge_2$ (composée d'antiprismes $[Ce_4Ni_4]$) [7].

VI-1-2. Résultats et discussions

VI-1-2.1. Détails de calcul

Le calcul avec le code wien2k a été mené avec la configuration électronique suivante : $[Xe]6s^2 5d^1 4f^1$, $[Ar]4s^2 3d^8$ et $[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^2$ pour les atomes Ce, Ni et Ge respectivement, leur rayon R_{MT} sont dans l'ordre : 2.2, 2 et 2.2 Bohr. Pour le calcul des différentes propriétés, on a déterminé tout d'abord les paramètres de calcul. Le paramètre RK_{max} est fixé à 7 et le nombre des K-points utilisé est 240 (une grille de $14 \times 14 \times 14$ dans la première zone de Brillouin).

VI-1-2.2. Propriétés structurales et magnétisme de $CeNi_2Ge_2$

Une optimisation générale a été menée (les paramètres de maille a, et c, en plus les positions atomiques (3 atomes)). On a lancé des cycles d'optimisations : volume et c/a pour trouver les paramètres optimales suivit d'une optimisation des paramètres internes, pour trouver les paramètres optimales. Les paramètres de maille, les positions atomiques et les forces calculées sont regroupés dans les tableaux VI.1.3, VI.1.4, VI.1.5 et VI.1.6. Les figures VI.1.3 et VI.1.4 illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume et le changement de l'énergie en fonction du rapport c/a respectivement.

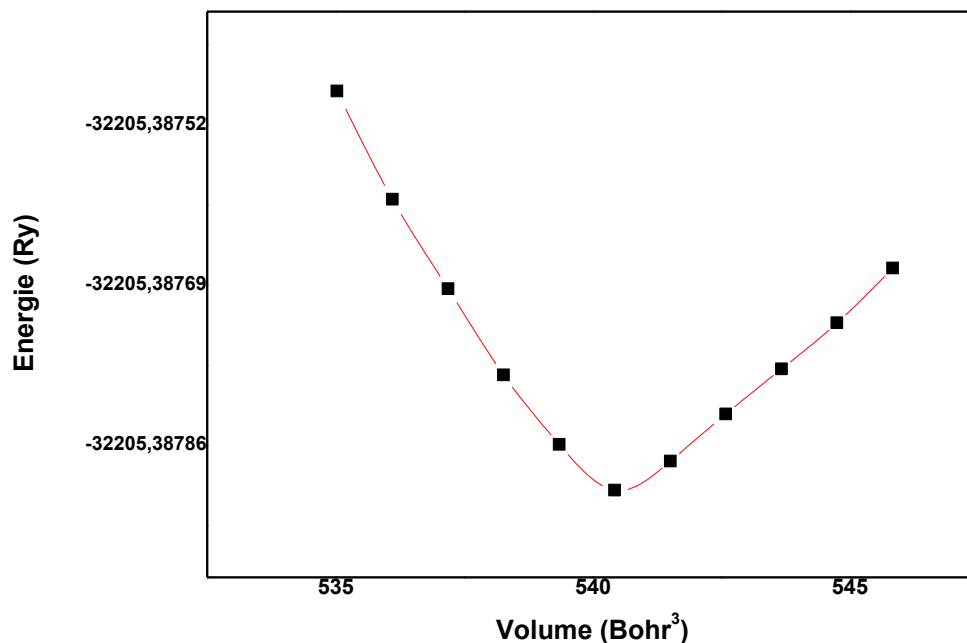


Figure VI.1.3. La variation de l'énergie en fonction du volume pour $CeNi_2Ge_2$.

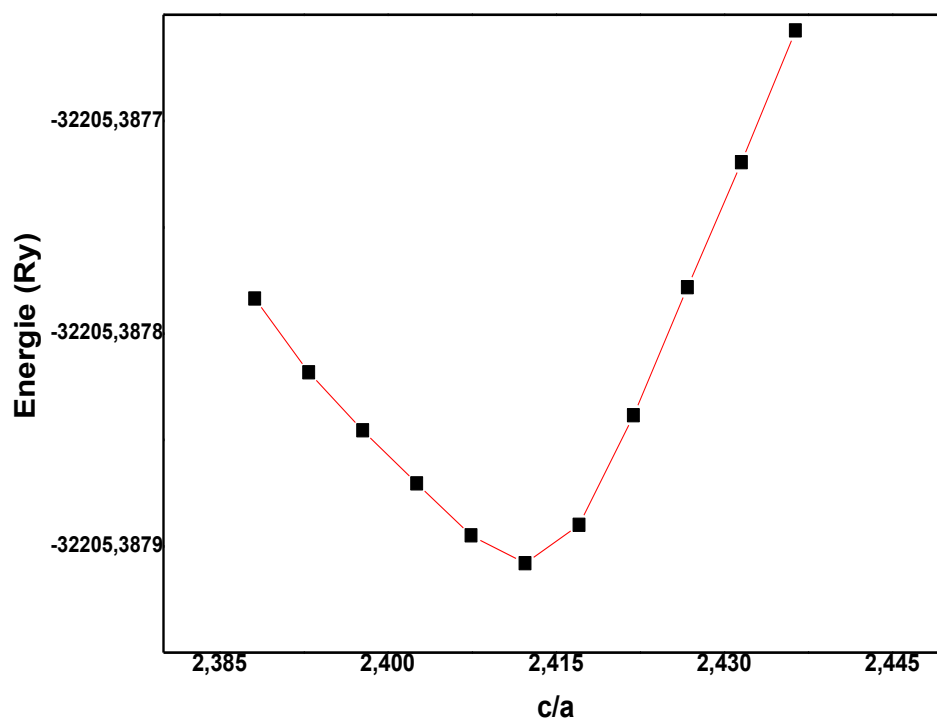


Figure VI.1.4. La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour $CeNi_2Ge_2$.

Tableau VI.1.3. Les paramètres expérimentaux et calculés de $CeNi_2Ge_2$.

Paramètres	Exp.[2]	Théorie	
		(GGA)	(GGA + U)
a (Å)	4.150	4.0493	4.0250
c (Å)	9.854	9.7680	9.7484
B_o (GPa)	/	119	114

Tableau VI.1.4. Les positions atomiques expérimentales et calculées de $CeNi_2Ge_2$.

Atome	Wyck.	Exp.[2]	Théorie	
			(GGA)	(GGA + U)
Ce	2a	(0;0;0)	(0;0;0)	(0;0;0)
Ni	4d	(0;0.5;0.25)	(0;0.5;0.25)	(0;0.5;0.25)
Ge	4e	(0;0;0.375)	(0;0;0.370)	(0;0;0.372)

Tableau VI.1.5. Les forces totales calculées (mRy/a.u) de $CeNi_2Ge_2$.

Atome	Théorie (GGA)		Théorie (GGA + U)	
	Avant relaxation	Après relaxation	Avant relaxation	Après relaxation
Ce	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0
Ge	99.355	0.012	123.109	0.200

Tableau VI.1.6. La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de $CeNi_2Ge_2$.

Théorie	Energie totale		Différence totale d'énergie $E_{AFM} - E_{FM}$
	E_{AFM}	E_{FM}	
GGA	-32205.37681986	-32205.38790802	0.01108816
GGA + U	-32204.49211686	-32204.52558723	0.03347037

VI-1-2.3. Propriétés électroniques de $CeNi_2Ge_2$

La structure de bande, les densités d'états électroniques (DOS) et les distributions de charges électroniques ont été étudiées dans cette partie afin de déterminer la nature des liaisons dans le composé $CeNi_2Ge_2$. On distingue :

Pour la structure des bandes (figures VI.1.5. et VI.1.6.) :

- Un chevauchement entre les états de la bande de valence et les états de la bande de conduction qui offre au $CeNi_2Ge_2$ le caractère métallique.

Pour la densité d'états partiels et total (figure VI.1.7) :

- Une symétrie presque parfaite entre les deux densités d'états U_p et D_n . On remarque une très légère différence entre les pics U_p et D_n de l'état 4f de l'atome cérium (Le moment magnétique de ce matériau est d'environ $0.47\mu_B$)

- Les bandes de valence (BV) dans la gamme d'énergie [-11,6, -7,4] eV sont formées à partir d'états 4s d'atome de germanium.

- Les bandes de valence (BV) dans l'intervalle [-5.6, 0] eV, sont attribuables aux états 3d d'atome nickel Ni et partiellement à partir d'états 4p d'atome de germanium Ge.

- Près du niveau de Fermi, les états 3d du Ni et les états 4f du Ce sont responsables des bandes de valence et de conduction dans le même temps.

- Les états 4f du cérium sont responsables des bandes de conduction. On peut conclure que l'atome de Ce a une liaison totalement ionique.

Pour la densité de charge dessinée dans un plan contenant les trois atomes (Ce, Ge et Ni) illustrée sur la (figure VI.1.8) :

- La liaison Ge-Ni est partiellement directionnelle, ce qui indique l'existence de double caractère covalo-métallique.
- L'atome de cérium Ce a une liaison totalement ionique, ce qui fait la forme de la densité électronique autour de cet atome a une symétrie sphérique parfaite.

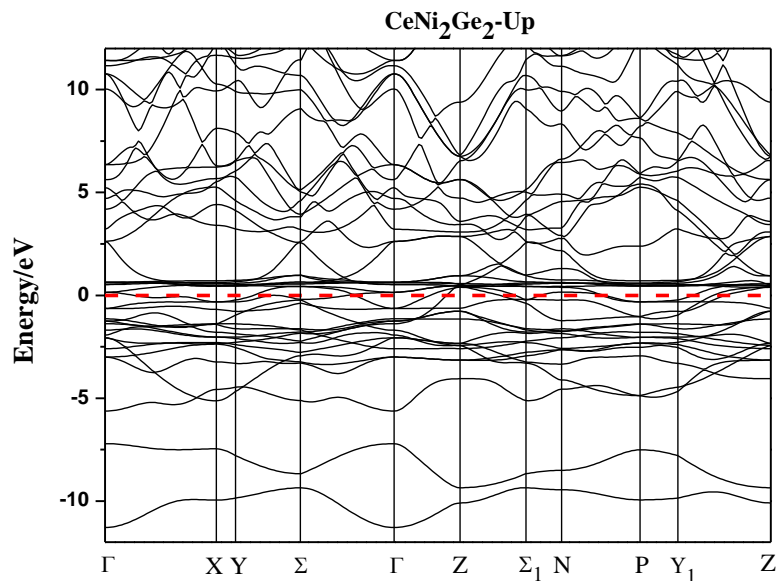


Figure VI.1.5. La structure de bande Up de $CeNi_2Ge_2$.

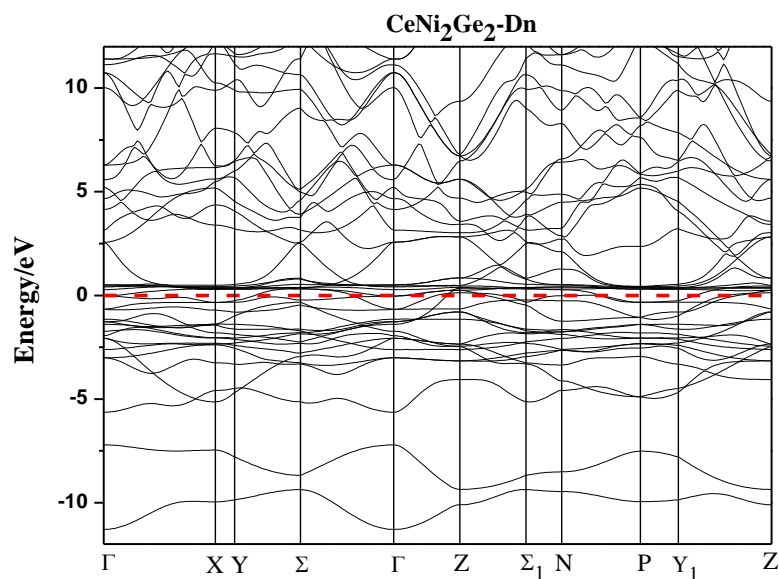


Figure VI.1.6. La structure de bande Dn de $CeNi_2Ge_2$.

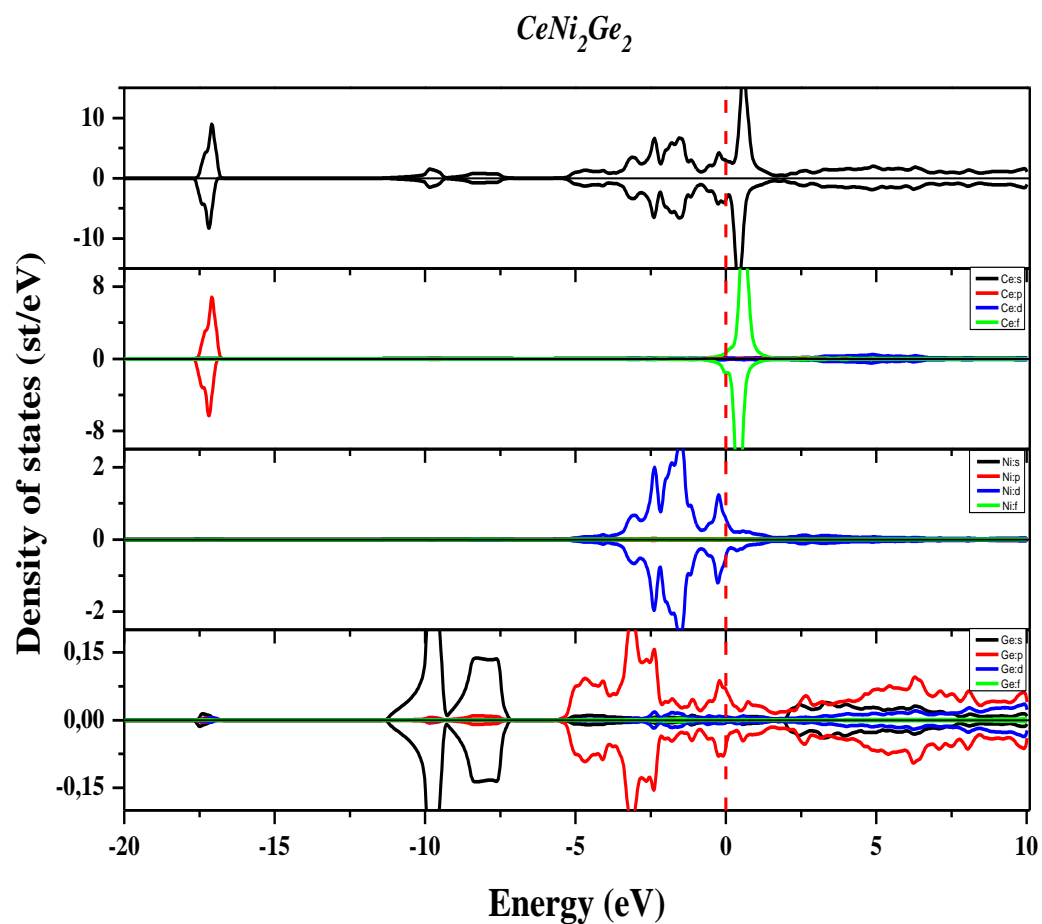


Figure VI.1.7. Les densités des états : totale et partielles de $CeNi_2Ge_2$.

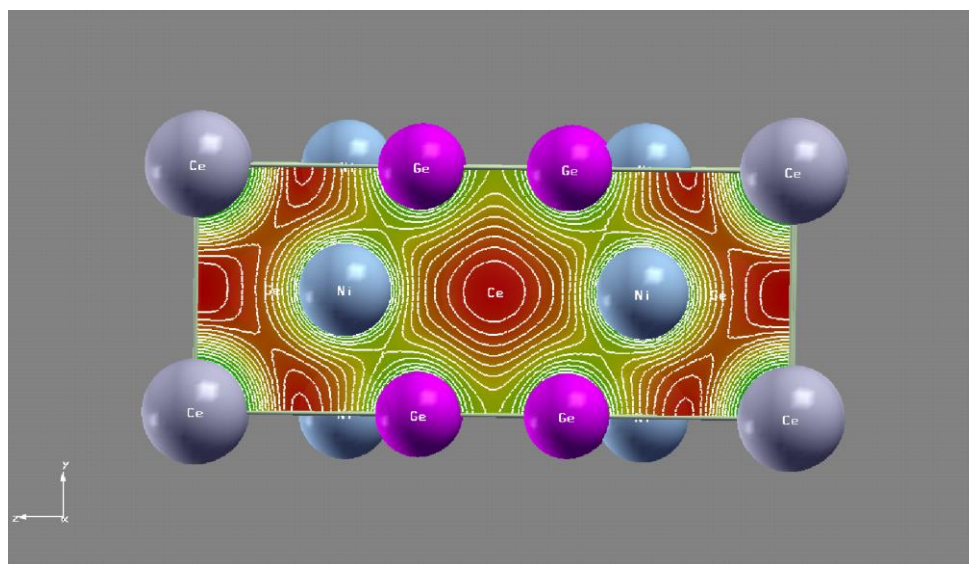


Figure VI.1.8. La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes Ce, Ni et Ge.

VI-1-2.4. Propriétés mécaniques de $CeNi_2Ge_2$

Le $CeNi_2Ge_2$ se cristallise dans une structure quadratique qui a six constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Les résultats de calcul des C_{ij} et S_{ij} obtenus sont regroupés dans les tableau VI.1.7 et VI.1.8.

Tableau VI.1.7. Les constants élastiques calculés de $CeNi_2Ge_2$ (GPa).

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
243.366	69.249	100.140	203.802	103.223	54.990

Tableau VI.1.8. La matrice de compliance élastique (GPa^{-1}) de $CeNi_2Ge_2$.

S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}
0.00521166	-0.00053162	-0.00230579	0.0071788	0.00968778	0.01818526

Les quatre conditions de stabilité mécanique de ce matériau sont bien satisfaites. En analysant les résultats, on remarque que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{11} est plus important que le C_{33} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe a (b) plus importante que celle le long de l'axe c. Le coefficient de poisson est de 0.26, indiquant ainsi la dominance du caractère ionique dans les liaisons. Le rapport B/G est couramment utilisé pour décrire la ductilité ou la fragilité du matériau avec la valeur critique de 1.75, le rapport B/G pour notre matériau est de 1.77 ce qui indique la nature ductile du $CeNi_2Ge_2$ (voir tableau VI.1.9).

Tableau VI.1.9. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G de $CeNi_2Ge_2$.

	B_x	G_x	E_x	ν_x	B/G
X=V	136.74	80.31	201.49	0.25	1.70
X=R	136.69	73.65	187.30	0.27	1.85
X=H	136.71	76.98	194.45	0.26	1.77

Les valeurs calculées de la température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t sont présentées dans le tableau VI.1.10. On remarque que la vitesse longitudinale ϑ_l est d'environ 1,76 supérieure à la vitesse transversale ϑ_t . La température de Debye obtenue de $CeNi_2Ge_2$ est d'environ 398.95 °K.

Tableau VI.1.10. Les vitesses (longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t), la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et la température de Debye θ_D de $CeNi_2Ge_2$.

ϑ_l (m/s)	ϑ_t (m/s)	ϑ_m (m/s)	θ_D (°K)
5363.26	3041.59	3381.91	398.95

VI-1-2.5. Anisotropie

Pour étudier l'anisotropie de l'intermétallique $CeNi_2Ge_2$, nous avons calculé l'indice universel d'anisotropie A^U et les pourcentages d'anisotropie en compression A_B et en cisaillement A_G . Les valeurs obtenues sont représentées sur le Tableau VI.1.11. Nous voyons que ces valeurs indiquent que le composé est un matériau anisotrope élastiquement. On remarque que $A_G > A_B$ cela indique que le module de cisaillement montre une forte dépendance à la direction que le module de compressibilité et que par conséquent $CeNi_2Ge_2$ a un degré élevé en anisotropie de cisaillement mais seulement une anisotropie faible en compressibilité.

Tableau V.1.11. L'indice universel d'anisotropie (A^U) et les pourcentages d'anisotropie en compression (A_B) et en cisaillement (A_G) de $CeNi_2Ge_2$.

A^U	$A_B(\%)$	$A_G(\%)$
0.4529	0.0001	0.0433

De plus, nous avons aussi tracé l'évolution des deux modules E et B en 3D pour une meilleure visualisation de l'anisotropie mécanique de ce matériau (figures VI.1.9 et VI.1.10). Nous avons également tracé la section transversale dans les trois plans xy, xz et yz (figures VI.1.11 et VI.1.12), où l'on peut conclure que le matériau est anisotrope. Nous pouvons remarquer aussi que le matériau présente une anisotropie le long des trois plans pour les deux modules.

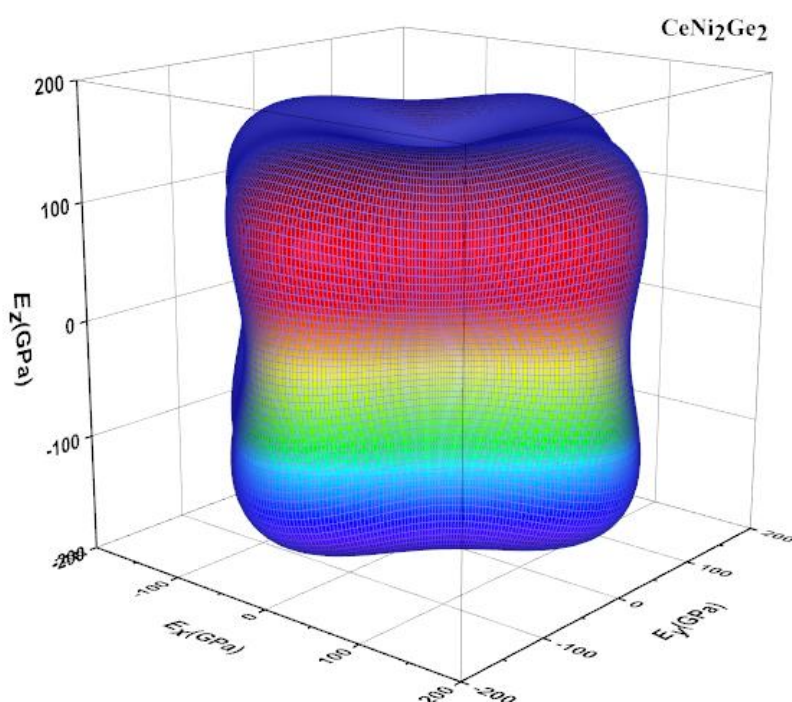


Figure VI.1.9. Le module de Young E en 3D de $CeNi_2Ge_2$.

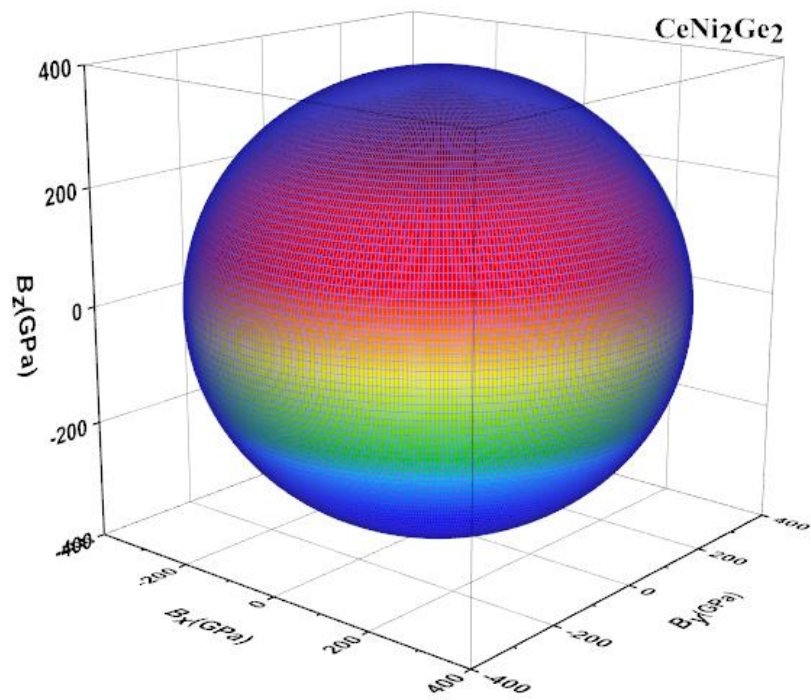


Figure VI.1.10. Le module de compressibilité B en 3D de $CeNi_2Ge_2$.

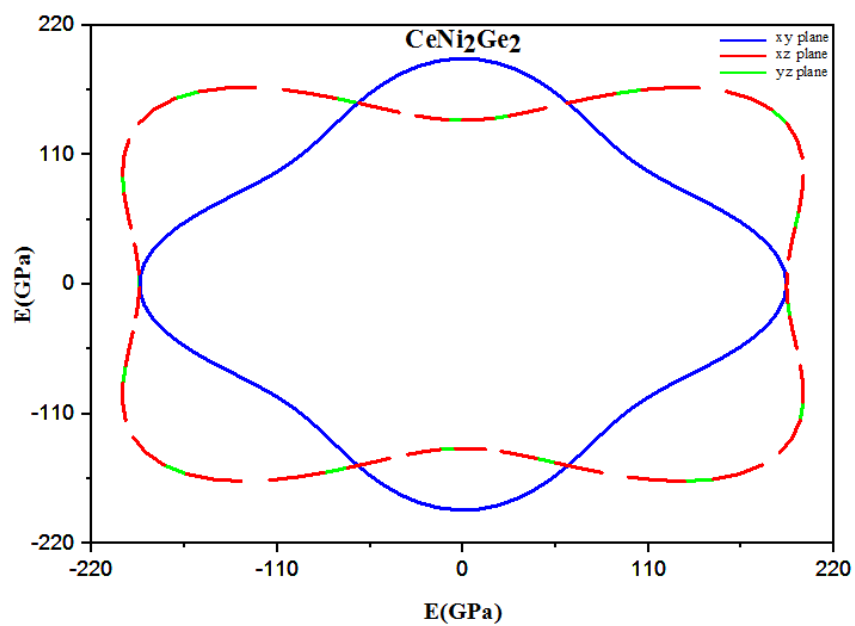


Figure VI.1.11. Le module de Young E en 2D de $CeNi_2Ge_2$.

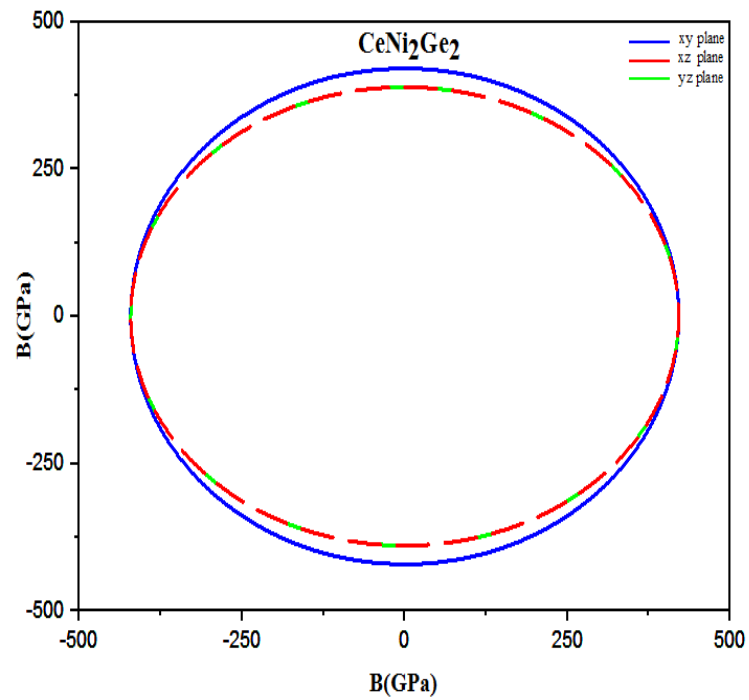


Figure VI.1.12. Le module de compressibilité B en 2D de $CeNi_2Ge_2$.

VI-2. Le composé $LaNi_2Ge_2$

VI-2-1. Introduction

Le $LaNi_2Ge_2$ cristallise dans une structure quadratique de type $ThCr_2Si_2$ (ou $CeGa_2Al_2$) groupe d'espace $I4/mmm$ (n° 139) [8]. Les atomes La occupent la position Wyckoff 2a (0, 0, 0), d'autre part, les atomes Ni et Ge occupent les positions Wyckoff 4d (0, 1/2, 1/4) et 4e (0, 0, 0,3678) respectivement, donnant ainsi une multiplicité de deux à la cellule élémentaire (tableau VI.2.1). La structure de ce composé ternaire est constituée d'un empilement de couches d'antiprismes $[La(2)_4Ni(1)_4]$ contenant des atomes de Ge(2). Les atomes de Lanthane se trouvent dans des plans perpendiculaires à l'axe c et ils ont 8 nickels et 8 germaniums comme premiers voisins, ce qui indique que l'hybridation $4f(La)-3d(Ni)$ est forte (figure VI.2.1). Les positions atomiques de $LaNi_2Ge_2$ sont bien définies et les distances interatomiques sont : $d(La-4La) = 4.185 \text{ \AA}$, $d(La-8Ni) = 3.242 \text{ \AA}$ et $d(La-8Ge) = 3.236 \text{ \AA}$ (tableau VI.2.2).

Tableau VI.2.1. Données cristallographiques concernant le composé $LaNi_2Ge_2$.

Donnée cristallographique	$LaNi_2Ge_2$				
Symétrie	Quadratique				
Structure type	$ThCr_2Si_2$ (ou $CeGa_2Al_2$)				
Groupe d'espace	$I4/mmm$ (n° 139)				
Volume	173.54 \AA^3				
Z	2				
Masse molaire	g.mol^{-1}				
c/a	2.36				
Paramètres	Paramètres		a (Å)	b (Å)	c (Å)
			4.18586(4)	4.18586(4)	9.9042(1)
			α	β	γ
			90°	90°	90°
Positions atomiques	Atomes	Site	x	y	z
	La	2a	0	0	0
	Ni	4d	0	1/2	1/4
	Ge	4e	0	0	0.3678

Tableau VI.2.2. Distances interatomiques existant à température ambiante calculées à partir du code Xcrystden dans $LaNi_2Ge_2$.

$d(La-La)$ (Å)	$d(La-Ni)$ (Å)	$d(La-Ge)$ (Å)
La-4La : 4.185	La-8Ni: 3.242	La-8Ge : 3.236

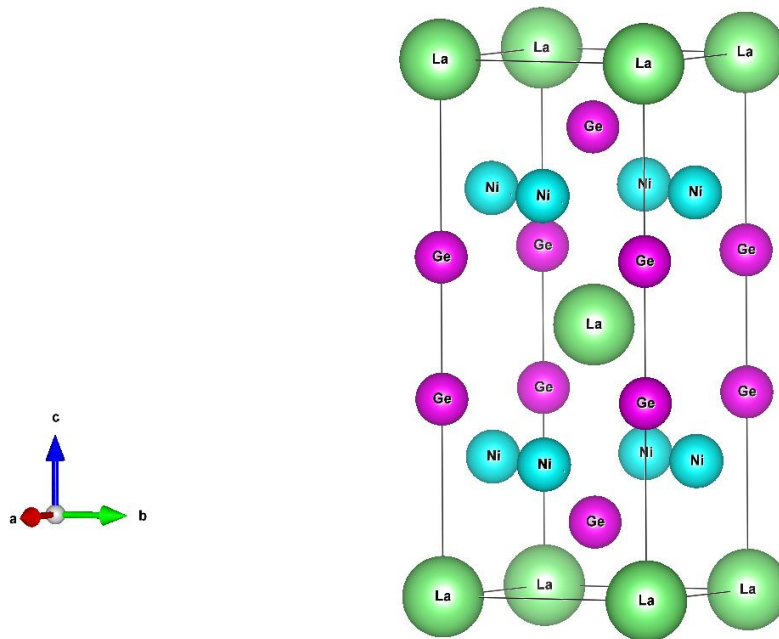


Figure VI.2.1. Structure cristalline du $LaNi_2Ge_2$.

VI-2-2. Résultats et discussions

VI-2-2.1. Détails de calcul

Comme le composé précédent, les calculs ont été effectués dans le cadre de la DFT implémenté dans le code WIEN2K. Pour l'interaction échange-corrélation, l'approximation GGA-Cohen (WC) a été utilisée. Le paramètre U dans le GGA + U a été choisi comme suit: 7, 5 et 4 eV pour les atomes La, Ge et Ni respectivement. Les rayons R_{MT} muffin-tin ont été définis sur: 2,2 Bohr pour les atomes La et Ge et 2,0 Bohr pour l'atome Ni, et leurs états de valence sont respectivement: 5p 6s 5d, 3d 4s 4p et 3p 3d 4s. Une étude de convergence a été menée qui a révélé qu'une valeur de 7 au paramètre RK_{max} et la grille de point-k utilisée est de 14x14x14.

VI-2-2.2. Propriétés structurales et magnétisme de $LaNi_2Ge_2$

Comme pour le matériau précédent, une optimisation générale a été menée. Les tableaux VI.2.3, VI.2.4, VI.2.5 et VI.2.6 et les figures VI.2 et VI.3 représentent les résultats obtenus:

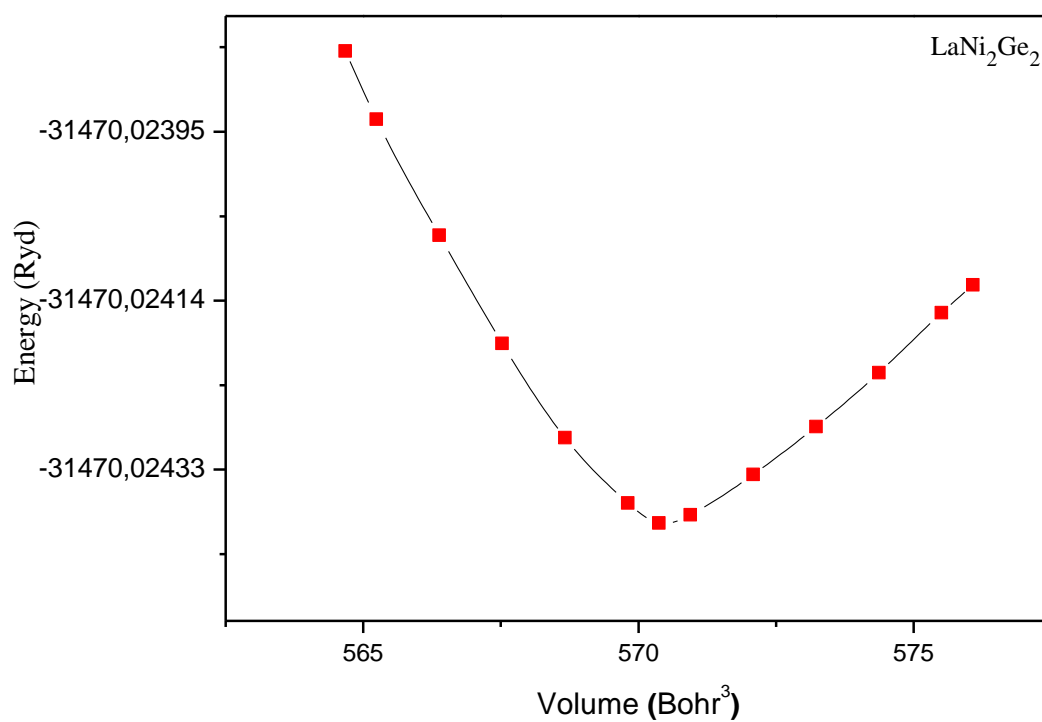


Figure VI.2.2. La variation de l'énergie en fonction du volume pour $LaNi_2Ge_2$.

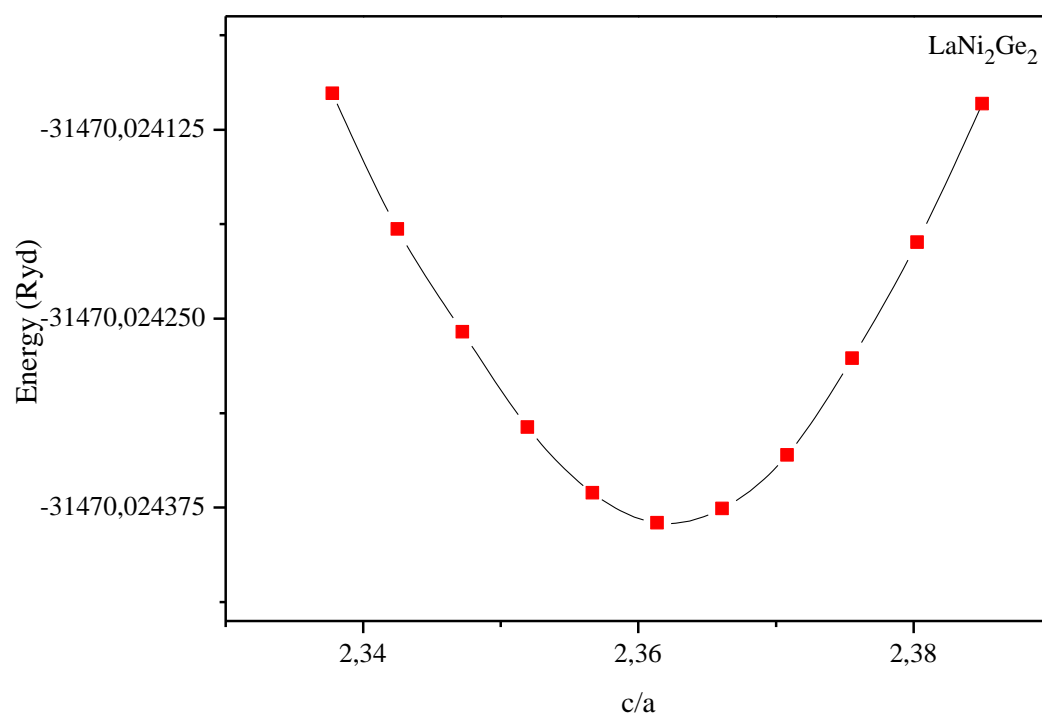


Figure VI.2.3. La variation de l'énergie en fonction du rapport c/a pour $LaNi_2Ge_2$.

Tableau VI.2.3. Les paramètres expérimentaux et calculés de $LaNi_2Ge_2$.

Paramètre	Exp.[8]	Théorie	
		(GGA)	(GGA + U)
a (Å)	4.1858	4.1521	4.1830
c (Å)	9.9042	9.8048	9.7190
B_o (GPa)	/	127.93	114

Tableau VI.2.4. Les positions atomiques expérimentales et calculées de $LaNi_2Ge_2$.

Atome	Wyck.	Exp.[8]	Théorie	
			(GGA)	(GGA + U)
La	2a	(0;0;0)	(0;0;0)	(0;0;0)
Ni	4d	(0;0.5;0.25)	(0;0.5;0.25)	(0;0.5;0.25)
Ge	4e	(0;0;0.3678)	(0;0;0.3612)	(0;0;0.3646)

Tableau VI.2.5. Les forces totales calculées (mRy/a.u) de $LaNi_2Ge_2$.

Atome	Théorie (GGA)		Théorie (GGA + U)	
	Avant relaxation	Après relaxation	Avant relaxation	Après relaxation
La	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0
Ge	105.427	0.017	106.796	0.150

Tableau VI.2.6. La différence totale d'énergie (mRy/a.u) de $LaNi_2Ge_2$.

Théorie	Energie totale		Différence totale d'énergie $E_{AFM} - E_{FM}$
	E_{AFM}	E_{FM}	
GGA	-31469.99705531	-31470.02439016	0.02733485
GGA + U	-31469.31722715	-31469.39471881	0.07749166

VI-2-2.3. Propriétés électroniques de $LaNi_2Ge_2$

On a calculé la structure électronique de $LaNi_2Ge_2$: structure de bande, densité d'états partiels et total et densité de charge et on distingue:

Pour la structure des bandes (figures VI.2.4. et VI.2.5.) :

- Un chevauchement entre les états de la bande de valence et les états de la bande de conduction qui offre au $LaNi_2Ge_2$ le caractère métallique.

Pour la densité d'états partiels et total (figure VI.2.6) :

- Une symétrie parfaite entre les deux densités d'états Up et Dn qui rend le moment magnétique nul.

- Les bandes de valence (BV) dans la gamme d'énergie [-11,25, -7,4] eV sont formées à partir d'états 4s d'atome de germanium.

- Les bandes de valence (BV) dans l'intervalle [-5.6, 0] eV, sont attribuables aux états 3d d'atome nickel Ni et partiellement à partir d'états 4p d'atome de germanium Ge.

- Près du niveau de Fermi, les états 3d du Ni et les états 4p du Ge sont responsables des bandes de valence et de conduction dans le même temps, ce qui indique l'existence de double caractère covalent-métallique de cette liaison Ge-Ni.

- Les états du lanthane ne contribuent pas au BV, leur contribution est limitée au BC à travers les états 4f loin du niveau de Fermi, on peut conclure que l'atome de La a une liaison totalement ionique.

Pour la densité de charge dessinée dans un plan contenant les trois atomes (La, Ge et Ni) illustrée sur la (figure VI.2.7) :

- La liaison Ge-Ni est partiellement directionnelle, ce qui indique l'existence de double caractère covalo-métallique de cette liaison Ge-Ni.

- L'atome de lanthane La a une liaison totalement ionique, ce qui fait la forme de la densité électronique autour de cet atome a une symétrie sphérique parfaite.

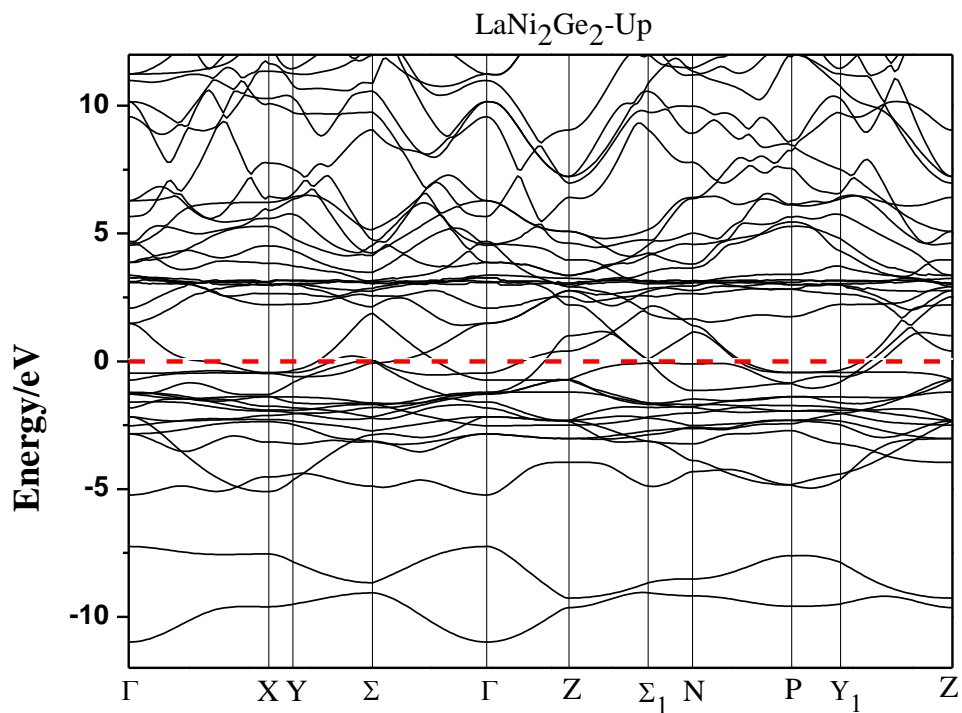


Figure VI.2.4. La structure de bande Up de LaNi₂Ge₂.

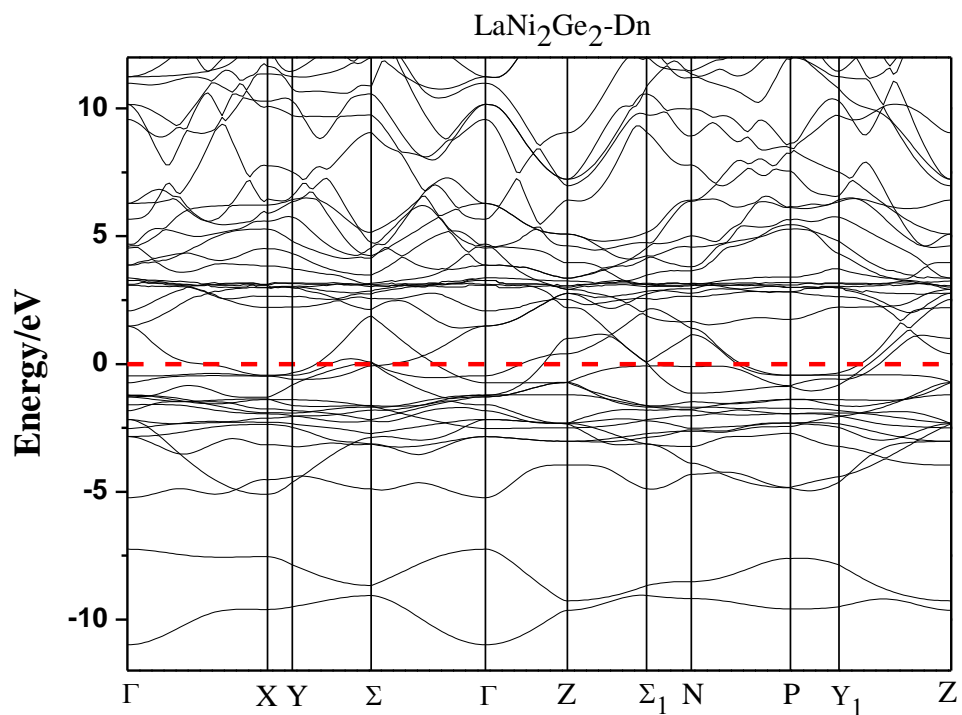


Figure VI.2.5. La structure de bande de LaNi₂Ge₂.

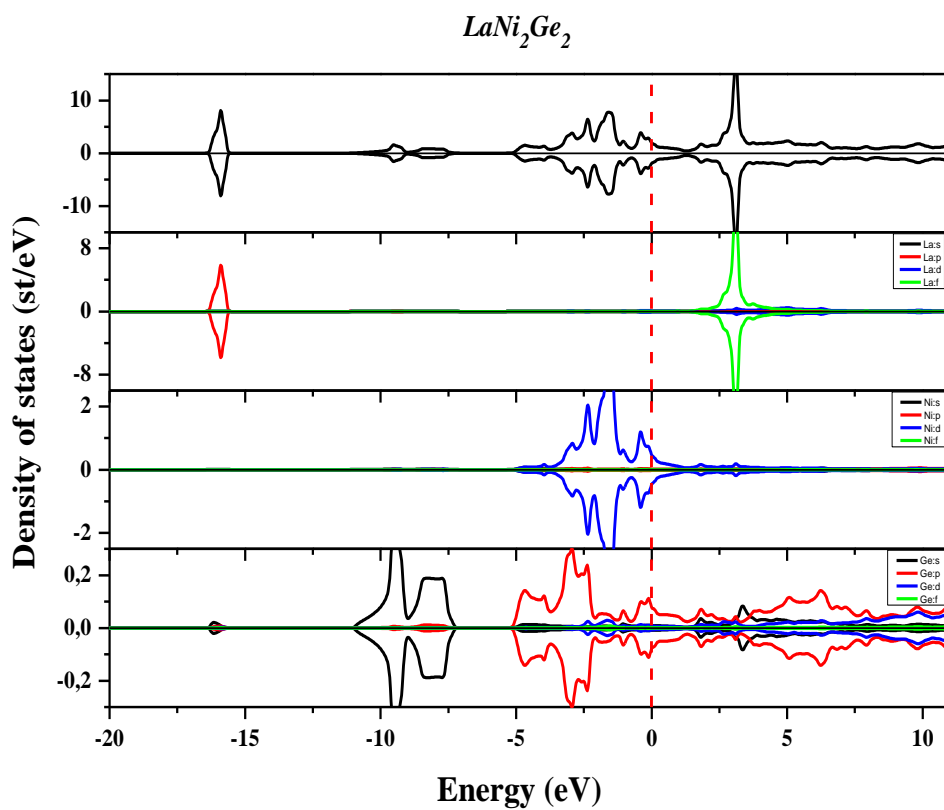


Figure VI.2.6. Les densités des états : totale et partielles de $LaNi_2Ge_2$.

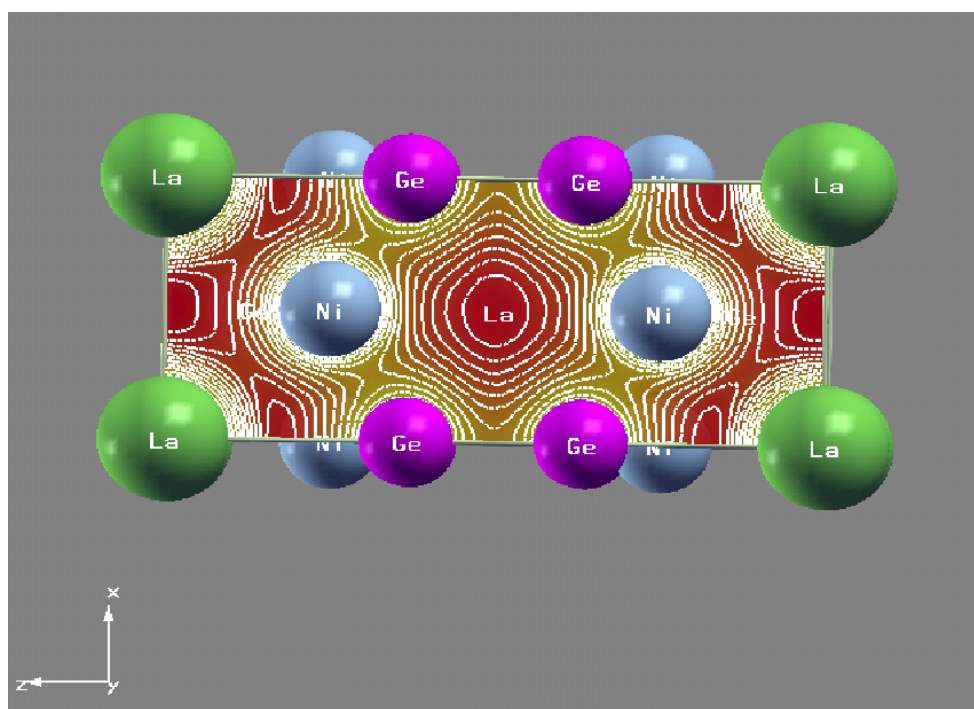


Figure VI.2.7. La densité de charge dans un plan contenant les trois atomes La, Ni et Ge.

VI-2-2.4. Propriétés mécaniques de $LaNi_2Ge_2$

Le $CeNi_2Ge_2$ se cristallise dans une structure quadratique qui a six constantes élastiques indépendantes: C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . Les résultats de calcul des C_{ij} et S_{ij} obtenus sont regroupés dans les tableau VI.1.7 et VI.1.8.

Tableau VI.2.7. Les constants élastiques calculés de $LaNi_2Ge_2$ (GPa).

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
235.065	63.099	100.247	174.761	90.988	42.602

Tableau VI.2.8. La matrice de compliance élastique (GPa^{-1}) de $LaNi_2Ge_2$.

S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}
0.00563748	-0.00017763	-0.00313192	0.00931522	0.01099046	0.02347324

Les quatre conditions de stabilité mécanique de ce matériau sont bien satisfaites. En analysant les résultats, on remarque que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} . Le C_{11} est plus important que le C_{33} , ce qui implique une résistance à la compressibilité le long de l'axe a (b) plus importante que celle le long de l'axe c. Le coefficient de poisson est de 0.28, indiquant ainsi la dominance du caractère ionique dans les liaisons. Le rapport B/G est couramment utilisé pour décrire la ductilité ou la fragilité du matériau avec la valeur critique de 1.75, le rapport B/G pour notre matériau est de 1.97 ce qui indique la nature ductile de $LaNi_2Ge_2$.

Tableau VI.2.9. Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E (GPa), le coefficient de Poisson ν et le rapport B/G de $LaNi_2Ge_2$.

	B_x	G_x	E_x	ν_x	B/G
X=V	130.230	70.334	178.811	0.271	1.85
X=R	129.747	61.352	158.995	0.295	2.11
X=H	129.988	65.843	168.995	0.283	1.97

Les valeurs calculées de la température de Debye θ_D , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t sont présentées dans le tableau VI.2.10. On remarque que la vitesse longitudinale ϑ_l est d'environ 1,81 supérieure à la vitesse transversale ϑ_t . La température de Debye obtenue de $LaNi_2Ge_2$ est d'environ 373.22 °K.

Tableau VI.2.10. Les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t , la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m et la température de Debye θ_D de $LaNi_2Ge_2$.

ϑ_l (m/s)	ϑ_t (m/s)	ϑ_m (m/s)	θ_D (°K)
5240.47	2881.49	3211.85	373.22

VI-2-2.5. Anisotropie

Les valeurs obtenues de A^U , A_G et A_B indiquent que l'intermétallique $LaNi_2Ge_2$ est un matériau anisotrope (voir tableau VI.2.11). On remarque que $A_G > A_B$ cela indique que le $LaNi_2Ge_2$ a un degré élevé en anisotropie de cisaillement mais seulement une anisotropie faible en compressibilité.

Tableau VI.2.11. L'indice universel d'anisotropie (A^U) et les pourcentages d'anisotropie en compression (A_B) et en cisaillement (A_G) de $LaNi_2Ge_2$.

A^U	A_B (%)	A_G (%)
0.7357	0.0018	0.0682

L'évolution des modules de Young E et de compressibilité B en 3D (figures VI.2.8 et VI.2.9) et la section transversale dans les trois plans xy , xz et yz (figures VI.2.10 et VI.2.11) confirment que le matériau est anisotrope.

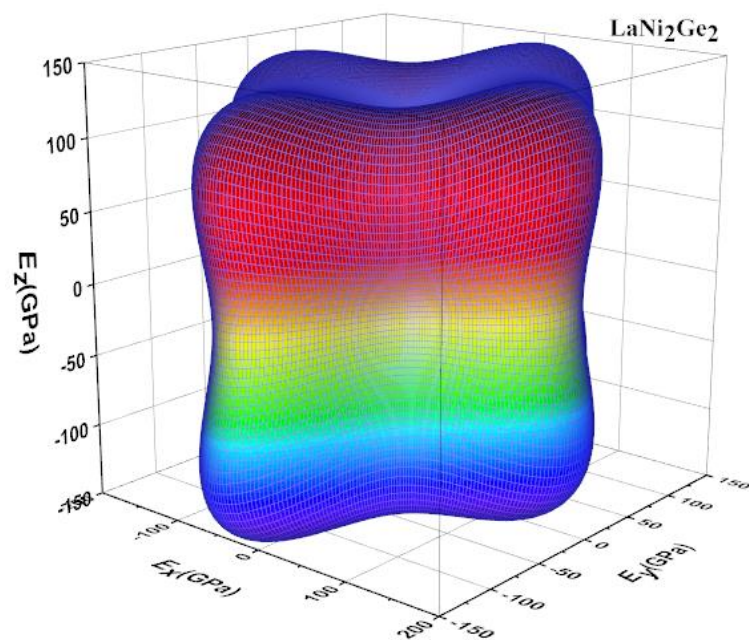


Figure VI.2.8. Le module de Young E en 3D de $LaNi_2Ge_2$.

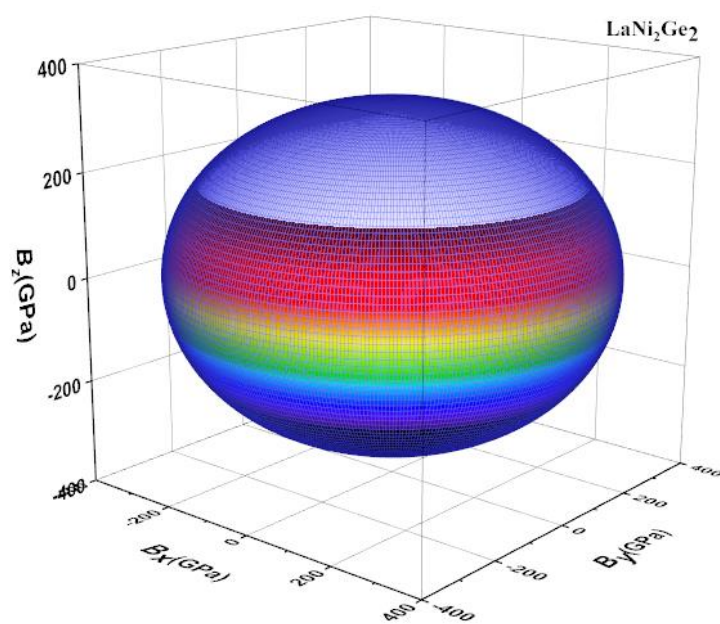


Figure VI.2.9. Le module de compressibilité B en 3D de $LaNi_2Ge_2$.

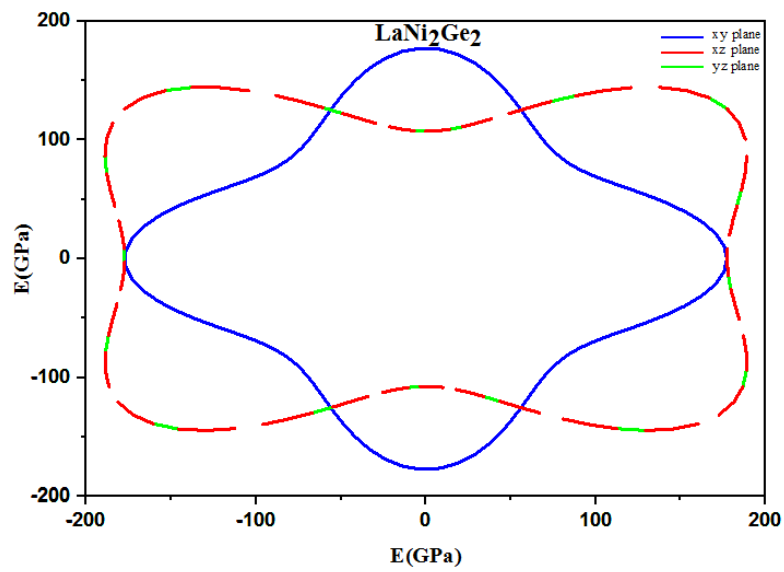


Figure VI.2.10. Le module de Young E en 2D de $LaNi_2Ge_2$.

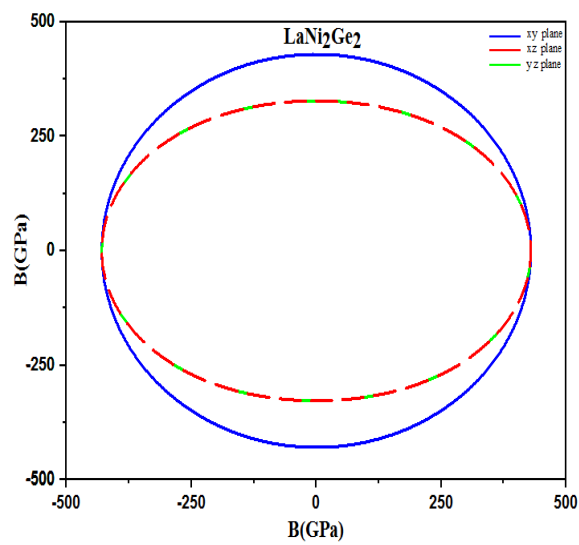


Figure VI.2.11. Le module de compressibilité B en 2D de $LaNi_2Ge_2$.

VI -3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué des calculs ab-initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des matériaux intermétalliques $CeNi_2Ge_2$ et $LaNi_2Ge_2$, dans la structure cristalline quadratique de type $ThCr_2Si_2$ (ou $CeGa_2Al_2$) groupe d'espace $I4/mmm$ (n° 139), dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA et GGA+U de la théorie fonctionnelle de la densité DFT. Les paramètres de maille et les positions atomiques sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. L'étude de la stabilité magnétique pour les deux matériaux où nous avons pris en considération la phase ferromagnétiques (FM) et anti-ferromagnétique (AFM) pour chaque composé a montré que les $CeNi_2Ge_2$ et $LaNi_2Ge_2$ sont stables dans la phase FM. A partir des constantes élastiques calculées, nous avons étudié leur stabilité mécanique (matériaux stables) et leur comportement (Les valeurs obtenues de B/G , A^U , A_G et A_B indiquent que ces intermétalliques $CeNi_2Ge_2$ et $LaNi_2Ge_2$ sont des matériaux ductiles et anisotropes). On remarque aussi que $A_G > A_B$ cela indique que ces matériaux ont un degré élevé en anisotropie de cisaillement mais seulement une anisotropie faible en compressibilité). Le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson et la température de Debye ont été calculés.

Références

- [1] T. Fukuhara, K. Maezawa, H. Ohkuni, J. Sakurai, H. Sato, Anisotropic transport and magnetic properties of $CeNi_2Ge_2$, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 140 (1995) 889-890.
- [2] G. Knopp, A. Loidl, R. Caspary, U. Gottwick, C. Bredl, H. Spille, F. Steglich, A. Murani, Specific heat, resistivity and neutron scattering studies in the Kondo lattice $CeNi_2Ge_2$, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 74 (1988) 341-346.
- [3] F. Grosche, S. Lister, F. Carter, S. Saxena, R. Haselwimmer, N. Mathur, S. Julian, G. Lonzarich, Superconductivity and anomalous normal state in the $CePd_2Si_2/CeNi_2Ge_2$ system, *Physica B: Condensed Matter*, 239 (1997) 62-66.
- [4] P. Gegenwart, F. Kromer, M. Lang, G. Sparn, C. Geibel, F. Steglich, Non-Fermi-liquid effects at ambient pressure in a stoichiometric heavy-fermion compound with very low disorder: $CeNi_2Ge_2$, *Physical review letters*, 82 (1999) 1293.
- [5] P. Gegenwart, P. Hinze, C. Geibel, M. Lang, F. Steglich, Incipient superconductivity and NFL behavior in off-stoichiometric $Ce_{1+x}Ni_{2+y}Ge_{2+z}$ polycrystals, *Physica B: Condensed Matter*, 281 (2000) 5-6.
- [6] H. Sato, Y. Aoki, J. Urakawa, T. Matsuda, H. Sugawara, T. Fukuhara, K. Maezawa, Non-Fermi-liquid behavior in $CeNi_2Ge_2$ single crystals, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 177 (1998) 409-410.
- [7] L. Durivault, Thèse de doctorat, université Bordeaux 1 France (2002).
- [8] R. Goetsch, V. Anand, A. Pandey, D. Johnston, Structural, thermal, magnetic, and electronic transport properties of the $LaNi_2(Ge_{1-x}P_x)_2$ system, *Physical Review B*, 85 (2012) 054517.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans cette thèse porte sur une étude théorique ab initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques de quelques intermétalliques ternaires à base de terres rares dans le système RE-T-X combinant trois types d'atomes différents: les lanthanides (RE : Ce et La), les éléments de transition (T), dont le nickel (Ni) et les éléments de la colonne p (X), dont le germanium (Ge) et spécialement les matériaux: Ce_2NiGe_3 , La_2NiGe_3 , $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$, CeNiGe_2 , LaNiGe_2 , CeNi_2Ge_2 et LaNi_2Ge_2 qui se caractérisent par l'existence du caractère covalent ou ionique dans les liaisons interatomiques en plus du caractère métallique, ce qui leur confère des propriétés uniques et très importantes. Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K. L'approximation du gradient généralisé (GGA) sous la forme proposée par Z. Wu et R. E. Cohen (WC) et GGA+U ont été utilisées pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation.

Dans un premier temps, nous avons d'abord calculé les propriétés structurales en menons une optimisation générale des paramètres de maille (volume, rapport c/a et b/a) selon les structures étudiées et une relaxation des positions atomiques en minimisant l'énergie et les forces de Hellmann-Feynman qui s'exercent sur les atomes. Cette étude a été menée dans les deux ordres magnétiques : ferromagnétique FM et antiferromagnétique AFM par les deux approches GGA-WC et GGA-WC+U. Sur la base du calcul de l'énergie totale. En comparant la différence d'énergie totale entre les deux phases FM et AFM dans les deux méthodes GGA-WC et GGA-WC+U. Nous constatons que la phase la plus stable est la phase FM pour les composés: CeNi_2Ge_2 et LaNi_2Ge_2 et la phase AFM pour les composés: Ce_2NiGe_3 , La_2NiGe_3 , $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$, CeNiGe_2 , LaNiGe_2 , c'est ce qui nous a poussé à calculer les différentes propriétés de ces matériaux dans les deux phases AFM ou FM selon le composé. A partir de ces résultats, nous observons le très bon accord entre nos résultats calculés et ceux expérimentaux. Ces bons résultats proviennent de l'ajout du potentiel Hubbard U qui a amélioré nos résultats et de l'utilisation de la forme WC de GGA qui est connue pour sa précision dans le calcul des propriétés structurales des solides. Malgré la très grande importance pour ces composés d'un point de vue théorique et expérimental nous remarquons le manque d'études expérimentales et théoriques dans ce sujet, à notre connaissance, il n'y a pas de travail basé sur le premier principe pour ce système. Dans ce contexte vient cette étude.

La deuxième étape de notre travail est consacrée à l'étude des propriétés électroniques de ces matériaux en déterminant: les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges. De structures de bandes, le caractère métallique est évident, puisque nous remarquons plusieurs bandes de la partie de valence à travers le niveau de Fermi. Pour une meilleure analyse de la structure électronique, les densités d'états totales (DOS) et la densité d'états partiels (PDOS) ont été calculées. La première remarque à signaler, la parfaite symétrie entre les deux densités des états: U_p et D_n , ce qui rend le moment magnétique de ces matériaux est nul par contre le même comportement a été remarqué pour les configurations FM où le calcul donne une valeur nulle pour le moment magnétique, ce qui est en bon accord avec les observations expérimentales. Cette symétrie est observé parfaitement pour les matériaux: La_2NiGe_3 , $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$, $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$, $CeNiGe_2$, $LaNiGe_2$ et $LaNi_2Ge_2$. Pour les matériaux: Ce_2NiGe_3 et $CeNi_2Ge_2$, on remarque une symétrie presque parfaite entre les deux densités d'états U_p et D_n et ça du à une très légère différence entre les pics U_p et D_n de l'état 4f de l'atome cérium. Près du niveau de Fermi, les états 3d du Ni et les états 4p des atomes de Ge sont responsables des bandes de valence et de conduction dans le même temps, ce qui indique l'existence de double caractère covalent-métallique de cette liaison Ge –Ni. D'autre part , les états du lanthane (La) dans les composés à base de lanthane: La_2NiGe_3 , $LaNi_{0.5}Ge_{1.5}$, $LaNiGe_2$ et $LaNi_2Ge_2$ ne contribuent pas au BV, leur contribution est limitée au BC à travers les états 4f loin du niveau de Fermi par contre les états du cérium (Ce) dans les composés à base de cérium: Ce_2NiGe_3 , $CeNi_{0.5}Ge_{1.5}$, $CeNiGe_2$ et $CeNi_2Ge_2$ leur contribution est limitée au BV et BC à travers les états 4f près du niveau de Fermi. On peut conclure que les atomes Ce et La ont une liaison ionique, ce qui fait que la forme de la densité électronique autour de ces deux atomes a une parfaite symétrie sphérique.

L'étape suivante, nous avons calculé les constantes élastiques qui nous permettent de vérifier la stabilité mécanique des matériaux. Les conditions de stabilité sont toutes satisfaites. Pour tous les matériaux étudiés, on remarque que les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus importantes que ceux du cisaillement C_{44} et C_{66} , d'un autre coté on remarque aussi que C_{11} est plus important que C_{33} , ce qui indique que la compressibilité le long l'axe a (b) est plus dur que la compressibilité le long l'axe c, à l'exception du $LaNiGe_2$ ($C_{11} < C_{33}$).

Les constantes élastiques nous ont permis de calculer la vitesse moyenne des ondes élastiques ϑ_m , les vitesses longitudinale ϑ_l et transversale ϑ_t et la température de Debye θ_D . Nous avons constaté que pour les composés iso structuraux, les températures de Debye pour

les matériaux à base de cérium: Ce_2NiGe_3 , $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$, CeNiGe_2 , CeNi_2Ge_2 sont élevées que pour les matériaux à base de lanthane: La_2NiGe_3 , $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$, LaNiGe_2 et LaNi_2Ge_2 .

Pour compléter l'étude des propriétés élastique de ces composés nous avons discuté l'anisotropie élastique. Deux méthodes ont été utilisées pour estimer l'anisotropie élastique. La première consiste à calculer l'indice universel d'anisotropie A^U , le pourcentage d'anisotropie en compressibilité A_B et en cisaillement A_G , la deuxième méthode est de tracer l'évolution du module de compressibilité B et du module d'Young E en 3D et 2D. Les résultats obtenus indiquent que les matériaux étudiés sont anisotropes.

Tous ces résultats montrent que les huit composés: Ce_2NiGe_3 , La_2NiGe_3 , $\text{CeNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}$, CeNiGe_2 , LaNiGe_2 , CeNi_2Ge_2 et LaNi_2Ge_2 , possèdent des très bonnes propriétés. Dans le but d'enrichir plus cette liste, il serait souhaitable d'étendre cette étude pour d'autres intermétalliques à base de terres rares, pour avoir une banque de données plus grandes et envisager de chercher des corrélations entre les propriétés de ces matériaux.

ملخص:

الهدف من أطروحة الدكتوراه هذه هو الحساب الأولي *ab-initio* للخواص التركيبية والإلكترونية والمغناطيسية والمرنة لبعض سبائك الأترية النادرة، والتي تتميز بوجود الطابع التساهمي أو الأيوني في الروابط بين الذرات بالإضافة إلى الصفة المعدنية، مما يجعل لها خصائص فريدة ومهمة للغاية. تم إجراء الحساب في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) باستخدام طريقة الموجة الخطية المعززة الكاملة المحتملة (FP-LAPW) المطبقة في WIEN2K. كما تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) و (GGA + U) لوصف إمكانية التبادل والارتباط. وقد تم التعليق على النتائج التي تم الحصول عليها. ودرسنا لأول مرة هياكل النطاق ، والكثافة الكلية والجزئية للحالات ، وكثافة الشحنة وتباين الخواص ، و بحساب الثوابت المرنة ودرجة حرارة ديبيي لبعض سبائك الأترية النادرة.

الكلمات المفاتيح: نظرية الكثافة الدالية. سبائك الأترية النادرة، مضاد مغناطيسي، الهيكل الإلكتروني، خصائص مرنة، ليونة وهشاشة.

Résumé :

Le but de cette thèse de doctorat est le calcul *ab-initio* des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques de quelques intermétalliques à base de terres rares, qui se caractérisent par l'existence du caractère covalent ou ionique dans les liaisons interatomiques en plus du caractère métallique, ce qui leur confère des propriétés uniques et très importantes. Le calcul a été mené dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K. L'approximation du gradient généralisé (GGA) et (GGA+U) ont été utilisées pour décrire le potentiel d'échange et de corrélation. Les résultats obtenus ont été commentés. On a pour la première fois étudié les structures de bandes, les densités d'états totales et partielles, les densités de charge et l'anisotropie et de calculer les tenseurs des constantes élastiques et la température de debye de quelques intermétalliques.

Mots-clés: DFT; intermétalliques à base de terres rares; Antiferromagnétique; La structure électronique; Propriétés élastiques; Ductilité et la fragilité.

Abstract:

The objective of this thesis is an *ab-initio* calculation of the structural, electronic, magnetic and elastic properties of some rare-earth-based intermetallics, which are characterized by the existence of the covalent or ionic character in the interatomic bonds in addition to the metallic character, which gives them unique and very important properties. The calculations were performed in the framework of the density functional theory (DFT) using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method implemented in WIEN2K code. Generalized gradient approximation (GGA) and (GGA+U) have been used to describe the exchange and correlation potential. The results obtained were commented. We studied for the first time the band structures, total and partial densities of states, charge densities and anisotropy and we calculated the tensors of the elastic constants and the debye temperature of some intermetallics.

Keywords: DFT; Rare-earth-based intermetallic; Antiferromagnetic; Electronic structure; Elastic properties; Ductility and fragility.