

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SETIF 1 – SETIF



THESE

Présentée à la faculté des Sciences

Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : physique du solide

Par

M^{me} SEBIHI Nassima

Thème

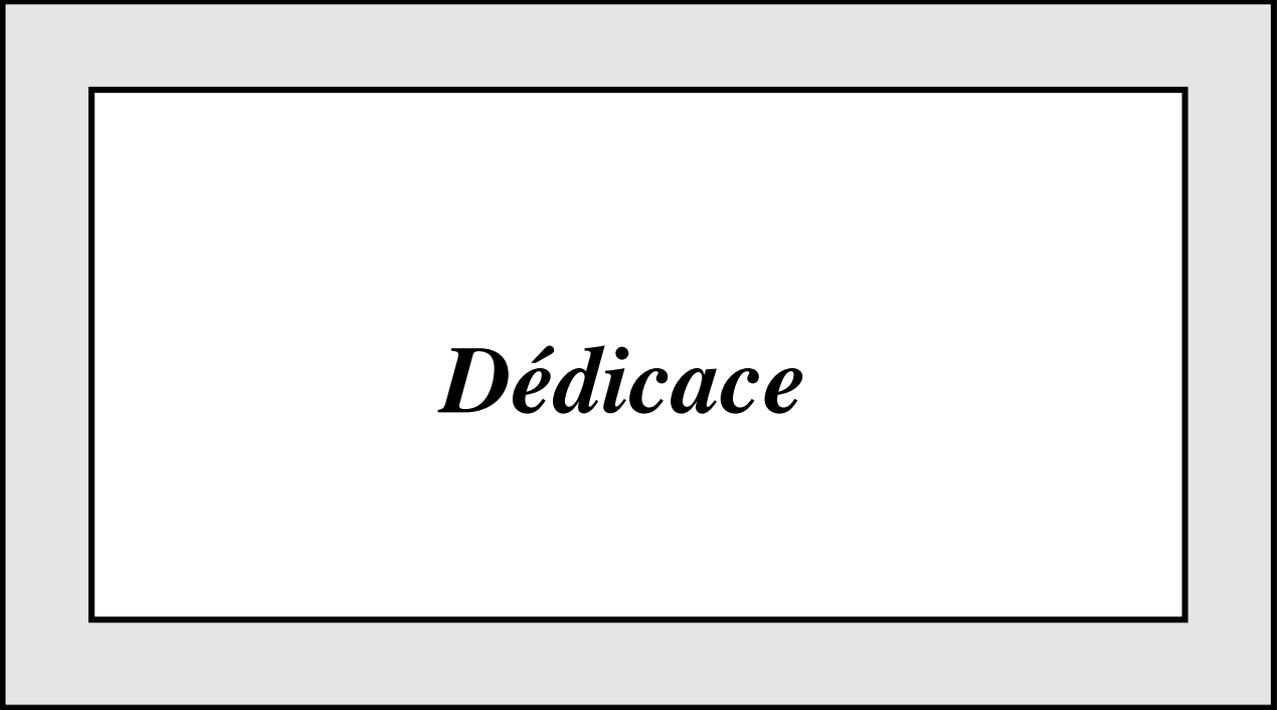
Propriétés structurales et élastiques des intermétalliques ternaires :

ScTSi (T= Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt), YTX (T = Ni, Ir et X = Si, Ge, Sn, Pb), REMgGa (RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu) et REAuGe (RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu)

Soutenue le :

Devant la commission d'examen :

Dr. Djamel MAOUCHE	Prof. U. SETIF 1	Président
Dr. Khellil BOUAMAMA	Prof. U. SETIF 1	Rapporteur
Dr. Kamel KASSALI	Prof. U. SETIF 1	Co-Encadreur
Dr. Ibn Khaldoun LEFKAEIR	Prof. U. LAGHOUAT	Examineur
Dr. Nadir BOUARISSA	Prof. U. M'SILA	Examineur
Dr. Nadjib BADJI	MCA. U. M'SILA	Examineur



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mon très cher mari Moussa

À ma très chère mère

« L'asile le plus sûr est le cœur d'une mère »

À mon très cher père

À Monsieur : Bouamama Khallil

À mes très chers enfants (Meriem, Mohammed-Malik, Lina et Ayoub)

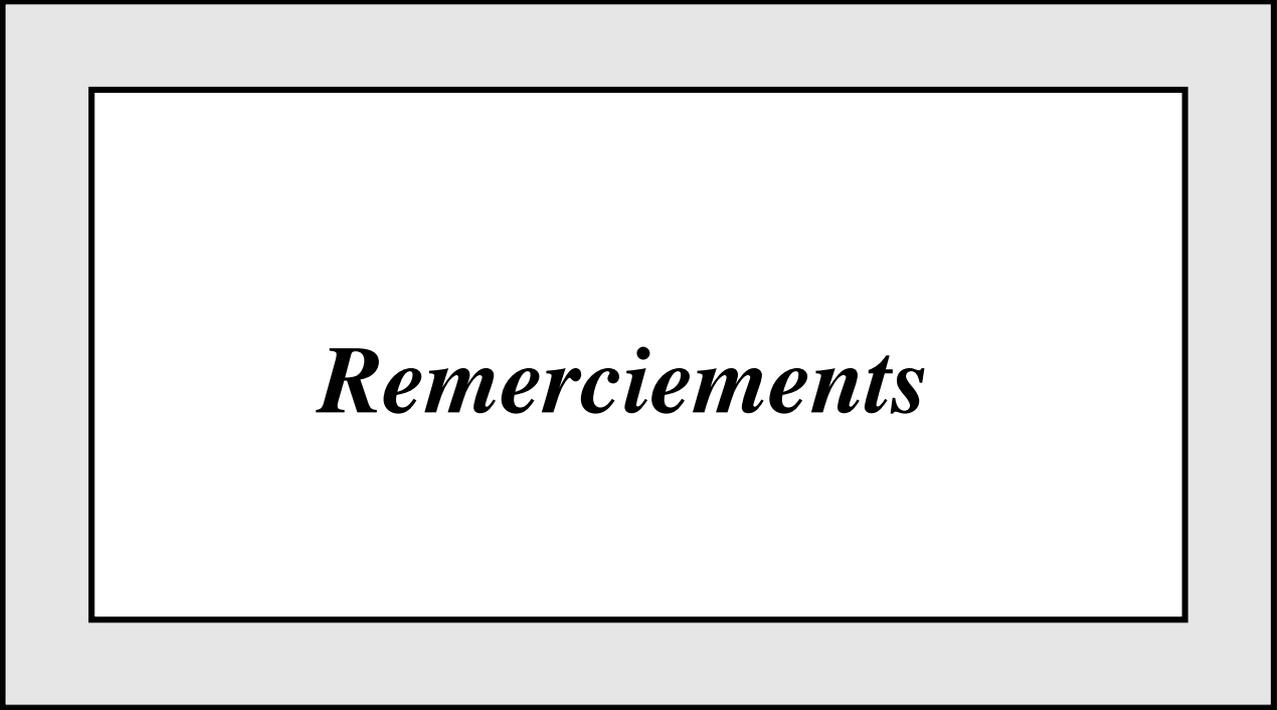
À mes très chères sœurs (Houria, leila)

À mes nièces (Asmaa-Sarah et Nour El-Imène)

À mes neveux (Amine et Wassim)

À toute ma belle-famille et à tous mes amis.

SEBIHI Nassima



Remerciements

REMERCIEMENTS :

*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'optoélectronique et composants (LOC) à l'université de Ferhat Abbes à Sétif 1. Tout d'abord, j'aimerais remercier celui qui a accepté de me donner une chance en me permettant de joindre son équipe et de m'avoir proposé ce thème plus qu'intéressant. Cet homme, généreux de sa personne, a toujours su bien me guider au cours de mon travail, et ce, en partageant son précieux savoir et son enthousiasme débordant pour la physique. Cette personne, qui a toute ma gratitude, n'est pas seulement mon directeur de thèse, mais est aussi un exemple sur les plans professionnel et personnel. Encore une fois, je remercie de tout cœur Monsieur **Khellil Bouamama** Professeur à l'université de Ferhat Abbes à Sétif 1, pour sa patience durant toutes les années de préparation de la thèse.*

*J'exprime également toute ma reconnaissance et mes grands remerciements au Co-Promoteur : Monsieur **Kamel Kassali** Professeur à l'université de Ferhat Abbes à Sétif 1, pour ces conseils et son aide qui a souvent été précieuse pour finaliser cette thèse.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **Djamel Maouche** Professeur à l'université de Ferhat Abbes à Sétif 1, de me faire l'honneur de présider le jury.*

*Je remercie également Monsieur **Ibn Khaldoun Lefkaeir** Professeurs à l'université de Laghouat et Monsieur **Nadir Bouarissa** Professeur à l'université de M'sila ainsi que Monsieur **Nadjib Badji** Maître de conférence classe A à l'université de M'sila d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.*

Je remercie Monsieur le Professeur : Z. Ouennoughi directeur du laboratoire d'optoélectronique et composants (LOC) à l'université de Ferhat Abbes à Sétif 1 qui m'a facilité le travail au sein du bloc de recherche au niveau de l'université de Sétif 1.

Je tiens à remercier Monsieur Philippe Djemia Professeur à l'université de Paris 13, France, pour son aide en matière du matériel de calcul.

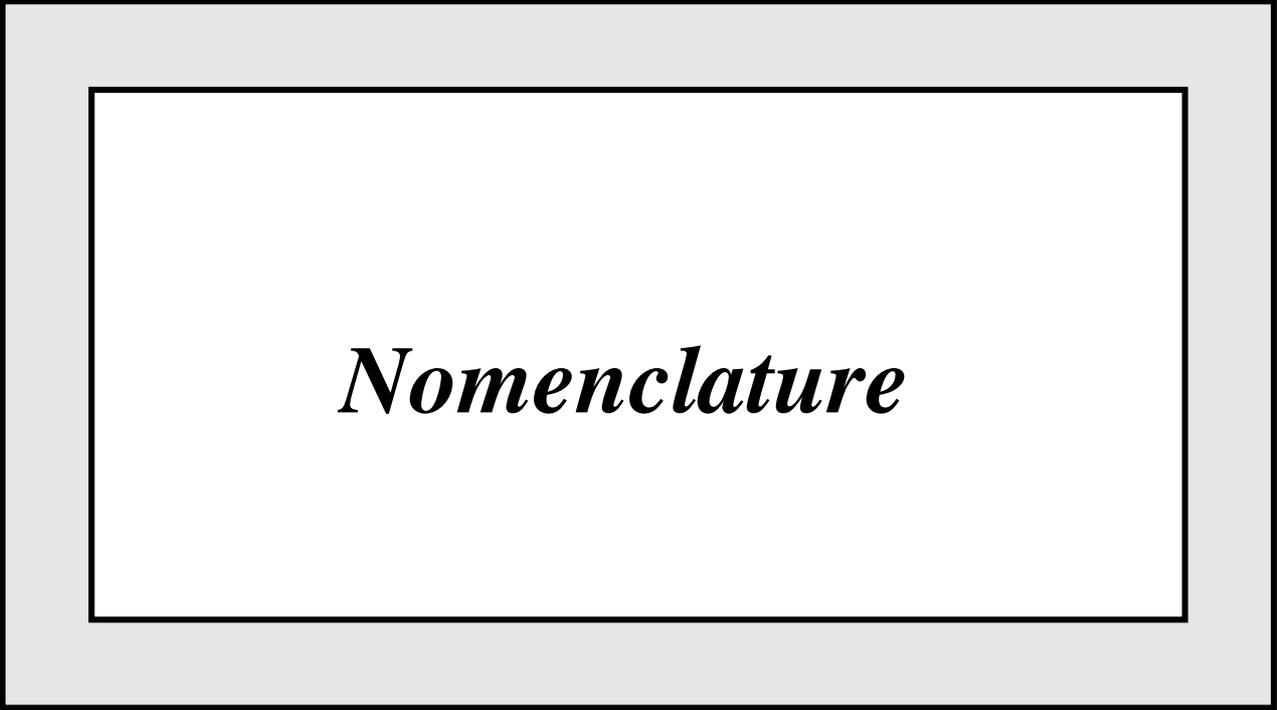
Un grand remerciement s'adresse à ma très chère mère qui a fait beaucoup de sacrifices pour m'aider à terminer ce travail et à mon cher papa qui m'a encouragé et soutenu ne m'a jamais fait défaut durant toutes ces années d'études. Je n'oublie pas mon cher marré pour sa patience et sa compréhension qui m'ont donné plus de force pour finaliser ma thèse.

Un grand remerciement s'adresse à tous mes enfants : Meriem, Mohamed-Malik, Lina et Ayoub, je suis très reconnaissante.

Un remerciement spécial s'adresse à Monsieur A. Benamrani, et Madame N. Labгаа pour leurs fructueuses discussions que nous avons eues sur quelques parties de mon travail et leurs remarques intéressantes. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je témoigne toute ma reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui m'ont donné le soutien moral et la volonté pour que ma thèse soit achevée.

Enfin, mes grandes remerciements à ma famille et à ma belle-famille pour tous les encouragements et soutiens. Sans oublier mes amies Nassima, Sabrina, Mounira, Faiza, et Warda.



Nomenclature

Liste des abréviations :

Les abréviations les plus couramment utilisées sont :

A_i	Facteur d'anisotropie de Zener (Zener anisotropy factor)
APW	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave)
A^U	Indice Anisotropie Universel
A_B	Pourcentage d'anisotropie en compressibilité
A_G	Pourcentage d'anisotropie en cisaillement
B	Module de compressibilité (Bulk modulus)
BCC	cubique à bases centrées (Bases centred cubic)
C_{ij}	Les constantes élastiques (Elastics constants)
DOS	Densité d'états (Density of states)
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)
E	Module de Young (Young Modulus)
E_{cut}	Energie critique (Cut Of Energy)
E_f	Energie de Fermi (Fermi energy)
E_g	Bande interdite (Energy band gap)
E_{XC}	Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)
FCA	Approximation du cœur gelé (Frozen Core Approximation)
FCC	Cubique à faces centrées (Faces centred cubic)
G	Module de cisaillement (Shear modulus)
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)
LDA	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)
MCE	Effet Magnétocalorique (Magnetocaloric effect)
MR	Magnétorésistance (Magnetoresistance)
NLCC	Correction de cœur non linéaire (Non Linear Core Correction)
PDOS	Densité d'états partielle (Partial density of states)
PP	Pseudopotentiel (Pseudo-potential)
PW	Onde plane (Plane Wave)
PWP	Plane Wave Pseudopotential
S_{ij}	la matrice compliance élastique

US-PP	Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential)
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
V_{eff}	Potentiel effectif (Effectif potential)
V_{ext}	potentiel extérieur (External potential)
VRH	Voigt-Reus-Hill
ZB	Zone de Brillouin (Brillouin Zone)
σ	Coefficient de Poisson (Poisson coefficient)



Liste des figures

Liste des figures :

Figure II.1	Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham par la diagonalisation de la matrice Hamiltonien.....	25
Figure II.2	Illustration schématisé le potentiel de tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes.....	28
Figure II.3	Organigramme de la construction du pseudo-potential par la première méthode.....	36
Figure II.4	Organigramme de la construction du pseudo potential par la deuxième méthode.....	37
Figure III.1	Axe de coordonnées : (a) état initiale, (b) état déformé.....	50
Figure III.2	Les composantes du tenseur des contraintes.....	53
Figure III.3	Type de comportement d'un matériau sous l'effet de déformation.....	54
Figure IV.1	La structure cristalline de YIrGe de type TiNiSi (groupe d'espace Pnma Z=4 N°62).....	66
Figure IV.2	Les paramètres de maille (cercles <i>a</i> , carré <i>b</i> et triangle <i>c</i>) de la phase orthorhombique des composés : a) ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) et de b) YTX (T = Ni et Ir ; X = Si, Ge, Sn et Pb). Le volume de la maille dans la phase orthorhombique des composés c) ScTSi et de d) YTX. Les symboles remplis sont obtenus par les calculés et symboles vident sont ceux des expériences.....	68
Figure IV.3	Energie de formation des composés dans la phase orthorhombique de a) ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) et de b) YTX (T = Ni et Ir ; X = Si, Ge, Sn et Pb).....	70
Figure IV.4	Le module de cisaillement <i>G</i> de ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt ; symbole carré) et de YTX (T = Ni et Ir ; X = Si, Ge, Sn et Pb ; symbole circulaire) en fonction du module de Young <i>E</i> . La droite $G=3/8 E$ est observée expérimentalement pour les métaux polycristallins.....	73
Figure IV.5	a) La densité d'état électronique (PDOS partielle) de ScIrSi avec aucun gap et b) de ScCuSi avec gap les électrons-d du métal de transition et E_F c) d'YNiGe et d) d'YNiPb...	75
Figure IV.6	La structure hexagonale d'YMgGa de type ZrNiAl, groupe d'espace $P\bar{6}2m$, N° 189.....	77

Figure IV.7	Le volume de la maille en fonction du nombre atomique Z . Calculé (■) et expérimental (●).....	78
Figure IV.8	Les constantes élastiques des Gallides ternaires $REMgGa$	80
Figure IV.9	Les valeurs de $[C13-C44]$ (triangles), $[C12-C66]$ (cercles) et G/B (carrés) tracées pour étudier la fragilité et la ductilité des composés $REMgGa$	81
Figure IV.10	Le module de cisaillement G de l'intermétallique $REMgGa$ ($RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu$) en fonction du module de Young E . La ligne $G/E \sim 0.48$ est le fit.....	82
Figure IV.11	La température de Debye des Gallides ternaires $REMgGa$	83
Figure IV.12	La structure hexagonale $NdAuGe$ de type $LiGaGe$ de groupe d'espace $P6_3mc$, N°186.....	85
Figure IV.13	Les paramètres de réseau a (carrés) et c (cercles) et le volume de la maille (triangles) en fonction du nombre atomique Z . Calculé (symbole pleins et expérimental [32] (symbole vides).....	87
Figure IV.14	Les constantes élastiques des intermétalliques $REAuGe$	89
Figure IV.15	Le module de cisaillement G des intermétalliques $REAuGe$ ($RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) en fonction du module d Young E . La ligne $G/E=0.45$ est le fit.....	91
Figure IV.16	La capacité calorifique calculées de $NdAuGe$ (—) et de $LaAuGe$ (-----) et expérimentales de $NdAuGe$ (○) et de $LaAuGe$ (●). La droite $3NR=74.826 J/mol.K$ est la loi de Dulong et Petit.....	93



Liste des tableaux

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau IV.1	Les paramètres de maille (a , b et c) et les volumes des mailles (V) des composés ScTSi et YTX. Entre parenthèse est l'incertitude relative (%).	67
Tableau IV.2	Les positions atomiques (coordonnées x et z des atomes Sc, T, Si, Y et X).	69
Tableau IV.3	Les constantes élastiques des composés ScTSi et des composés YTX.	71
Tableau IV.4	Module de compressibilité(B), Module de cisaillement (G), Module de Young (E) en GPa, Rapport de Poisson (σ), Rapport de Pugh (G/B) et la Pression de Cauchy en GPa.	72
Tableau IV.5	Le Facteur de Zener $A_i=1$ ($i = 1$ à 3), l'indice d'anisotropie universel (A^U) et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) des alliages ScTSi et YTX.	74
Tableau IV.6	Les paramètres du réseau en nm, les positions atomiques cartésiennes et les constantes élastiques en GPa pour le composé REMgGa.	79
Tableau IV.7	Les modules de compression, de cisaillement et de Young en GPa, le rapport de Poisson, le rapport G/B et le facteur de Zener des ternaires REMgGa.	81
Tableau IV.8	La densité de masse en g/cm^3 , les vitesses acoustiques : longitudinale (v_l), transversale (v_t) et moyenne (v_m) en m/s et la température de Debye en K des composés REMgGa..	83
Tableau IV.9	Les paramètres du réseau en nm et les constantes élastiques en GPa pour les composés REAuGe. Z est le nombre atomique de RE.	86
Tableau IV.10	Les positions atomiques cartésiennes des composés REAuGe.	88

-
- Tableau IV.11** Les modules de compression, de cisaillement et de Young en GPa, le rapport de Poisson, le rapport G/B et les pressions de Cauchy $[C13-C44]$ et $[C12-C66]$ (en GPa) des intermétalliques $REMgGa$. Z est le nombre atomique de RE 90
- Tableau IV.12** Le facteur d'anisotropie Zener (A), l'indice anisotropique universel (A^U) et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G)..... 92



Table des matières

Table des matières :

Introduction générale

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Rappels des éléments théoriques

II.1- Introduction.....	4
II.2- Approches Ab-initio.....	4
II.2.1- L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin.....	5
II.2.2- L'approximation de Born-Oppenheimer.....	6
II.2.3- L'approximation de Hartree.....	7
II.2.4- L'approximation de Hartree-Fock.....	10
II.3- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	13
II.3.1- Principe de la théorie	13
II.3.2- La DFT comme une théorie à plusieurs corps : Le théorème de Hohenberg-Kohn.....	14
II.3.2.1- Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn.....	15
II.3.2.2- Deuxième postulat du théorème de Hohenberg-Kohn.....	17
II.3.3- La DFT comme théorie à un seul corps : Les équations de Kohn-Sham.....	18
II.3.4- La fonctionnelle de l'échange-corrélation.....	21
II.3.4.1- Approximation de la Densité Locale (LDA).....	22
II.3.4.2- Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	23
II.3.5- Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien	24
II.3.6- Succès et limite de la DFT.....	26
II.4- Méthodes des pseudo-potentiels	
II.4.1- Introduction.....	26

II.4.1.1- Qu'est-ce qu'un pseudo-potentiels ?.....	27
II.4.1.2- Approche des pseudo-potentiels.....	29
II.4.1.3- Pseudo-potentiels à norme conservée.....	29
II.4.1.3.1- Pseudo-potential de Troullier-Martin.....	30
II.4.1.3.2-Pseudo-potential d'Hartwigzen Geodecker Hutter.....	32
II.4.1.4- Correction de cœur non linéaire (CCNL).....	33
II.4.1.5- Transférabilité des pseudo-potentiels.....	35
II.4.1.6- Génération des pseudo-potentiels.....	35
II.4.2- Description du cristal.....	38
II.4.2.1- Théorème de Bloch.....	39
II.4.2.2- Intégration sur la zone de Brillouin par la méthode des points spéciaux.....	41
II.5- Références du chapitre II.....	46

Propriétés physiques

III- Introduction.....	47
III.1- Les propriétés électroniques.....	47
III.1.1- Introduction.....	47
III.1.2- Structure de bandes d'énergie.....	47
III.1.3- Densité des états électroniques DOS et PDOS.....	49
III.2- Les propriétés élastiques.....	50
III.2.1- Le tenseur de déformation.....	50
III.2.2- Le tenseur des contraintes.....	52
III.2.3- La loi de Hooke.....	54
III.3- Les propriétés mécaniques.....	57
III.3.1- Stabilité mécanique.....	57

III.3.2- Méthode de Voigt-Reus-Hill pour la structure poly-cristalline.....	57
III.3.3- Le comportement ductile/fragile des matériaux.....	59
III.3.4- L'anisotropie des matériaux.....	60
III.3.5- La température de Debye.....	60
III.4- Les propriétés thermodynamiques.....	61
III.5- Références du chapitre III.....	63

Résultats et Discussions

IV.1- Introduction.....	64
IV.2- Méthode de calcul.....	65
IV.3- Propriétés structurales et élastiques des Silicides ternaires ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) et des composés intermétalliques équiatomiques YTX (T = Ni, Ir et X = Si, Ge, Sn, Pd)	
IV.3.1- Propriétés structurales.....	65
IV.3.2- Propriétés élastiques.....	70
IV.3.3- conclusion.....	76
IV.4- Propriétés structurales et élastiques des Gallides ternaires REMgGa (RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu)	
IV.4.1- Propriétés structurales.....	77
IV.4.2- Propriétés élastiques.....	79
IV.4.3- conclusion.....	84
IV.5- Propriétés structurales et élastiques des composés ternaires REAuGe (RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu)	
IV.5.1- Propriétés structurales.....	85
IV.5.2- Propriétés élastiques.....	89

IV.5.3- Propriétés thermodynamiques.....	92
IV.5.4- conclusion.....	93
IV.6- Références du chapitre IV.....	95

Conclusion générale

Conclusion générale.....	97
--------------------------	----

CHAPITRE I :

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale :

La physique des solides occupe un champ très vaste, aux frontières imprécises, qui a surtout été défriché au XX^{lème} siècle, en utilisant la mécanique quantique et la mécanique statistique quantique, disciplines récentes. Le rôle de la physique des solides est d'interpréter et éventuellement de prévoir, à l'aide de théories microscopiques, les propriétés structurales des solides (arrangement spatial ordonné ou désordonné des atomes), ainsi que les propriétés élastiques, thermodynamiques, mécaniques, diélectriques, optiques... Depuis, des techniques expérimentales de plus en plus sophistiquées et des différentes méthodes théoriques ont permis d'étudier et de classer les matériaux.

Dans ce travail de thèse, nous allons étudier les propriétés structurales et le comportement mécanique des intermétalliques ternaires *RETX* qui sont composés d'un élément terre rare (*RE*), un métal de transition (T) du groupe *VIII* et un élément (X) du groupe principal du bloc p (exemple Si). Dans les terre rares, le magnétisme provient des électrons des couches *4f* partiellement remplis. Ces électrons sont bien localisés, leur moment magnétique est grand. Ils sont aussi caractérisés par une faible température de Curie. Par contre, les métaux de transition possèdent des moments magnétiques faibles et des températures de Curie élevées. Une combinaison de terre rares et métaux de transition donne souvent naissance à des propriétés magnétiques très intéressantes. Ceci est vrai même si le métal de transition est faiblement magnétique ou non-magnétique. Il y a un grand nombre de familles constituées de composés intermétalliques à base de terre rares. Parmi les composés intermétalliques *RE-T*, la famille *RETX* consistent de plusieurs composés avec des propriétés fondamentales intéressantes et un potentiel d'application. Les composés dans les séries *RETX* avec différents éléments *RE*, T et X se cristallisent dans différentes structures cristallines. En raison de différentes structures cristallines, ces composés montrent des propriétés magnétiques et électriques polyvalentes tel que l'effet Kondo, structure magnétique complexe, supraconducteur non-conventionnel, comportement de fermion lourd, non liquide de Fermi, méta-magnétisme, verre de spin, effet de mémoire, magnétorésistance (MR) et effet magnétocalorique (MCE).

Ainsi, la majeure partie des efforts expérimentaux ont été concentrés sur les caractérisations de leurs propriétés structurales et magnétiques. Dans le domaine de recherche des matériaux magnétiques, les composés *RETX* ont toujours éveillé d'un intérêt spécial mais aucune étude ne traite les propriétés élastiques alors que les composants magnéto-mécaniques

devraient être d'une grande importance. Il est aussi important de connaître les propriétés élastiques dans le but d'évaluer la dureté des matériaux qui sont utilisés pour la fabrication de n'importe quels composants. Comme un travail complémentaire aux études expérimentales, nous voulons étudier théoriquement les propriétés structurales et le comportement mécanique des intermétalliques *RETX*.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours de ces dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes de calcul du premier principe, dite les méthodes Ab-initio, qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. La majorité de notre travail est numérique et utilise les méthodes de calcul du premier principe implémentées dans le programme VASP (VASP ; Vienna Ab-initio Simulation Package). Le deuxième programme utilisé est GIBBS2 qui est un programme pour le calcul de la dépendance des propriétés thermodynamiques de la pression et de la température (dans les phases solides) par des données ab-initio, dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique. L'un des principaux objectifs de ce dernier programme est de donner à l'utilisateur un moyen pour inclure autant d'information sur le système que possible afin d'améliorer la qualité des propriétés calculées.

Le manuscrit est rédigé comme suit :

Nous commençons la thèse par un Premier chapitre qui présente une Introduction générale.

Dans le Deuxième chapitre, on présente les outils théoriques utilisés pour effectuer cette étude. Nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree, de Hartree-Fock, et par la suite nous présentons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (DFT ; Density Functional Theory). Pour le traitement de l'interaction électron-électron, nous avons utilisé l'Approximation de la Densité Local LDA (LDA ; Local Density Approximation) et l'Approximation du Gradient Généralisé GGA (GGA ; Generalized Gradient Approximation) et pour le traitement de l'interaction électron de cœur- électron de valence nous avons utilisé la théorie des Pseudo- Potentiels (PP).

Dans le Troisième chapitre, on présente les différentes propriétés étudiées comme les propriétés structurales, élastiques et mécaniques. On rappelle brièvement de la théorie de l'élasticité anisotrope : les tenseurs de déformation et de contrainte et la loi de Hooke et on explique techniquement comment nous pouvons calculer les constantes élastiques. Nous allons montrer comment les constantes élastiques peuvent être utilisées pour estimer la stabilité mécanique d'une structure cristalline, et pour calculer le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le rapport de Poisson (σ), le rapport de Pugh (G/B) et aussi pour étudier le comportement ductile/fragile d'un matériau poly-cristallin.

Dans le Quatrième chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs Ab-initio des propriétés structurales, élastiques, diélectriques, et thermodynamiques des composés étudiés par les codes VASP et GIBBS2. Une partie des résultats obtenus sont confrontés et comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques des autres chercheurs alors qu'une partie fait l'objet de prédictions des propriétés physiques des matériaux partiellement étudiées.

Nous terminons cette thèse par le Cinquième chapitre, qui présente une Conclusion générale.

CHAPITRE II :

***RAPPELS DES ÉLÉMENTS
THÉORIQUES***

II.1- Introduction :

Nous commençons ce chapitre par un rappel sur l'équation de Schrödinger qui est le point de départ de tous les développements des méthodes de calculs Ab-initio et décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et la théorie de Hartree-Fock. Par la suite nous présentons les fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT; Density Functional Theory). Pour le traitement de l'interaction électron-électron, nous avons utilisé l'Approximation de la Densité Local (LDA; Local Density Approximation) et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA; Generalized Gradient Approximation) et pour le traitement de l'interaction électron de cœur- électron de valence nous avons utilisé la théorie des Pseudo-Potentiels (PP).

II.2- Approches Ab-initio :

La première exploitation des calculs Ab-initio, est faite en 1985, par R. Car et M. Parrinello [1]. Depuis cette date, cette méthode a porté de très beaux fruits et essaimé dans de nombreuses directions de la recherche surtout avec la disponibilité d'ordinateurs de plus en plus puissants grâce aux avancées technologiques dans le domaine de la micro-informatique.

La simulation sur un ordinateur offre une manière qualitative d'étudier les propriétés de la matière et donne au simulateur une possibilité d'établir le modèle d'un vrai système et explore son comportement. Les approches Ab-initio constituant le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les codes de calcul dans tous les domaines et spécialement l'état de la matière; solide, liquide ou gaz ont été mis en service ces trois dernières décennies. Devenus de plus en plus sophistiqués pour décrire plus précisément l'interaction des phases.

Les calculs Ab-initio ou du premier principe, cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser des variables ajustables [2]. Le point de départ de tous les développements est l'équation de Schrödinger.

II.2.1- L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger suivante [3] :

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

Où : \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et énergie potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E Est l'énergie totale du cristal, et $\Psi(r_i, R_\alpha)$ est la fonction d'onde du système. Elle est donnée par :

$$\Psi(r_i, R_\alpha) = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.2})$$

Elle contient toute l'information du système, elle est fonction des coordonnées des noyaux R_α ($\alpha=1\dots N_\alpha$), N_α est le nombre d'atomes dans le système et des coordonnées d'électrons r_i ($i=1\dots N_e$), N_e est le nombre d'électrons.

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II.3})$$

Où : m est la masse de l'électron.

2) L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_z = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} T_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M} \right) \quad (\text{II.4})$$

Où : M est la masse du noyau.

3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.5})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (\text{II.6})$$

Avec : ($Z_\alpha e$) et ($Z_\beta e$) sont la charge des noyaux α et β respectivement.

5) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{eZ} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{II.7})$$

L'équation de Schrödinger s'écrira sous la forme :

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{eZ})\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.8})$$

Cette équation contient [$3(Z+1)N_\alpha$] variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu que si on fait un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de **Born-Oppenheimer** ou l'**approximation adiabatique**.

II.2.2- L'approximation de Born-Oppenheimer :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifié par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement

ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de ce que $T_Z = 0$ et $U_Z = 0$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau Hamiltonien, c'est l'Hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + U_e + U_{eZ} \quad (\text{II.9})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

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

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{II.11})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , le R_α^0 apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre. E_e Représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

II.2.3- L'approximation de Hartree :

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer montrent que la fonction d'onde des électrons satisfait à l'équation (II.11). Cette dernière équation ne peut-elle non plus, être résolue, à moins de la réduire à l'équation concernant une seule particule; il

faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir compte des interactions entre les électrons toute en substituant un système d'électrons indépendants à un système d'électrons en interaction.

Supposons que nous pouvons trouver un champ qui crée à l'emplacement de l'électron i un champ identique à celui produit par tous les autres électrons et désignons par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ. Il est évident que cette énergie Ω_i ne dépend que des coordonnées r_i de l'électron i considéré, $\Omega_i = \Omega_i(r_i)$.

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie Ω_i .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i)$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(r_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais indirectement de son propre mouvement. On peut déduire que le champ $\Omega_i(r_i)$ non seulement détermine le mouvement de l'électron (i), mais il en est à son tour une fonction.

Admettant que la valeur de ce champ soit déjà déterminée, nous pourrions alors mettre l'Hamiltonien H_e sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H}_e &= \left[\sum_i \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i\alpha} U_{i\alpha} \right] = \\ & \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \Omega_i(r_i) + \sum_{i=1}^{N_e} \left(\sum_{\alpha} U_{i\alpha} \right) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

Où : \hat{H}_i est l'Hamiltonien correspondant à l'électron i :

$$\hat{H}_i = \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{II.13})$$

Puisque l'Hamiltonien maintenant ne comprend plus de terme représentant l'énergie d'interaction entre électrons, la fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(r_i) \quad (\text{II.14})$$

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.15})$$

Ceci montre que la mise en œuvre du champ self consistant permet de réduire le problème de plusieurs électrons à celui d'un seul électron.

En écrivant l'équation de Schrödinger de la partie électronique de l'Hamiltonien du cristal sous les deux formes équivalentes, l'équation (II.12), compte tenu du fait que $\Omega_i(r_i)$ ne doit être fonction que des coordonnées de l'électron i , en multipliant par Ψ_e^* et en intégrant par rapport aux coordonnées de tous les électrons, on obtient :

$$\sum_i \int \Psi_e^* \Omega_i(r_i) \Psi_e d\tau_e = \sum_i \int \Psi_e^* \frac{1}{2} \sum_{j(j \neq i)} U_{ij} \Psi_e d\tau_e \quad (\text{II.16})$$

Avec :

$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i(r_i) \text{ et } d\tau_e = d\tau_i d\tau_j$$

Nous trouvons :

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \int \frac{|\Psi_j(r_j)|^2 e^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j \quad (\text{II.17})$$

Le sens physique de cette équation est le suivant : $e|\Psi_j(r_j)|^2$ représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j en un point de coordonnée r_j .

Le produit $|\Psi_j(r_j)|^2 e^2 d\tau_j$ est l'élément de la charge électronique qui détermine le potentiel au point r_i , en intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron j .

L'équation définissant les fonctions $\Psi_i(r_i)$ devient :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i(r_i) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\Psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] \Psi_i(r_i) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i)$$

(II.18)

Cette équation, dite de Hartree est une équation intégra-différentielle dont la solution ne peut être trouvée que par des approximations successives.

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock.

II.2.4- L'approximation de Hartree-Fock :

Une combinaison convenable des fonctions d'onde des électrons prise à part est décrite par un déterminant de Slater [3] :

$$\Psi_e(x_1, x_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(x_1) & \Phi_2(x_1) & \cdot & \Phi_{N_e}(x_1) \\ \Phi_1(x_2) & \Phi_2(x_2) & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Phi_1(x_{N_e}) & \cdot & \cdot & \Phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.19})$$

Où :

N_e : est le nombre d'électrons.

Et $\Phi_i(x_i)$: est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons, nommée la spin-orbitale. Dans cette notation la $i^{\text{ème}}$ colonne du déterminant représente le $i^{\text{ème}}$ électron décrit par différentes spin-orbitales et la $j^{\text{ème}}$ ligne représente la même spin-orbitale décrivant les différents électrons.

En utilisant le déterminant de Slater pour exprimer Ψ_e , nous trouvons l'expression de l'énergie :

$$E = \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, \dots, R_i, \dots) \right] \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, x_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, x_2, \dots) dx_e \quad (\text{II.20})$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant à l'équation de Hartree, et le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi_e^*(x_1, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_e(x_1, \dots) dx_e = \frac{1}{2N_e!} \sum_{ij} \sum_{k\ell} (-1)^{k+\ell} \int \Phi_k^*(x_i) \Phi_\ell^*(x_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi_k(x_j) \Phi_\ell(x_i) dx_i dx_j \quad (\text{II.21})$$

Lorsque ($k=\ell$) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque ($k \neq \ell$) nous obtenons l'énergie d'échange E_X .

$$E_H = \frac{1}{2N_e!} \sum_{k,\ell} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_\ell^*(x_j) e^2 \Phi_k(x_i) \Phi_\ell(x_j)}{|r_i - r_j|} dx_i dx_j \quad (\text{II.22})$$

$$E_X = \frac{1}{2N_e!} \sum_{k,\ell} \int \frac{\Phi_k^*(x_i) \Phi_\ell^*(x_j) e^2 \Phi_k(x_j) \Phi_\ell(x_i)}{|r_i - r_j|} dx_i dx_j \quad (\text{II.23})$$

On voit donc que l'Hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré d'un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps,

dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono électronique de façon auto cohérente à partir d'un ensemble d'états initiaux. Pour cela on procède de la façon suivante :

1. On suppose une distribution spatiale des noyaux, ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.
2. On résout de façon cohérente les équations mono-électroniques (II.10).
 - Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales, généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base, on calcule les potentiels d'interactions $V_H(r)$ et $V_{XC}(r)$ que l'on introduit dans les équations mono-électroniques.
 - La résolution des équations mono-électroniques est alors possible et fournit un deuxième jeu de fonctions mono-électroniques à partir desquelles on réévalue les termes $V_H(r)$ et $V_{XC}(r)$.
 - On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono-électroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).
3. On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'essai (II.19) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

II.3- Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (DFT ; Density Functional Theory):

Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques, c'est-à-dire avec $\hbar = m_e = e = 1$, m_e étant la masse de l'électron et e est la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à (-1)).

Dans toutes les méthodes Ab-initio décrivant un système à N_e électrons, on recherche une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient toutes les informations accessibles du système. Toutefois ces calculs sont très coûteux en temps et en mémoire, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands. Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins coûteuses même en risque de perdre une partie de l'information.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a pour objet de décrire un système en considérant la densité $n(\vec{r})$ comme une variable de base.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas [4, 5] et Fermi [6, 7]. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle amélioré par Dirac [8] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte la stabilité des molécules vis-à-vis des dissociations. Un peu plus tard, Slater [9] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel local.

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohen en 1964 [10] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

Dans cette partie, nous présentons brièvement les principes de la DFT et son application en physique moléculaire. Puis nous discuterons différentes fonctionnelles couramment utilisées et leurs propriétés. Enfin, nous rappellerons brièvement les succès et les limites de la DFT.

II.3.1- Principe de la théorie fonctionnelle de la densité DFT:

Lors des paragraphes précédents, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume

peut être estimée et correspond à la densité électronique $n(\vec{r})$. Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent [11].

La densité électronique $n(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N_e (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace.

$$\left\{ \begin{array}{l} n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int n(\vec{r}) dr = N_e \end{array} \right. \quad (\text{II.24})$$

Où : $n(\vec{r})$ représente donc, par définition, la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par \vec{r} . Ainsi la densité électronique, à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X).

Finalement on peut remarquer que $n(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que la fonction d'onde ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires pour la description de la liaison chimique. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn [10] que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats.

II.3.2- La DFT comme une théorie de plusieurs corps : Le théorème de Hohenberg-Kohn :

La DFT a pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur un théorème fondamental qui se divise en deux parties, démontré par Hohenberg-Kohn.

II.3.2.1- Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn (La densité comme une variable de base) :

La première partie du théorème de Hohenberg-Kohn déclare que [10] :

« *Chaque quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la densité électronique de l'état fondamentale, seule* ».

Le premier postulat de théorème de Hohenberg-Kohn consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $n(\vec{r})$ sans aucun recours à la fonction d'onde [10].

Ceci montre que toute observable d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle de la densité électronique constitue la base théorique de la DFT.

Démonstration :

Considérons un système de N électrons non-relativistes dans un potentiel extérieur V . Dans l'approximation de Born Oppenheimer, l'Hamiltonien du système est donné par :

$$H = T + V + V_{ee} \quad (\text{II.25})$$

Où : T et V_{ee} sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'énergie d'interaction électron-électron respectivement.

Cette première partie du théorème montre qu'il y'a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale $n(r)$ et le potentiel extérieur V (l'interaction ions-électrons dans ce cas).

La preuve est faite en deux étapes :

- a) Si V et V' sont deux potentiels différents par plus d'une constante C , ils ne conduisent pas à la même fonction d'onde de l'état fondamental $\Psi_0(r_1, r_2, \dots)$.
- b) Si les états fondamentaux Ψ et Ψ' des deux Hamiltoniens H et H' sont différents, ils ne peuvent pas donner la même densité électronique $n(r)$.

Il s'ensuit de (a) pour l'état fondamental Ψ associé au potentiel V et pour l'état fondamentale Ψ' associé au potentiel V' :

$$\begin{aligned} (T + V_{ee} + V) |\Psi\rangle &= E|\Psi\rangle \\ (T + V_{ee} + V') |\Psi'\rangle &= E'|\Psi'\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

En supposant que $\Psi = \Psi'$, on trouve :

$$(V - V') |\Psi\rangle = (E - E')|\Psi\rangle \quad (\text{II.27})$$

Ce qui donne immédiatement $V = V' + C$, et cela est en contradiction avec la supposition donnée en (a).

En utilisant maintenant le principe variationnel dans le cas de (b) on peut démontrer que si $\Psi \neq \Psi'$ cela implique que $n(r) \neq n'(r)$.

Si Ψ est la fonction d'onde de l'état fondamental associée avec l'Hamiltonien \hat{H} alors :

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H + V - V' | \Psi' \rangle \\ &= E' + \int n'(r)[v(r) - v'(r)]dr \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

Si maintenant Ψ' est la fonction d'onde de l'état fondamental associé à l'Hamiltonien \hat{H}' alors :

$$\begin{aligned} E' &= \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H + V' - V | \Psi \rangle \\ &= E + \int n(r)[v'(r) - v(r)]dr \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

L'addition de (II.28) et (II.29) en supposant que $n(r) = n'(r)$ conduit à la contradiction :

$$E + E' < E + E' \quad (\text{II.30})$$

D'où on conclut que $n(r) \neq n'(r)$, ce qui implique qu'il y a une correspondance biunivoque entre la densité fondamentale, la fonction d'onde et le potentiel. Par conséquent chaque observable du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique donnée par :

$$\langle \Psi[n] | O | \Psi[n] \rangle = O[n] \quad (\text{II.31})$$

II.3.2.2- Deuxième postulat du théorème de Hohenberg-Kohn (Le principe variationnel) :

Dans la première partie du théorème de Hohenberg-Kohn, on a montré que Ψ est une fonctionnelle de la densité, et par suite \hat{T} et \hat{V} le sont aussi, alors Hohenberg et Kohn ont défini la fonctionnelle :

$$F[n(r)] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (\text{II.32})$$

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (\text{II.33})$$

Qui est une fonctionnelle universelle, vraie pour n'importe quel nombre de particules et n'importe quel potentiel extérieur $V_{ext}(r)$.

A l'aide de cette fonctionnelle, ils définissent pour un potentiel donné, la fonctionnelle d'énergie :

$$E[n(r)] = \int V_{ext}(r) n(r) dr + F[n(r)] \quad (\text{II.34})$$

On va voir maintenant à travers le principe variationnel que le minimum de $E[n(r)]$ est obtenu pour la valeur fondamentale exacte de la densité $n(r)$.

Soit $\Psi(r)$ la fonction d'onde de l'état fondamental, par le principe variationnel de Reileigh-Ritz, on a :

$$E[n(r)] = \langle \Psi(r) | H | \Psi(r) \rangle < \langle \Psi'(r) | H | \Psi'(r) \rangle = E[n'(r)] \quad (\text{II.35})$$

Donc le minimum de l'énergie est établi par rapport à toutes les densités $n'(r)$ associées avec d'autres potentiels extérieurs $V'(r)$, d'où la deuxième partie du théorème :

« Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[n(r)]$ peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un $V_{ext}(r)$ donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $n(r)$, et la densité $n(r)$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte ».

II.3.3- La DFT comme une théorie à un seul corps (Les équations de Kohn-Sham) :

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité [5, 6]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, il ne leur permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'année d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [12, 13] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation. L'idée de Kohn-Sham est d'introduire un système de particules sans interaction et dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $n(r)$ que celle de l'état fondamental réel.

La démarche de Kohn-Sham comporte deux étapes:

- Les orbitales sont réintroduites, afin de traiter le terme d'énergie cinétique de manière exacte.
- Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction de même densité $n(r)$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des corrections aux autres termes.

C'est à dire ils ont démontré qu'il est possible d'aborder le problème à N corps en interaction en utilisant une base de N orbitales à une particule se sont les orbitales de Kohn-Sham.

On a vu à partir du théorème de Hohenberg-Kohn que l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ peut s'écrire sous la forme :

$$E = \int V_{ext}(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (\text{II.36})$$

Où : $F[n(r)]$ représente une fonctionnelle universelle qui peut se mettre sous la forme :

$$F[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (\text{II.37})$$

Où : $T[n(r)]$ est la fonctionnelle énergie cinétique, et $V_{ee}[n]$ est la fonctionnelle représentant l'interaction électron-électron donné par :

$$V_{ee}[n] = \iint \frac{n(r)n(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + W_{ee}[n] \quad (\text{II.38})$$

Le terme intégrale représente la répulsion électron-électron classique et $W_{ee}[n]$ est le terme non classique de l'interaction électron-électron.

Si la fonctionnelle universelle $F[n(r)]$ était connue, il serait relativement simple d'utiliser le principe variationnel (la deuxième partie du théorème de Hohenberg-Kohn) pour déterminer l'énergie et la densité d'électrons de l'état fondamental, quel que soit le potentiel externe considéré. Cependant, ce n'est pas le cas car cette fonctionnelle n'est pas connue et toute la complexité du problème à N électrons réside dans sa détermination.

A cette situation, il est utile de noter que les deux parties du théorème suscités s'appliquent bien également à un système d'électrons non-interagissant, c.à.d. sans terme de répulsion électron-électron. Kohn et Sham ont considéré un tel système (de référence) dont l'Hamiltonien est :

$$H_S = T + V \quad (\text{II.39})$$

$$H_S = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r_i) \right] \quad (\text{II.40})$$

La fonction d'onde d'un tel système peut se mettre sous la forme d'un produit de N fonctions individuelles ou encore d'un déterminant de Slater si on veut tenir compte du principe d'exclusion de Pauli. Ces fonctions individuelles permettent de déterminer la densité électronique en tout point de l'espace :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.41})$$

Où $\{\Phi_i(r)\}$ représentent les orbitales mono électroniques. Dans ce cas, l'énergie cinétique peut se mettre sous la forme :

$$T_s[n] = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{1}{2} \int \Phi_j^* \Delta \Phi_j d^3 r_j \right) \quad (\text{II.42})$$

Kohn et Sham ont résolu le problème de façon à faire correspondre $T_s[n]$ à l'énergie cinétique exacte.

Ces auteurs ont défini une fonctionnelle $E_{xc}[n]$, qui correspond à l'échange-corrélation, par :

$$F[n] = T_s[n] + \iint \frac{n(r)n(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[n] \quad (\text{II.43})$$

D'après les équations (II.40), (II.42) et (II.43) on peut écrire :

$$E_{XC}[n] = T[n] - T_S[n] + W_{ee}[n] \quad (\text{II.44})$$

Cela signifie que la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation contient la différence entre $T[n]$ et $T_S[n]$, vraisemblablement assez petite, et la partie non classique de l'interaction électron-électron.

Donc l'énergie totale du système peut se mettre sous la forme suivante :

$$E_{KS}[n(r)] = T_S[n(r)] + \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr'}_{E_H} + \int V_{ext}(r)n(r)dr + E_{XC}[n(r)] \quad (\text{II.45})$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve :

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n(r)} = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.46})$$

Si on compare l'équation (II.46) ci-dessus à l'équation similaire pour un système d'électrons sans interactions, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = V_{eff}(r) + \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.47})$$

On trouve que les deux équations sont identiques à condition que :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.48})$$

Ainsi, la densité d'électrons qui satisfait l'équation (II.45) peut être obtenue en résolvant l'équation type de Schrödinger à un électron, correspondant à des électrons sans interactions se déplaçant dans le potentiel effectif $V_{eff}(r)$.

$$H_S \Phi_i(r) \equiv \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II.49})$$

La densité dans ce cas sera donnée par :

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.50})$$

Où la somme est sur les N états occupés dans le schéma à une particule.

Les équations (II.48) et (II.49) sont appelées les équations de Kohn-Sham, elles doivent être résolues de façon auto cohérente : la densité $n(r)$ doit correspondre au potentiel effectif $V_{eff}(r)$ exact. L'énergie de l'état fondamental est donc donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' - \int V_{xc}(r)n(r)d^3r + E_{xc}[n] \quad (\text{II.51})$$

Avec :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (\text{II.52})$$

Où : $V_{xc}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation.

L'opérateur H_S , défini par les équations (II.49), est appelé Hamiltonien de Kohn-Sham. Seule la somme de ses valeurs propres (ε_i) a une signification et correspondra à une partie de l'expression de l'énergie totale de l'état fondamental. Les solutions des équations de Kohn-Sham seront obtenues par une procédure itérative.

A ce stade, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être évalués à l'exception du terme d'échange-corrélation. Mais pour résoudre ces équations et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{xc} que l'on ne connaisse pas dans le cas général. Pour cela, on fait appel à l'approximation de la densité locale LDA.

Les équations de Kohn-Sham sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation de E_{xc} . De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de $n(r)$ et de E si E_{xc} était connue avec précision.

II.3.4- La fonctionnelle de l'échange-corrélation:

Le but de la méthode de la fonctionnelle de la densité est la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation, c'est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou les orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange-corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées.

II.3.4.1-Approximation de la densité locale (LDA ; Local Density Approximation) :

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation sur laquelle repose pratiquement toutes les approches actuellement employées.

Elle a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham, mais la philosophie de cette approximation était déjà présente dans les travaux de Thomas et Fermi. Pour comprendre le concept de LDA rappelons d'abord comment l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes $T_s[n]$ est traité dans l'approximation de Thomas et Fermi [5, 6].

Dans un système homogène, il est bien connu que :

$$T_s^{\text{hom}}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (\text{II.53})$$

Où : n est constante.

Dans un système inhomogène, avec $n = n(r)$, on peut approximer localement son énergie cinétique par unité de volume comme suit :

$$T_s(r) = T_s^{\text{hom}}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{5/3} \quad (\text{II.54})$$

L'énergie cinétique totale du système est trouvée par intégration sur tout l'espace :

$$T_s^{\text{LDA}}[n(r)] = \int d^3r T_s^{\text{hom}}[n(r)] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (\text{II.55})$$

Avec l'approximation $T_s[n] \approx T_s^{\text{LDA}}[n]$, la valeur trouvée pour l'énergie cinétique était très inférieure à celle trouvée par traitement de T_s en termes d'orbitales donné par les équations de Kohn-Sham, mais à partir d'ici le concept de LDA s'est tourné vers une autre composante de l'énergie totale pour être très utile et efficace : c'est le terme d'échange et de corrélation qui va être maintenant traité par LDA.

L'approximation LDA consiste alors à utiliser directement le résultat d'énergie exacte d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène, pour la détermination de l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons inhomogène en remplaçant la densité $n = \text{constante}$ par $n(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène. On considère le gaz d'électrons inhomogène comme localement

homogène, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $n(r)$. L'énergie d'échange et de corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int E_{xc}[n(r)] n(r) d^3r \quad (\text{II.56})$$

Où : $E_{xc}[n(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétré pour différentes valeurs de la densité électronique.

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, sûrement meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock.

II.3.4.2- Approximation du gradient généralisé (GGA ; Generalized Gradient Approximation) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point r , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $n(r)$. La plupart des corrections à la LDA utilisées aujourd'hui sont nées de l'idée qui consiste à tenir compte des variations locales de la densité $n(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}n(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé GGA (GGA ; Generalised Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \mathcal{E}(n(r), \vec{\nabla}n(r)) \quad (\text{II.57})$$

Les différentes GGA qui existent, diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r))$. La forme de GGA la plus souvent employée est celle proposée par Perdew-Burke et Enzerhoft [14] en 1996.

II.3.5- Détermination de l'état fondamental électronique par diagonalisation de l'Hamiltonien :

Le principe de déterminer l'état fondamental, est d'annuler les forces s'exerçant sur les atomes afin d'obtenir le minimum absolu de l'énergie totale du système, en utilisant les équations de Kohn-Sham. Afin de mieux connaître les propriétés de l'état fondamental d'un système, il faut déterminer les orbitales de Kohn-Sham qui minimise l'énergie totale ne représente qu'un seul minimum. Une des méthodes consiste à partir d'un jeu de fonctions d'ondes initiales, à construire la densité électronique et l'Hamiltonien de Kohn-Sham correspondant, puis diagonaliser l'Hamiltonien afin d'obtenir ses états propres. Ceux-ci serviront à construire une nouvelle densité puis un nouveau Hamiltonien et ainsi de suite, jusqu'à l'auto cohérence représenté sur la Figure II.1.

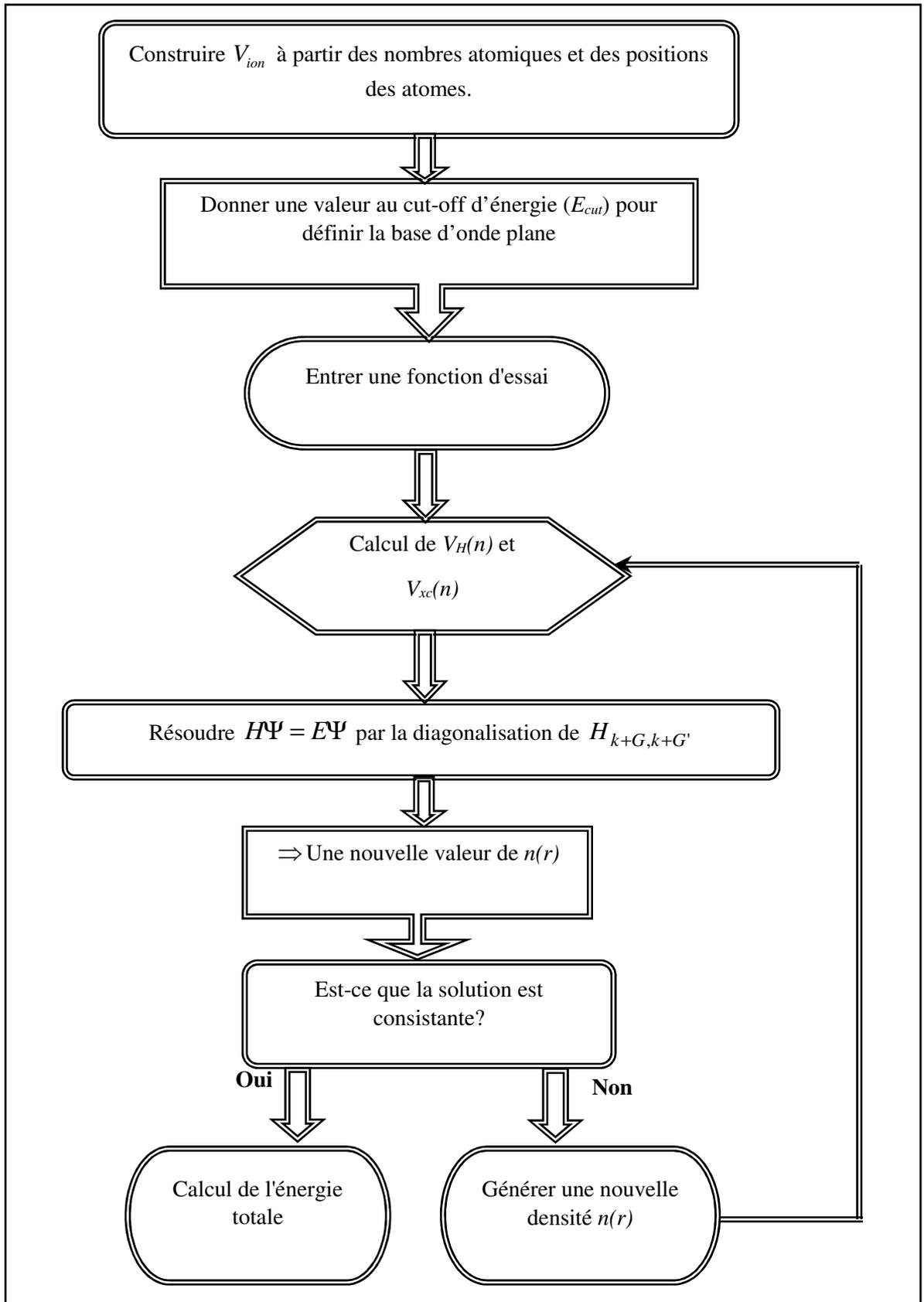


Figure II.1 : Organigramme représentant le principe de la résolution des équations de Kohn-Sham par la diagonalisation de la matrice Hamiltonien.

II.3.6- Succès et limite de la DFT :

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue des calculs post Hartree-Fock. De plus elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométallique, etc.).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Par ailleurs on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

En conclusion de cette partie, on peut dire que la DFT est un outil très efficace pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants qui se déplacent dans un potentiel effectif.

L'introduction de ce système de particules indépendantes a permis de prendre en compte la plus grande partie de l'énergie cinétique. La partie négligée de cette énergie résulte du fait que la fonction d'onde totale du système n'est pas égale au déterminant de Slater (autrement la théorie Hartree-Fock serait exacte). L'effort qui doit être fait pour avoir la bonne description de l'énergie cinétique est qu'au lieu de résoudre une seule équation pour la densité, on doit en résoudre N équations.

II.4- Méthode de pseudo-potentiels:

II.4.1- Introduction :

A l'aide des concepts développés précédemment, il est déjà possible de définir un schéma de principe afin de déterminer l'état fondamental électronique d'un système quelconque dans la formulation de Kohn et Sham. Le problème qui se pose est les calculs deviennent de plus en plus coûteux en temps au fur et à mesure que la taille des atomes augmente, à cause d'une part, de l'augmentation du nombre d'électrons, et d'autre part, du caractère localisé de certaines orbitales, comme par exemple les orbitales d . Dans ce cadre,

certaines éléments du tableau périodiques vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d'efficacité, tandis que d'autre, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

Or, dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques. Les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation de l'atome isolé.

Nous allons donner un aperçu sur l'approximation des pseudo-potentiels qui est basée sur le fait que les propriétés physiques sont déterminées par leurs électrons de valence.

II.4.1.1- Qu'est-ce qu'un pseudo-potentiel ? :

On cherche à étudier le système {noyau + électrons} et donc à calculer :

$$E_{ext}[n(\vec{r})] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})dr \quad (\text{II.58})$$

Où : $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus et Ω est le volume de l'atome.

On peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur (ceux des couches les plus proches du noyau, et sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants) et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, elles sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

L'idée introduite par Fermi est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur, ce qui influe sur le temps de calcul. C'est l'approximation des cœurs gelés (FCA ; Frozen Core Approximation) [2].

L'effet des électrons de cœur sera remplacé par un pseudo potentiel effectif. Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {(noyau nu + électrons de cœur) + électrons de valence} c'est-à-dire cette approximation consiste à

regrouper les électrons de cœur avec leur noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé.

On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyau par un potentiel plus faible, d'une part, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur, et d'autre part, qui conduit, pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé, aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible en accord avec les fonctions d'ondes atomiques au-delà d'un certain rayon choisi appelé rayon de coupure r_c . Ces fonctions propres, appelées pseudo-fonctions d'ondes PWP (PWP ; Plane Wave Pseudopotential), possèdent les mêmes propriétés de diffusion (les mêmes dérivées logarithmiques) que les fonctions d'ondes réelles.

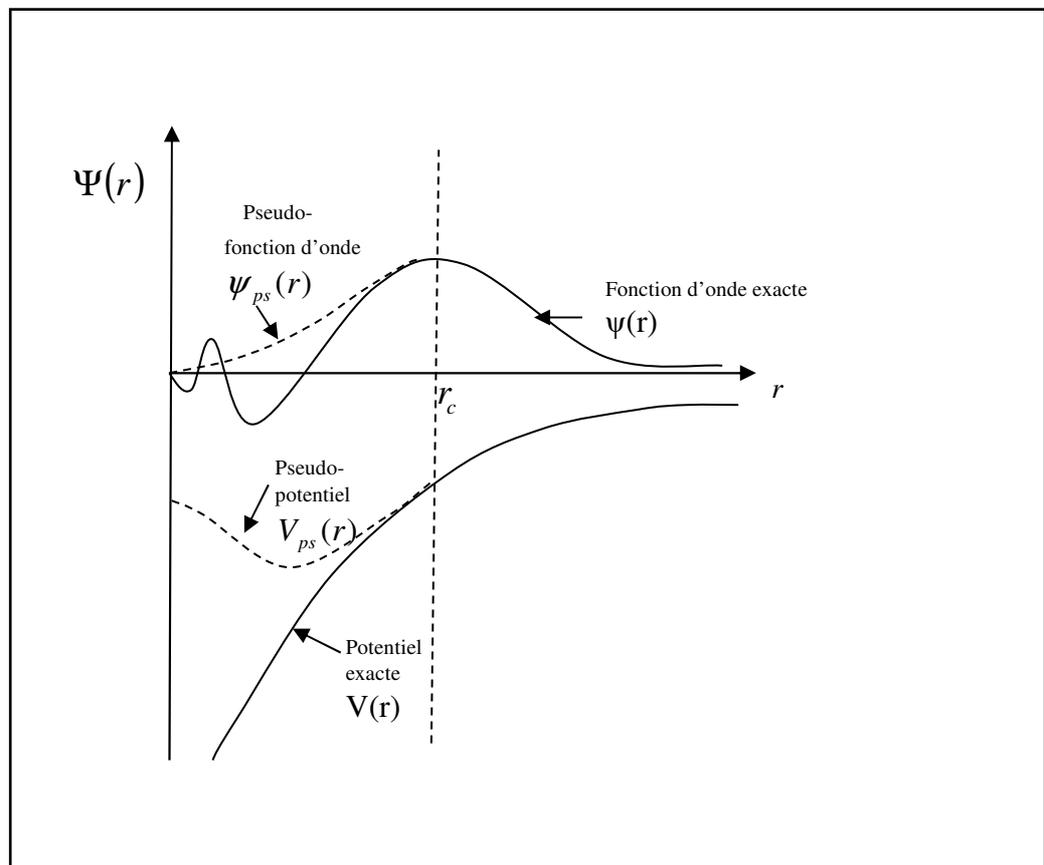


Figure II.2 : Illustration schématisant le potentiel (lignes continues) et le pseudo-potential (lignes discontinues) et leurs fonctions d'onde correspondantes [15].

Ce pseudo potentiel possède deux choses importantes : sa douceur et sa transférabilité.

Le terme douceur caractérise la possibilité de calculer l'énergie du système avec une petite valeur d'énergie de coupure E_{cut} . Plus ce paramètre est petit plus le pseudo-potential est considéré comme doux. La transférabilité du pseudo-potential est sa capacité à prédire ou reproduire correctement un grand nombre de propriétés du matériau considéré, c'est-à-dire qu'il soit utilisable dans le plus grand nombre possible de systèmes (dans des environnements thermodynamique différents).

II.4.1.2- Approche du pseudo-potential:

L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit car dans un atome, seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensible à l'environnement proche de l'atome, c'est-à-dire seuls les électrons de valence sont pris en compte.

II.4.1.3- Pseudo-potential à norme conservée :

L'efficacité du pseudo-potential a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants :

- Le pseudo-potential doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo-potential généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude.

En 1979 HAMANN, SCHLÜTER et CHIANG [16] on conduit à une révolution dans ce champ lorsqu'ils ont proposé une méthode d'extraction des pseudo-potentiels à partir des principes de base de calcul pour les atomes. La méthode de HAMANN, SCHLÜTER et CHIANG exige à la base que, pour une configuration particulière de référence, les résultats fournis par la méthode du pseudo-potentiel soient en accord avec ceux du calcul faisant intervenir tous les électrons, non seulement pour les valeurs propres de valence, mais aussi pour les fonctions d'onde de valence au-delà de la région de cœur, et que la charge contenue dans la région de cœur doit converger identiquement vers la charge réelle dans cette région; pour cette raison ce type de pseudo-potentiel est dit à norme conservée. Cette dernière condition semble essentielle pour obtenir un pseudo-potentiel de grande qualité.

Avec le concept de conservation de la norme, la pseudo-fonction d'onde est construite de telle sorte qu'elle soit égale à la fonction d'onde et le pseudo-potentiel est construit de telle sorte qu'il soit égal au potentiel à l'extérieur du rayon r_c autour de l'atome. A l'intérieur de r_c la pseudo-fonction et la fonction d'onde de valence sont différentes mais leurs normes sont conditionnées pour être identiques. Voici quelques exemples de pseudo-potentiel à norme conservée :

II.4.1.3.1- Pseudo-potentiel de Troullier-Marttin :

Les pseudo-fonctions d'onde, pour chaque moment orbital ℓ ont la forme suivante dans la région du cœur [17] :

$$R_l^{ps}(r) = r^{l+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c \quad (\text{II.59})$$

Où :

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (\text{II.60})$$

Les coefficients C_n sont déterminés à partir de :

1- La condition de conservation de la norme à l'intérieur de la région de cœur :

$$\int_{r < r_c} (R_l^{ps}(r))^2 dr = \int_{r < r_c} (R_l(r))^2 dr \quad (\text{II.61})$$

- 2- Les conditions de la continuité de la fonction d'onde et de ses quatre premières dérivées au point r_c :

$$\frac{d^n R_l^{ps}(r_c)}{dr^n} = \frac{d^n R_l(r_c)}{dr^n}, \quad n = 0, \dots, 4 \quad (\text{II.62})$$

- Continuité de la fonction d'onde :

$$R_l^{ps}(r_c) = r_c^{l+1} e^{p(r_c)} = R_l(r_c) \quad (\text{II.63})$$

$$p(r_c) = \ln \frac{R_l(r_c)}{r_c^{l+1}} \quad (\text{II.64})$$

- Continuité de la première dérivée de la fonction d'onde :

$$\frac{dR_l^{ps}(r)}{dr} = (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \frac{l+1}{r} R_l^{ps}(r) + p'(r) R_l^{ps}(r) \quad (\text{II.65})$$

D'où :

$$p'(r_c) = \frac{dR_l(r_c)}{dr} \frac{1}{R_l^{ps}(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \quad (\text{II.66})$$

- Continuité de la seconde dérivée de la fonction d'onde, ce qui revient à écrire :

$$p''(r_c) = 2(V(r_c) - \varepsilon) - 2 \frac{l+1}{r_c} p'(r_c) - [p'(r_c)]^2 \quad (\text{II.67})$$

- Continuité de la troisième et quatrième dérivée de la fonction d'onde, qui est assurée par la continuité de la troisième et quatrième dérivé de $p(r)$. Par une dérivation directe de l'expression de $p''(r)$:

$$p'''(r_c) = 2V'(r_c) + 2 \frac{l+1}{r_c^2} p'(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c} p''(r_c) - 2p'(r_c)p''(r_c) \quad (\text{II.68})$$

$$p''''(r_c) = 2V''(r_c) - 4 \frac{l+1}{r_c^3} p'(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c^2} p''(r_c) - 2 \frac{l+1}{r_c} p'''(r_c) - 2[p''(r_c)]^2 - 2p'(r_c)p'''(r_c) \quad (\text{II.69})$$

3- La condition $V''(0) = 0$ qui se traduit par :

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \quad (\text{II.70})$$

A partir de là, il est possible d'obtenir un pseudo-potentiel intermédiaire « écranté », qui agit sur les pseudo-fonctions d'onde, comme le potentiel effectif agit sur les fonctions d'onde de valence. Il suffit pour cela d'inverser l'équation de Schrödinger radiale pour les pseudo-fonctions :

$$V_{sc,l}^{ps}(r) = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [\Psi_l^{ps}(r)] \quad (\text{II.71})$$

Enfin, le pseudo-potentiel correspondant au moment orbital ℓ est obtenu en soustrayant les contributions dues aux électrons de valence dans le pseudo-potentiel écranté :

$$V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[n^{ps}(r)] - V_{XC}[n^{ps}(r)] \quad (\text{II.72})$$

Où : $n^{ps}(r)$ désigne une pseudo-densité électronique construite à partir des pseudo-fonctions d'ondes.

II.4.1.3.2- Pseudo-potentiel d'Hartwigzen Geodecker Hutter :

La partie locale du pseudo-potentiel est donnée par [18, 19] :

$$V_{loc}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6 \right] \quad (\text{II.73})$$

Où : erf est la fonction erreur et Z_{ion} est la charge ionique du cœur atomique, c.à.d. la charge totale moins la charge de valence.

La contribution non locale au pseudo-potentiel est donnée par :

$$V_l(r, r') = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m}(r) p_i^l(r) h_{i,j}^l p_j^l(r') Y_{l,m}^*(r') \quad (\text{II.74})$$

Où : $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques, l est le moment angulaire, et les projecteurs $p_i^l(r)$ sont gaussiens de la forme :

$$p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2} r^{l+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l + \frac{4i-1}{2}\right)}} \quad (\text{II.75})$$

Γ : Représente la fonction Gamma.

Dans cette construction, les paramètres sont trouvés en minimisant la différence entre les valeurs propres et les charges à l'intérieur de la région de cœur pour l'atome et le pseudo-atome. Une caractéristique spéciale de ce pseudo-potential est qu'il ajuste les paramètres directement à partir des valeurs propres et des charges calculées en faisant intervenir tous les électrons, au lieu de faire un fit analytique ou numérique qui reproduit les pseudo-fonctions qui sont elles mêmes construites à partir de ces derniers.

II.4.1.4- Correction de cœur non linéaire NLCC (NLCC ; Non Linear Core Correction) :

Dans le formalisme du pseudo-potential, la densité de charge est séparée en deux composantes, une densité électronique de cœur implicitement continue dans le pseudo-potential et une densité de charge de valence. La contribution des électrons de cœur à l'énergie totale du système est alors supposée constante, c'est-à-dire que l'on ne travaille qu'avec la densité de valence. Toutes les interactions entre les électrons de cœur et de valence sont contenues dans les pseudo-potentials.

Dans le cas où les électrons de cœur et les électrons de valence sont bien séparés spatialement, ce formalisme où le cœur est fixé une fois pour toute, n'introduit pas d'erreurs importantes. Mais s'il y a un recouvrement spatial entre orbitales de cœur et orbitale de valence, le pseudo-potential sera moins transférable et on aura des erreurs systématiques sur l'énergie totale.

Pour trouver une solution au problème précédent, Louie et autres ont proposé pour la première fois la correction non-linéaire de la région du cœur.

Ils ont montré qu'elle est également importante pour les systèmes avec spins polarisés et ont proposé un nouveau pseudo-potentiel ionique défini comme suit :

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{scr,l}^{ps}(r) - V_H^{ps} - V_{XC}^{ps}[n_C(r) + n_V(r)] \quad (\text{II.76})$$

Où, $n_V(r)$ et $n_C(r)$, sont respectivement les densités de charge de valence et de cœur.

Par conséquent, dans le calcul d'ondes planes, il faudra calculer le terme d'échange et de corrélation, pas seulement pour les électrons de valence, mais pour tous les électrons.

Comme, les fonctions d'onde de cœur oscillent fortement dans la région du cœur, un grand nombre d'ondes planes sera donc nécessaire pour les décrire correctement, l'utilisation de la densité de charge de cœur $n_C(r)$ est alors extrêmement lourde et devient contraire à la philosophie pseudo-potentielle. Ce qui nous sauve, c'est que les charges de cœur ont un effet non négligeable uniquement dans les régions où il y a recouvrement avec les électrons de valence. L'effet est notamment quasi nul près du noyau où se situe la grande majorité des charges de cœur. On va donc travailler avec une densité partielle de cœur, identique à la vraie densité de charges de cœur au-delà d'un rayon R_0 et choisie à l'intérieur de la région définie par R_0 . La valeur de ce rayon est empirique et de multiples tests ont montré qu'il doit correspondre approximativement au rayon pour lequel la densité de cœur $n_C(r)$ varie de 1 à 2 fois plus importante que la densité de valence $n_V(r)$ Louie et autres ont montré que la fonction de Bessel sphérique j_0 convenait parfaitement pour représenter la densité partielle de cœur. Celle-ci s'écrit comme suit :

$$n_C^{partielle}(r) = \begin{cases} A \sin \frac{Br}{r} & \text{Si : } r \leq R_0 \\ n_C(r) & \text{Si : } r \geq R_0 \end{cases} \quad (\text{II.77})$$

A et B étant définis par la valeur de la densité et de son gradient en $r = R_0$.

II.4.1.5- Transférabilité des Pseudo-Potentiels:

La transférabilité est l'avantage principal de la technique pseudo-potentielle dans le cadre de la DFT. Le pseudo-potential doit reproduire le calcul de tous les électrons dans l'environnement dans lequel il a été généré. Ils peuvent également être employés sûrement pour n'importe quelle autre configuration atomique ou dans divers environnements à semi-conducteurs dus à la manière de laquelle ils sont produits, ce qui garantissent les propriétés correctes de dispersion sur un grand choix d'énergie de coupure.

II.4.1.6- Génération des Pseudo-Potentiels:

Il existe deux méthodes distinctes qui sont utilisées pour la génération du pseudo-potential. Dans les deux méthodes, la première étape de la construction consiste à déterminer les énergies propres et les états propres d'un atome isolé dans une configuration de référence, habituellement son état fondamental lorsque la charge totale est nulle. Dans la première méthode, le pseudo-potential est généré à partir des pseudo-fonctions, ces dernières sont prises de telle sorte qu'elles coïncident avec les fonctions d'onde trouvées par la méthode faisant intervenir tous les électrons à l'extérieur du rayon r_c , et à l'intérieur de la région définie par ce rayon, elles sont conditionnées d'avoir la même norme. Les pseudo-fonctions d'onde sont aussi conditionnées d'avoir les mêmes énergies propres que celles associées avec les fonctions d'onde de valence. Ensuite on inverse l'équation de Kohn-Sham pour obtenir le potential écranté de Kohn-Sham qui a ces pseudo-fonctions comme solution. Finalement l'écrantage du pseudo-potential est enlevé, puis il est fité avec une forme analytique. La première méthode est illustrée dans la Figure II.3.

La deuxième méthode est illustrée dans la Figure II.4. On procède comme suit : Après le calcul des fonctions d'onde de valence et des énergies par la méthode faisant intervenir tous les électrons, une forme paramétrée pour le pseudo-potential est choisie. Les paramètres sont ajustés de telle sorte que les calculs sur le pseudo-atome donnent des pseudo-fonctions égales aux fonctions d'onde issues du calcul prenant en compte tous les électrons à l'extérieur de la région définie par le rayon r_c , et à l'intérieur de cette région, il donne la même norme pour les deux fonctions. Ce calcul doit aussi donner des énergies propres égales à celles trouvées dans le calcul qui prend en considération tous les électrons.

La même forme d'énergie d'échange et de corrélation que celle employée dans le calcul qui fait intervenir tous les électrons est utilisée dans ce calcul.

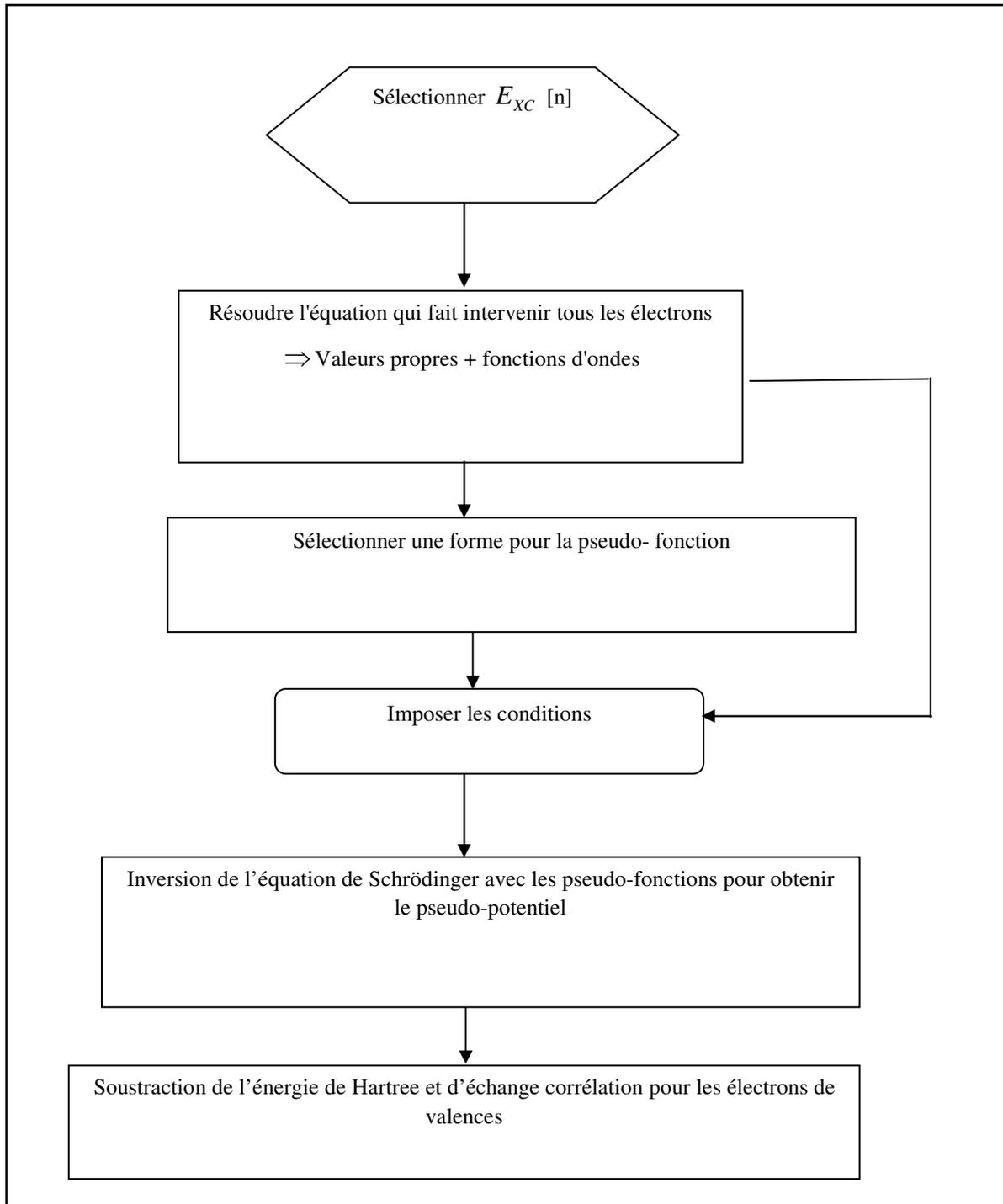


Figure (II.3): Organigramme de la construction du pseudo-potentiel par la première méthode.

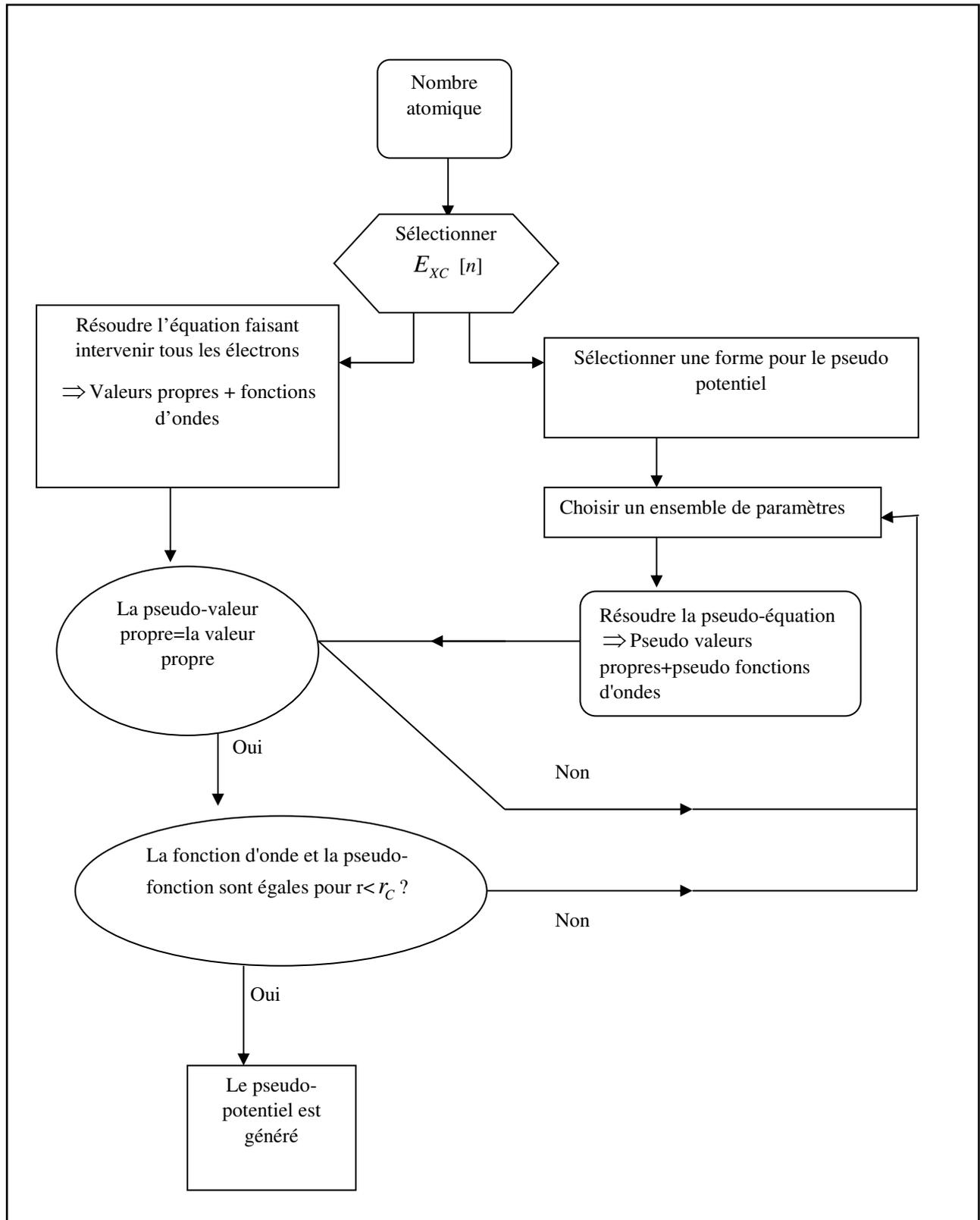


Figure (II.4): Organigramme de la construction du pseudo potentiel par la deuxième méthode.

La méthode du pseudo-potentiel a permis donc de simplifier le problème considérablement :

1. Premièrement, en remplaçant l'atome par un pseudo-atome, le nombre d'orbitales qui doit être calculé est réduit.
2. La taille de la base est réduite (la pseudo-fonction est plus simple que celle faisant intervenir tous les électrons).
3. En plus, les effets relativistes qui sont importants pour les éléments lourds peuvent être inclus dans la construction du pseudo-potentiel.

II.4.2- Description du cristal :

Pour étudier le système {noyau + électrons}, on avait utilisé dans les parties précédentes les équations de Kohn-Sham, du type Schrödinger à une particule et qui résolvent de façon auto-cohérente :

$$H_{eff} \phi_i(r) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r)\right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.78})$$

$$V_{eff}(r) = V_{pseudo}(n(r)) + V_H(n(r)) + V_{xc}(n(r)) \quad (\text{II.79})$$

Dans le cristal parfait, les équations de Kohn-Sham décrivent les électrons de valence dans le potentiel créé par le réseau périodique des pseudo-noyaux et par tous les autres électrons. Il nous reste donc une tâche énorme : la représentation d'une infinité d'électrons se déplaçant dans le potentiel d'une infinité de noyaux. On doit alors réussir à calculer une fonction d'onde pour chacun de ces électrons. Pour atteindre ce but, nous nous servons de la symétrie du cristal.

Un cristal est défini par un motif cristallin et trois vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Le système étudié consistera en une collection d'ions et d'électrons contenues dans une cellule de forme parallélépipédique, dont les côtés sont les vecteurs $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$.

Les électrons de valence se meuvent dans un potentiel qui a la symétrie de translation du réseau :

$$\vec{V}(\vec{r}) = \vec{V}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.80})$$

Où : \vec{R} est le vecteur primitif de transition du réseau : $\vec{R} = I_1\vec{a}_1 + I_2\vec{a}_2 + I_3\vec{a}_3$; avec I_i ($i=1, 2, 3$) sont des entiers. La symétrie de translation du réseau nous permet d'écrire les expressions de la densité de charge $n(\vec{r})$ et le potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ comme suit :

$$n(\vec{r}) = n(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.81})$$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.82})$$

La densité de charge $n(\vec{r})$ et le potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ ont \vec{R} comme vecteur de translation. Cette périodicité de potentiel effectif de Kohn-Sham $V_{eff}(\vec{r})$ constitue la base sur laquelle peut être développé le théorème de Bloch.

II.4.2.1- Théorème de Bloch :

Bloch [20] démontra un important théorème qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $u_i(r)$ qui a la périodicité du réseau cristallin :

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (\text{II.83})$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{II.84})$$

\vec{k} est le vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $u_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (\text{II.85})$$

Où : \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $u_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes, comme suit :

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i, \vec{k} + \vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II.86})$$

Les états électroniques sont permis seulement à un ensemble de points \mathbf{k} déterminé par les conditions aux limites. Le nombre infini d'électrons dans le solide est pris en compte par un nombre infini de points \mathbf{k} , et seulement un nombre fini d'états électroniques sont occupés à chaque point \mathbf{k} . Les états occupés à chaque point \mathbf{k} contribuent dans le calcul de la densité $n(r)$ et par suite du potentiel électronique et de l'énergie totale. A cause du nombre infini de points \mathbf{k} , un nombre infini de calculs est nécessaire pour obtenir ces derniers.

Les fonctions d'ondes sont identiques à des points \mathbf{k} identiques, et par conséquent, il est possible de représenter les fonctions d'onde électroniques dans une région de l'espace \mathbf{k} par une fonction d'onde en un seul point \mathbf{k} . Dans ce cas, le calcul du potentiel électronique, et par suite l'énergie du solide demande la détermination des états électroniques à un nombre fini de points \mathbf{k} .

Plusieurs méthodes ont été proposées pour avoir une bonne approximation du potentiel électronique et d'énergie totale, en calculant les états électroniques seulement à un petit nombre de points spéciaux \mathbf{k} dans la zone de Brillouin.

Suite à l'insuffisance de points \mathbf{k} , l'erreur commise dans le calcul de l'énergie totale peut être réduite à l'aide de l'utilisation d'un ensemble dense de points \mathbf{k} .

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point \mathbf{k} peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients $C_{i, \mathbf{k} + \mathbf{G}}$ pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2$ sont plus importantes que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique. En conséquence, la base d'ondes

planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique ‘‘cut of energy’’ E_{cut} .

La limitation de la base d’ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l’énergie totale. L’ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l’énergie critique. En principe la valeur de l’énergie critique doit être augmentée jusqu’à ce que l’énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d’exactitude du calcul.

La représentation de la fonction d’onde dans une base d’onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l’utilisation de l’énergie critique.

- Premièrement, les calculs deviennent de plus en plus coûteux (en temps) au fur et à mesure que la taille des atomes augmente.
- Deuxièmement, le fait que les orbitales de Kohn-Sham doivent être orthogonales entre elles induisent une augmentation importante de l’énergie cinétique maximale. Dans ce cadre, certains éléments du tableau périodique vont pouvoir être modélisés avec beaucoup d’efficacité, tandis que d’autres, comme les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calculs extrêmement puissants.

Le premier problème peut être évité en utilisant l’approximation du cœur gelé ‘‘Frozen core approximation’’, et le deuxième peut être limité par l’utilisation de la méthode de pseudo-potentiel.

II.4.2.2- Intégration sur la zone de Brillouin (ZB) par la méthode des points spéciaux :

Dans l’étude des solides, on est très souvent amené à calculer une moyenne d’une fonction périodique de \vec{k} (vecteur d’onde) sur la zone de Brillouin. De tels calculs sont souvent longs et compliqués puisque en principe ils demandent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la zone de Brillouin et à cause du nombre infini d’électrons, un nombre infini de points \mathbf{k} sont présents dans cette zone. En pratique, la connaissance des valeurs des fonctions d’un ensemble réduit de points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin est suffisante pour obtenir la valeur moyenne de ces fonctions à travers la zone de Brillouin. Pour obtenir

une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large.

Dans ce qui suit, on se propose de présenter le chemin systématique de choix d'un ensemble de points \vec{k} dans la zone de Brillouin, qui rend le calcul des moyennes des fonctions périodiques à travers la zone de Brillouin non seulement simple et possible, mais aussi très exacte. Il existe des méthodes pour la génération des points spécieux comme la méthode proposée par CHADI et COHEN [21] en 1973 et celle proposée par MONKHORST et PACK [22] en 1976. Avant ces deux derniers (C.C et M.P), en 1972 BALEDEREXHI [23] a obtenu pour le cristal cubique un point k_0 qui a donné de bons résultats dans le calcul de la moyenne de la densité de charge électronique et l'énergie pour certains cristaux avec la structure zinc blende et diamant.

La théorie de cette technique est la suivante :

On considère une fonction lentement variable et périodique dans l'espace réciproque. Soit $g(k)$ une telle fonction, on peut la développer en série de Fourier :

$$g(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} g_m \exp(i\vec{k}\vec{R}_m) \quad (\text{II.87})$$

Où : $\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$ désignent les translations du réseau direct.

A partir de $g(k)$, on peut construire la fonction $f(k)$ qui a la symétrie complète du réseau.

$$f(\vec{k}) = \frac{1}{n_T} \sum_i g(T_i \vec{k}) \quad (\text{II.88})$$

Où : les T_i sont les n_T opérations du groupe ponctuel de ce réseau.

On peut donc exprimer $f(\vec{k})$ comme suit :

$$f(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}) \quad (\text{II.89})$$

Où :

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{\|\vec{R}\|=C_m} \exp(i\vec{k}\vec{R}) ; m=1, 2, \dots \quad (\text{II.90})$$

La somme dans (II.90) se fait sur les vecteurs du réseau directe \vec{R} équivalents, reliés les uns aux autres par les opérations de symétries T .

L'équation (II.90) associe chaque $A_m(\vec{k})$ à une couche particulière de vecteurs de réseau. La sommation dans (II.90) se fait donc sur différentes couches de plus en plus grandes.

Les fonctions réelles $A_m(\vec{k})$ satisfont les relations suivantes :

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) d^3\vec{k} = 0 \quad ; \quad m = 1, 2, \dots \quad (\text{II.91})$$

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} A_m(\vec{k}) A_n(\vec{k}) d^3\vec{k} = N_n \delta_{mn} \quad (\text{II.92})$$

$$A_m(\vec{k} + \vec{G}) = A_m(\vec{k}) \quad (\text{II.93})$$

$$A_m(T\vec{k}) = A_m(\vec{k}) \quad (\text{II.94})$$

Dans ces expressions Ω est le volume de la maille élémentaire, N_n est le nombre de vecteurs du réseau dans la couche n , \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque ; T est un élément du groupe ponctuel du réseau.

Par la valeur moyenne \bar{f} de f sur la zone de Brillouin on désigne :

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{ZB} f(\vec{k}) d^3\vec{k} \quad (\text{II.95})$$

Portons l'équation (II.89) dans (II.95). Compte tenu de (II.91), on obtient :

$$\bar{f} = f_0 \quad (\text{II.96})$$

La moyenne de $g(\vec{k})$ est clairement égale aussi à f_0 .

La valeur exacte de l'intégrale (II.95) pourra être immédiatement obtenue s'il y a un point k_0 qui satisfait :

$$A_m(\vec{k}_0) = 0 \quad m=1,2,\dots,n ; \text{ Pour } n = \infty \quad (\text{II.97})$$

$$\Rightarrow f = f_0 = f(k_0) \quad (\text{II.98})$$

Un tel point k_0 qui satisfait $\sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}_0) = 0$ n'existe pas. Cependant les coefficients f_m décroissent en grandeur quand m devient grand, donc l'équation (II.97) peut être satisfaite pour une valeur finie de m .

On appelle points spéciaux, les N points \vec{k}_i de la zone de Brillouin irréductible qui sont tels que :

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i A_m(\vec{k}_i) = 0 \quad ; m=1,2,\dots,n \quad (\text{II.99})$$

Où : les α_i sont les facteurs de pondération des points \vec{k}_i , pris de telle façon que :

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i = 1 \quad (\text{II.100})$$

Où : N est le nombre de points spéciaux \vec{k}_i .

Multipliant l'équation (II.89) par α_i et en sommant sur i et compte tenu de (II.99) :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \alpha_i f(\vec{k}_i) &= \sum_{i=1}^N \alpha_i f_0 + \sum_{m=1}^n \sum_{i=1}^N \alpha_i f_m A_m(\vec{k}_i) \\ &\quad + \sum_{m=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^N \alpha_i f_m \vec{A}_m(\vec{k}_i) \end{aligned} \quad (\text{II.101})$$

$$\Rightarrow f_0 = \sum_{i=1}^N \alpha_i f(k_i) - \sum_{m=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^N \alpha_i f_m A_m(\vec{k}_i) \quad (\text{II.102})$$

En utilisant la propriété des coefficients f_m qui décroît en grandeur quand m devient grand et en faisant n très grand dans (II.102), on obtient avec une bonne approximation :

$$f_0 = \sum_{i=1}^N \alpha_i f(\vec{k}_i) \quad (\text{II.103})$$

Cette équation présente un simple chemin pour calculer la moyenne d'une fonction périodique $f(\vec{k})$ sur la zone de Brillouin, tout ce dont on a besoin est la valeur de $f(\vec{k})$ pour un certain nombre de points \mathbf{k} satisfaisants l'équation (II.99) et qui sont appelés point spéciaux.

Il ressort de (II.103) que les valeurs de $f(\vec{k})$ pour un certain nombre de points suffisent pour déterminer la valeur moyenne. Cela est possible bien sûr, quand les N paires (\vec{k}_i, α_i) sont déterminées.

II.5- Références du chapitre II :

- [1] R. Car and M. Parrinello. Phys. Rev. Len. **55** :2471-2474, (1985).
- [2] Richard Martin, *Electronic structure, Basic theory and practical methods*, Cambridge University press, USA, 2004
- [3] Labгаа Noudjoud, Thèse de Doctorat, *Propriétés structurales, élastiques et optiques des semiconducteurs à grand gap : les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnTe_xSe_{1-x}$ et le β -SiC*, UFAS Algeria, (2011).
- [4] L. H. Thomas. *The calculations of Atomic fields*, Proc. Cam. Phil. Soc, **23**, p 542 (1927).
- [5] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc., **23**: 542 (1928).
- [6] E. Fermi. Accad. Lincei, **6**, p 602 (1927).
- [7] E. Fermi, Z. Phys. **48** : 73 (1928).
- [8] P. A. M. Dirac. Proc. Cambridge Philos. Soc., **26** : 376 (1930).
- [9] J. C. Slater, Rev. **81**, 385 (1951).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [11] W. Heizenberg, Z. Physik **43**, 172 (1927).
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, Phy Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [13] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. **71**, 1253 (1999).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [15] Warren E. Pikett, Computer Physics Repport **9**, (1989) 115.
- [16] D. R. Hamman, M. Schlüter and C. Chiang. Phys. Rev. Lett, **43**. 1494 (1979).
- [17] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [18] C. Hartwigsen, S. Geodecker and J. Hutter. Phys. Rev. B. **58**, 3641 (1998).
- [19] S. Geodecker, M. Teter and J. Hutter. Phys. Rev. B. **54**, 1703 (1996).
- [20] P. E. Bloch, Phys. Rev. B. **50** (**24**), 17953 (1994).
- [21] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **8**, (1973) 5747.
- [22] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, (1976) 5189.
- [23] Balderexhie, J. B. Mann, T. M. Wilson, J. H. Wood. Phys. Rev.**184**, (1969) 672.

CHAPITRE III :

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

III- Introduction :

Le but de cette thèse est d'étudier les propriétés électroniques, structurales, élastiques, mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques ternaires à base des éléments de terres rares. Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu sur les propriétés étudiées ainsi que les méthodes utilisées pour effectuer les calculs de ces propriétés.

III.1- Les propriétés électroniques :

III.1.1- Introduction :

Parmi les composés ternaires intermétalliques étudiés dans cette thèse, il y en a ceux qui contiennent des éléments de métaux de transition. C'est pour cette raison que nous avons étudié quelques propriétés électroniques afin de vérifier s'il y a une corrélation entre les propriétés élastiques, les électrons-*d* des métaux de transition et les densités d'état.

III.1.2- Structure de bandes d'énergie :

Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur de l'ordre d'un électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomiques.

Les solides ont une structure de bandes, où on distingue les bandes d'énergie permises et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi qui dépend de la température comme suit :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_f}{KT}}} \quad (\text{III.1})$$

La fonction de distribution de Fermi nous montre que quel que soit la température, si $E = E_f$, elle vérifie $f(E) = \frac{1}{2}$, d'autre part si $T=0$, $f(E) = 1$ pour $E < E_f$ et $f(E) = 0$ pour $E > E_f$, ainsi au zéro absolu tous les états d'énergie situés au-dessous du niveau de Fermi sont occupés, par contre tous les états d'énergie situés au-dessus sont vides. Le niveau de Fermi sépare les états occupés et les états vides, sa valeur est une caractéristique du matériau considéré.

Dans un solide, l'énergie d'un électron peut avoir des valeurs comprises dans un certains intervalles. On parle alors de bandes d'énergies permises. Elles sont séparées par une bande interdite appelé l'énergie du gap. Cette représentation en bandes d'énergie est une représentation simplifiée et partielle de la densité d'états électroniques.

Les deux bandes d'énergie de valence et de conduction jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés électroniques du solide. La dernière peut être vide ou partiellement remplie. Si, celle-ci est partiellement remplie le solide contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction, le cas d'un conducteur, si elle est vide et le gap est grand (de l'ordre de 10 eV par exemple), le solide ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction et le solide est un isolant. Mais dans le cas, où elle est vide mais le gap est plus faible (de l'ordre de 1 à 2 eV), donc le solide est un isolant à température nulle, mais une élévation de température permet de faire passer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, cette conductivité augmente avec la température.

Dans le cas d'un conducteur le niveau de Fermi se trouve dans la bande permise (la bande de conduction). Les électrons peuvent alors se déplacer dans le système électronique, et circuler d'un atome à autre, mais dans le cas des isolants et les semi-conducteurs le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction.

Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins). Ces électrons sont dans des états localisés. Ils ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction. A l'inverse, les états de la bande de conduction sont délocalisés.

Ce sont les électrons qui participent à la conduction électronique. Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que la largeur de la bande du gap [1].

La structure des bandes d'énergie montrent la dépendance des énergies électroniques au vecteur \vec{k} long des directions de symétrie élevées dans la zone de Brillouin. Cette structure fournisse un outil utile pour l'analyse qualitative des propriétés électroniques du matériau [2].

III.1.3- Densité des états électroniques DOS et PDOS :

La densité d'états électroniques est une grandeur essentielle pour la distribution d'énergie d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [3].

Il existe des propriétés exigeant la connaissance de la densité d'état DOS (DOS ; Density Of States) ou partiel PDOS (PDOS ; Partial Density Of States), par exemple : l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport et la photoémission.

La densité d'état électronique, quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle est généralement notée par l'une des lettres g , ρ , n ou N . Plus précisément, on définit la densité d'états $N(E)$ par le fait que $\{ N(E)dE \}$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre E et $(E + dE)$ par unité de volume du solide, ou plus fréquemment, par maille élémentaire du cristal étudié c.-à-d. l'intégrale de la fonction du spectre sur la première zone de Brillouin, la densité d'états (DOS) pour une bande d'indice n , est nommée par $N_n(E)$, définie comme suit :

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \quad (\text{III.2})$$

Où, $E_n(k)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité des états est basée sur le fait que $N_n(E)dE$ est proportionnel au nombre de vecteurs d'onde permis dans la $n^{\text{ième}}$ bande dans la gamme d'énergie de E à $E + dE$.

La densité des états d'énergie totale $N(E)$ est obtenue par la sommation de toutes les bandes. L'intégrale de $N(E)$ à partir du plus petit niveau jusqu'au niveau de Fermi nous donne tout le nombre d'électrons dans la cellule primitive. En outre, le DOS est souvent utilisé pour l'analyse visuelle rapide de la structure des bandes d'énergie. Le DOS peut également aider à comprendre les changements de la structure électronique, lorsque la maille primitive est sous une contrainte externe.

Il est souvent utile de savoir si les crêtes principales dans le DOS sont de caractère des états électroniques s , p , d ou f dans le spectre d'énergie. Les analyses de PDOS peuvent résoudre ce problème et donnent une prédiction qualitative sur la nature de l'hybridation des niveaux d'électrons dans le système, sur l'origine des caractéristiques principales dans les spectres optiques [2]. Les calculs de PDOS sont basés sur l'analyse de population de Mulliken [3], permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie

donnée et donne une bonne représentation de l'hybridation de tous les états électroniques s , p , d et f .

III.2- Les propriétés élastiques :

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées.

III.2.1- Le tenseur de déformation :

Sous l'action de forces appliquées, les corps solides se déforment [4]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position de repos de l'objet dans laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Pour représenter les déformations que subit un matériau sous l'action d'une contrainte, supposons que trois vecteurs orthogonaux \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} de longueur unité soient liés au solide non déformés. Une petite déformation uniforme du solide fait changer l'orientation et la longueur des axes (voir Figure III.1).

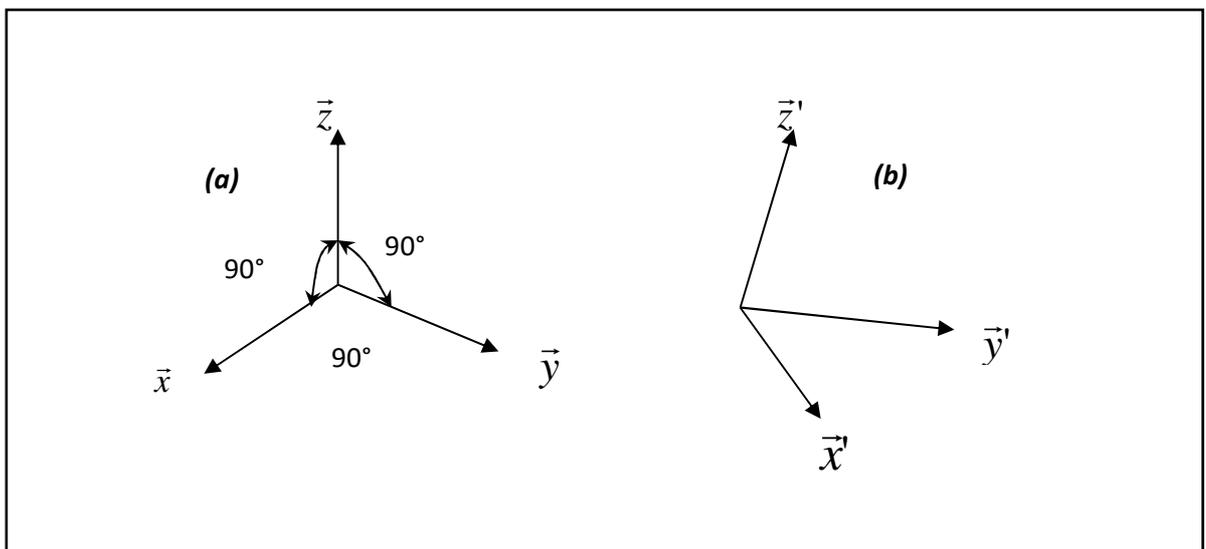


Figure III.1 : Axe de coordonnées : (a) état initial, (b) état déformé.

Les nouveaux axes peuvent être exprimés en fonctions des anciens :

$$\begin{cases} \bar{x}' = (1 + e_{xx})\bar{x} + e_{xy}\bar{y} + e_{xz}\bar{z} \\ \bar{y}' = e_{yx}\bar{x} + (1 + e_{yy})\bar{y} + e_{yz}\bar{z} \\ \bar{z}' = e_{zx}\bar{x} + e_{zy}\bar{y} + (1 + e_{zz})\bar{z} \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

Les $e_{\alpha\beta}$, $\alpha, \beta \rightarrow x, y, z$ définissent la déformation.

Si la déformation est uniforme, le point initialement en $\vec{r} = x\bar{x} + y\bar{y} + z\bar{z}$ occupera la position

$\vec{r}' = x\bar{x}' + y\bar{y}' + z\bar{z}'$. Le déplacement \vec{R} de la déformation est défini par :

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r} = x(\bar{x}' - \bar{x}) + y(\bar{y}' - \bar{y}) + z(\bar{z}' - \bar{z}) \quad (\text{III.4})$$

Soit, d'après (III.3) :

$$\begin{aligned} \vec{R} = & (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})\bar{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})\bar{y} \\ & + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})\bar{z} \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

Sous une forme plus générale :

$$\vec{R} = u(r)\bar{x} + v(r)\bar{y} + w(r)\bar{z} \quad (\text{III.6})$$

A partir des équations (III.5) et (III.6), un développement de R en série Taylor avec $R(0)=0$ donnera alors :

$$x\varepsilon_{xx} \approx x \frac{\delta u}{\delta x} \quad y\varepsilon_{yx} \approx y \frac{\delta u}{\delta y} ; \text{Etc.} \quad (\text{III.7})$$

Les composantes de la déformation seront définies d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{III.8})$$

Avec : $\left(x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z \right)$ et $\left(u_1 = u, u_2 = v, u_3 = w \right)$

Donc :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\delta u}{\delta x}; \varepsilon_{yy} = \frac{\delta v}{\delta y}; \varepsilon_{zz} = \frac{\delta w}{\delta z} \quad (\text{III.9})$$

$$\left[\begin{array}{l} \varepsilon_{yx} = \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{zx} = \varepsilon_{xz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \end{array} \right. \quad (\text{III.10})$$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{III.11})$$

Les éléments diagonaux : $\frac{\delta u}{\delta x}$; $\frac{\delta v}{\delta y}$ et $\frac{\delta w}{\delta z}$ définissent les déformations d'élongation.

Et expriment un changement de longueur dans les directions x , y ou z alors que les déformations notées ε_{xy} , ε_{xz} , ε_{yz} représentent les variations d'angles entre les axes.

III.2.2- Le tenseur des contraintes :

Après la description des déformations, nous introduisons ici le tenseur des contraintes qui va décrire en chaque point la répartition des forces internes. Nous verrons ensuite comment relier ce tenseur au tenseur de déformation par la loi de comportement.

La contrainte est par définition, la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide, et le tenseur des contraintes, noté $\boldsymbol{\sigma}$, est également une matrice 3×3 symétrique, c'est tout comme le tenseur des déformations. Les neuf composantes σ_{ij} du tenseur de contrainte $\boldsymbol{\sigma}$ sont représentées sur la Figure III.2. Dans cette notation, le premier indice (i) indique la direction de la force et le deuxième indice (j) indique la normale au plan sur lequel s'applique la force.

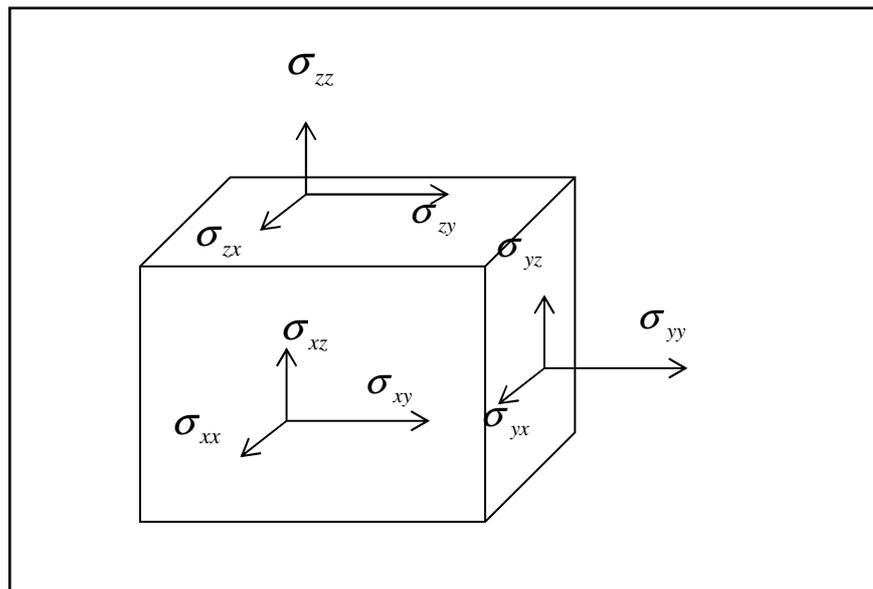


Figure III.2 : Les composantes du tenseur des contraintes.

Les composantes σ_{ii} sont appelés contrainte normales, car elle agisse perpendiculairement à la face. Les éléments σ_{ij} avec $i \neq j$ sont les contraintes tangentielles puisque elle agisse sur le plan de la surface.

Les composantes de la contrainte ont la dimension d'une force par unité de surface ou d'une énergie par unité de volume. Les composantes de la déformation sont des rapports de longueurs et par conséquent ils n'ont donc pas de dimension.

Si on fait une expérience de traction sur un matériau, on constate que, tant que les efforts de traction ne dépassent pas une certaine limite, la relation contrainte déformation reste linéaire. Cependant au-delà du seuil, on constate que la linéarité et la mémoire de la configuration initiale sont perdues : le matériau a une loi de comportement différent. La

courbe de la Figure III.3 montre le comportement d'un matériau sous l'effet d'une déformation. On y constate clairement deux comportements.

Le tenseur des contraintes est symétrique et il s'écrit :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III.12})$$

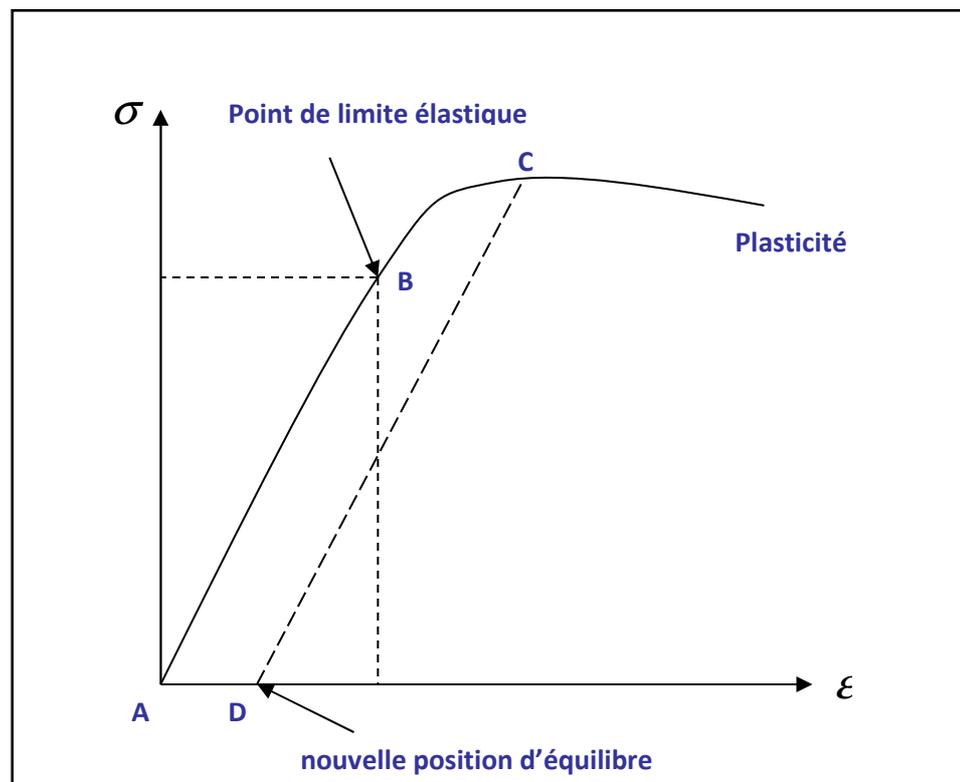


Figure (III.3) : Type de comportement d'un matériau sous l'effet de déformation. Entre les états A et B, le matériau est élastique, il devient ensuite plastique si l'on augmente la déformation jusqu'en C. Relâcher la contrainte en C fera revenir le matériau dans une nouvelle position d'équilibre D, selon une pente égale à celle de son comportement élastique.

III.2.3- La loi de Hooke :

Si l'on reste en deca d'une certaine limite, la limite élastique, les déformations subies par un cristal sont réversibles. De plus, pour de faibles déformations, on constate que la quantité de déformation est proportionnelle aux contraintes appliquées, cela implique que le

tenseur des déformations d'un cristal peut être reliées au tenseur des contraintes par une loi linéaire (loi de Hooke). On définit ainsi un tenseur de rang 4, C de composantes C_{ijkl} où i, j, k et l varient de 1 à 3 tel que :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{III.13}$$

Les symétries des tenseurs de contraintes et de déformations font que ce tenseur de rang 4, C_{ijkl} se ramène généralement à une matrice $C_{\alpha\beta}$, 6×6 (*notation de Voigt*) :

Notation tensorielle	xx	yy	zz	yz	xz	xy
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Le tenseur des contraintes devient un vecteur σ_α tel que :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma_\alpha = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} = \sigma_1 \\ \sigma_{yy} = \sigma_2 \\ \sigma_{zz} = \sigma_3 \\ \sigma_{yz} = \sigma_4 \\ \sigma_{xz} = \sigma_5 \\ \sigma_{xy} = \sigma_6 \end{bmatrix}; \quad \alpha = 1, 2, \dots, 6 \quad \dots\dots(III.14)$$

Le tenseur des déformations devient un vecteur ϵ_β tel que :

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} & \epsilon_{yz} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \rightarrow \epsilon_\beta = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} = \epsilon_1 \\ \epsilon_{yy} = \epsilon_2 \\ \epsilon_{zz} = \epsilon_3 \\ 2\epsilon_{yz} = \epsilon_4 \\ 2\epsilon_{xz} = \epsilon_5 \\ 2\epsilon_{xy} = \epsilon_6 \end{bmatrix}; \quad \beta = 1, 2, \dots, 6 \tag{III.15}$$

La loi de Hooke s'exprime alors :

$$\sigma_\alpha = \sum_{\beta=1}^6 C_{\alpha\beta} \epsilon_\beta \tag{III.16}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (\text{III.17})$$

Les $C_{\alpha\beta}$ représentent les composantes du tenseur des constantes élastiques qui s'est réduit maintenant à une matrice 6×6 , possédant 36 coefficients. Des considérations sur le travail et l'énergie permettent de ramener ce nombre à 21 (cette matrice de 6×6 éléments est symétrique) :

La symétrie du cristal diminue encore le nombre de paramètres indépendants. Dans le système cubique, il n'y en a plus que trois éléments indépendants non nul : C_{11} , C_{12} et C_{44} . La matrice C s'écrit dans ce cas :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{III.18})$$

Dans les systèmes non cubiques et pour le système hexagonal, le nombre d'éléments est réduit à 6 et la matrice C s'écrit dans ce cas :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{III.19})$$

Avec :

$$C_{66} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (\text{III.20})$$

Dans le cas des systèmes orthorhombique, le nombre de éléments est réduit à 9 [7] : $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{44}, C_{55}$ et C_{66} et la matrice C s'écrit :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{III.21})$$

III.3- Les propriétés mécaniques :

III.3.1- Stabilité mécanique :

Les constantes élastiques peuvent être utilisées pour estimer la stabilité mécanique d'une structure cristalline à travers les critères de stabilité mécanique de Born [6]. Une condition pour la stabilité mécanique d'une structure et que son énergie doit être positive si on applique n'importe quelle déformation élastique homogène.

Pour un cristal de structure hexagonale :

$$C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad \text{et} \quad (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (\text{III.22})$$

Et pour une structure orthorhombique :

$$C_{ii} > 0 ; \quad i = 1 \text{ à } 6, \quad C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0, \quad C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \quad (\text{III.23})$$

$$\text{et : } \quad C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0$$

III.3.2- Méthode Voigt-Reuss-Hill pour la structure poly-cristalline :

Le module de compression B peut être calculé pour une structure poly-cristalline en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill (VRH). Les équations de Voigt (V) [7] et Reuss (R) [8] donnent les relations entre les modules de compressibilité et cisaillement et les constantes élastiques (Voigt) et compliance (Reuss). L'approximation Voigt dit que la contrainte à

l'échelle du grain est égale à la contrainte macroscopique alors que l'approximation de Reuss dit que la déformation à l'échelle du grain est égale à la déformation macroscopique. Les valeurs moyenne B_{VRH} et G_{VRH} sont de bonnes approximations pour les modules de compression et cisaillement.

Les équations de Voigt et Reuss sont pour une structure hexagonale :

$$B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{9} \quad (\text{III.24.a})$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \quad (\text{III.24.b})$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{III.24.c})$$

$$G_R = \frac{5}{2} \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]C_{55}C_{66}}{3B_V C_{55}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{12}^2]^2(C_{55} + C_{66})} \quad (\text{III.24.d})$$

Dans le cas d'une structure orthorhombique :

$$B_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{9} \quad (\text{III.25.a})$$

$$G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})}{15} \quad (\text{III.25.b})$$

$$B_R = \frac{1}{S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (\text{III.25.c})$$

$$G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (\text{III.25.d})$$

Où : $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$ est la matrice compliance élastique.

Hill [9] proposa une valeur moyenne $B_H = \frac{(B_V + B_R)}{2}$ et $G_H = \frac{(G_V + G_R)}{2}$.

L'estimation du rapport de Poisson, σ , et du module de Young, E , sont obtenus en substituant les valeurs appropriées de B et G dans :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.26.a})$$

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.25.b})$$

III.3.3- Le comportement ductile/fragile des matériaux :

Selon Pettifor [10], la pression de Cauchy positive indique une liaison métallique préférentielle, alors que les valeurs négatives correspondent à une liaison covalente directionnelle.

Pour les matériaux ductiles avec un caractère de liaison métallique, les critères sur la pression de Cauchy, pour une structure hexagonale, sont :

$$C_{13}-C_{44}>0 \text{ et } C_{12}-C_{66}>0$$

Et pour une structure orthorhombique, sont :

$$C_{13}-C_{55}>0, C_{23}-C_{44}>0 \text{ et } C_{12}-C_{66}>0.$$

Le rapport de Pugh G/B [11] a été originalement introduit pour distinguer entre un comportement ductile (valeurs de G/B faibles) et un comportement fragile (valeurs de G/B élevées) des métaux poly-cristallins. La transition est observée pour un rapport critique G/B qui dépend de la structure cristalline du matériau considéré [12, 13]. Pour les matériaux isotropiques, le rapport G/B est uniquement relié au coefficient de Poisson qui conduit à un coefficient de Poisson critique équivalent. Pour les métaux poly-cristallins, la transition du fragile au ductile est observée pour une valeur moyenne $(G/B)_{\text{crit}} \sim 0.5$. Plus tard, Pettifor introduisit un second critère liant la transition fragile à ductile dans les matériaux cubique cristallins à la pression de Cauchy ($C_{12}-C_{44}$), un paramètre lié au caractère directionnel des liaisons [10].

III.3.4- L'anisotropie des matériaux :

Le degré d'anisotropie des solides est mesuré par le facteur d'anisotropie Zener (A).
Pour une structure hexagonale :

$$A = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (\text{III.27})$$

Les trois facteurs d'anisotropie peuvent mesurer l'anisotropie élastique d'un cristal orthorhombique :

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{33} + C_{22} - 2C_{23}}, \quad A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{33} + C_{11} - 2C_{13}} \quad \text{et} \quad A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (\text{III.28})$$

Pour les plans de cisaillement (100), (010) et (001), respectivement. Pour un matériau isotropique $A_i = 1$ ($i = 1$ à 3). De plus, l'indice anisotropique universel (A^U) [14] et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) [15] peuvent aussi mesurer l'anisotropie élastique d'un cristal :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \quad (\text{III.29.a})$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (\text{III.29.b})$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (\text{III.29.c})$$

Pour les matériaux isotropiques, ces coefficients doivent être nuls.

III.3.5- La température de Debye :

Les vitesses de l'onde sonore transversale et longitudinale d'un agrégat poly-cristallin sont obtenues en utilisant :

$$v_l = \sqrt{\frac{B + \frac{4G}{3}}{\rho}} \quad (\text{III.30.a})$$

Et :

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III.30.b})$$

Où : ρ est la densité de masse du matériau. La vitesse du son moyenne et la température de Debye peuvent être calculé à partir des relations :

$$\frac{1}{v_{moyenne}^3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad (\text{III.31.a})$$

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 n V^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{3}} v_{moyenne} \quad (\text{III.31.b})$$

Où : \hbar est la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, n le nombre des atomes et V le volume de la maille élémentaire.

III.4- Les propriétés thermodynamiques :

Afin d'étudier les propriétés thermodynamique (tel que la capacité calorifique), nous avons employé le modèle quasi-harmonique implémenté dans le code de calcul GIBBS2 [16, 17]. La fonction de Gibbs non-équilibre $G^*(V; P, T)$ est définie par :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + pV + A_{vib}(\theta(V); T) \quad (\text{III.32})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale de la maille élémentaire, p désigne la pression statique ; V et T sont le volume de la maille et la température respectivement. La température de Debye est désignée par $\theta(V)$; A_{vib} est l'énergie libre de Helmholtz de vibration. Dans le modèle quasi-harmonique [6], en considérant la densité de l'effet des phonons, A_{vib} est exprimée comme suit :

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{III.33})$$

Où : n est le nombre atomique dans la formule unitaire et $D(\theta/T)$ est l'intégrale de Debye définie par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{III.34})$$

La température de Debye est donnée par :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} (6\pi^2 n V^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III.35})$$

Dans l'équation (III.35), M est la masse moléculaire relative dans la maille unitaire, B_S est le module de compression σ le rapport de Poisson. B_S et $f(\sigma)$ sont exprimées par :

$$B_S = B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.36})$$

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.37})$$

Dans ce travail, le rapport de Poisson est pris égale **0.25** qui est la valeur par défaut dans le code de calcul GIBBS2. De plus, la capacité calorifique C_V sous des conditions différentes peut être calculée par la relation :

$$C_V = 12nk_B D(\theta_D / T) - \frac{9nk_B \theta_D / T}{e^{\theta_D / T} - 1} \quad (\text{III.38})$$

Les méthodes de calcul plus détaillées sur les propriétés thermodynamique peuvent être trouvées dans la référence [17].

III.5- Références du chapitre III :

- [1] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics, Saunders College: Philadelphia* (1976).
- [2] M. Segall, M. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, K. Refson, M. Payne, *CASTEP version 3.2 Ab-initio Total Energy Program* (2004).
- [3] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833-1846 (1955).
- [4] Warren E. Pikett, *Computer Physics Repport* **9**, (1989) 115.
- [5] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals – Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, UK, pp. 131-149 (1985).
- [6] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford University Press, UK, (1954).
- [7] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, (1928).
- [8] A. Reuss, *Z. Angew. Math.Mech.* **9**, 49 (1929).
- [9] R. Hill, *Proc. Phys Soc. London***A65**, 349 (1952).
- [10] D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* **8**, 345 (1992).
- [11] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
- [12] J.R. Rice and R. Thompson, *Phil. Mag.* **29**, 73 (1974).
- [13] A.H. Cottrell, in *Advances in Physical Metallurgy*, edited by J.A. Charles and G.C. Smith (Institute of Metals, London, pp. 181-187 (1990).
- [14] P. Ravindran, Lars Fast,P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* **84**, 4891 (1998).
- [15] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 055504 (2008).
- [16] A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, “Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model. I. Robust treatment of the static data”, *Comput. Phys. Commun.* **182** (2011)
- [17] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, “GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model”, *Comput. Phys. Commun.* **158** (2004) 57.

CHAPITRE IV :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV- Résultats et Discussions :

IV.1- Introduction :

Les intermétalliques ternaires *RETX* sont composés d'un élément terre rare (*RE*), un métal de transition (T) du groupe *VIII* et un élément (X) du groupe principal du bloc p (exemple Si) [1]. L'introduction des métaux de transition et les éléments p modifient les interactions entre les atomes de terre rares dans les composés *RETX* menant ainsi une large variabilité de leurs propriétés physiques intéressantes comme l'effet magnétocalorifique (MCE) et la magnéto-résistance (MR).

Dans le domaine de recherche des matériaux magnétiques, les composés *RETX* ont toujours éveillé d'un intérêt spécial mais aucune étude ne traite les propriétés élastiques alors que les composants magnéto-mécaniques devraient être d'une grande importance. Il est aussi important de connaître les propriétés élastiques dans le but d'évaluer la dureté des matériaux qui sont utilisés pour la fabrication de n'importe quels composants.

Ainsi, la majeure partie des efforts expérimentaux ont été concentrés sur les caractérisations de leurs propriétés structurales et magnétiques. Comme un travail complémentaire aux études expérimentales, nous voulons étudier théoriquement, par des calculs de DFT en utilisant le programme VASP, les propriétés structurales et le comportement mécanique des intermétalliques *RETX* : ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt), YTX (Y est l'Yttrium et T = Ni, Ir et X = Si, Ge, Sn, Pb), *REMgGa* (*RE* = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu) et *REAuGe* (*RE* = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu). Ces matériaux fournissent beaucoup de résultats sur les propriétés structurales qui pourraient être comparées à nos calculs de premier principe pour vérifier leurs fiabilités. De plus, des propriétés structurales de quelques composés, qui n'étaient pas encore étudiés expérimentalement, seront fournies dans ce travail. Bien que, l'intérêt principal des intermétalliques *RETX* est leurs propriétés magnétiques, il y a une forte relation entre les propriétés structurales, mécaniques et celles magnétiques. Ceci rend cette étude tout à fait intéressante pour les expérimentalistes qui travaillent sur le magnétisme et l'étude structurale. Le deuxième objectif est également de comparer les propriétés élastiques des différentes classes des matériaux intermétalliques à la même structure cristalline afin d'identifier si certains arrangements communs ou symétries existent, comme c'a été observé expérimentalement dans le passé entre le module de Young *E* et le module de cisaillement *G* dans les matériaux poly-cristallins [2].

IV. 2- Méthode de calcul :

Les calculs ont été effectués dans le cadre de la DFT (voir chapitre II) implémenté dans le code VASP [3- 6]. L'interaction électron-ion est décrite par les pseudo-potentiels PAW (Projector Augmented Wave) [7- 9]. Pour l'interaction échange-corrélation, l'approximation GGA-PBE (voir paragraphe II.3.4) a été utilisée [10].

Les calculs ont été effectués avec haute précision dans lequel l'énergie de coupure (E_{cut}) a été fixé à des valeurs de 250 eV jusqu'à 650 eV dépendamment du composé étudié. Pour calculer l'énergie totale, l'intégration de la zone de Brillouin a été accomplie par la méthode tétraèdron avec la correction de Blöchl [11]. Pour la génération des points-k spécieux, nous avons utilisé la méthode de Monkhorst et Pack [12] (voir paragraphe II.4.2.2). Les grilles des point-k utilisées sont $7 \times 13 \times 7$ pour les composées ScTSi et YTX et $7 \times 7 \times 13$ pour REMgGa et REAuGe.

Pour les potentiels des éléments de terre rare dans le code VASP, nous avons utilisé les soi-disant "potentiels gelés" qui ont gardé les électrons- f gelés dans le cœur (qui ne sont pas pris en considération comme électrons de valence) car les calculs avec les potentiels contenant des électrons- f ne convergent pas en générale.

Pour la relaxation de la structure cristalline, nous avons utilisé la méthode Methfessel-Paxton [13] du premier ordre et la méthode du gradient conjugué jusqu'à ce que les forces agissants sur les atomes sont inférieures à 10^{-6} eV/Å et la convergence de l'énergie totale inférieur à 10^{-7} eV.

Pour tous les composés considérés, nous avons relaxé complètement le volume de la cellule et les positions ioniques des atomes dans les coordonnées réciproques qui est supporté par VASP. La structure entière est relaxée pour atteindre l'état fondamental où les paramètres du réseau et les coordonnées atomiques fractionnels sont optimisés simultanément.

Le tenseur élastique est déterminé en effectuant neuf distorsions du réseau et les constantes élastiques sont déduit des relations contrainte-déformation [14, 15].

IV.3- Propriétés structurales et élastiques des Silicides ternaires ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) et des composés intermétalliques équiatomiques YTX (T = Ni, Ir et X = Si, Ge, Sn, Pb) :

IV.3.1- Propriétés structurales :

Les composés Silicides ternaires : scandium (élément du groupe *IIIB*) et le métal de transition $3d/4d/5d$ c.à.d. ScTSi (T = Co, Ni, Cu ($3d$), Ru, Rh, Pd ($4d$), Ir, Pt ($5d$) du groupe *VIIIB*) et les tétraèdres équiatomiques YTX (Y est l'Yttrium, T = Ni, Ir; X = Si, Ge, Sn, Pb du

groupe IVA sont les tétralures) se cristallisent dans la structure cristalline de type TiNiSi (groupe d'espace Pnma $Z = 4$ N° 62) [16- 27] (voir Figure IV.1). Tous les 3 atomes sont situés dans les positions $4c$ ($x, 0.25, z$). Les paramètres de réseau (a , b et c) calculés ainsi que le volume (V) de la maille sont présentés sur le Tableau IV.1 avec les valeurs expérimentales [16- 27] pour comparaison. Toutes ces valeurs sont tracées sur la Figure IV.2. Pour les composés ScTSi, nous trouvons un bon accord avec une incertitude de 0.65% pour c , 0.7% pour b , 0.95 % pour a et 1.5% pour V . Pour les composés YTX, nous trouvons un bon accord de 1% pour les paramètres de réseau et 3% pour le volume de la maille élémentaire. Les positions atomiques de ScTSi (les coordonnées x et z des atomes Sc, T et Si) et ceux de YTX (les coordonnées x et z des atomes Y, T et X) sont représentées sur le Tableau IV.2 et comparées aux valeurs expérimentales [16, 20]. Nous trouvons aussi un bon accord. Des valeurs prédictives sont fournies pour quelques matériaux qui ne sont pas encore déterminés expérimentalement.

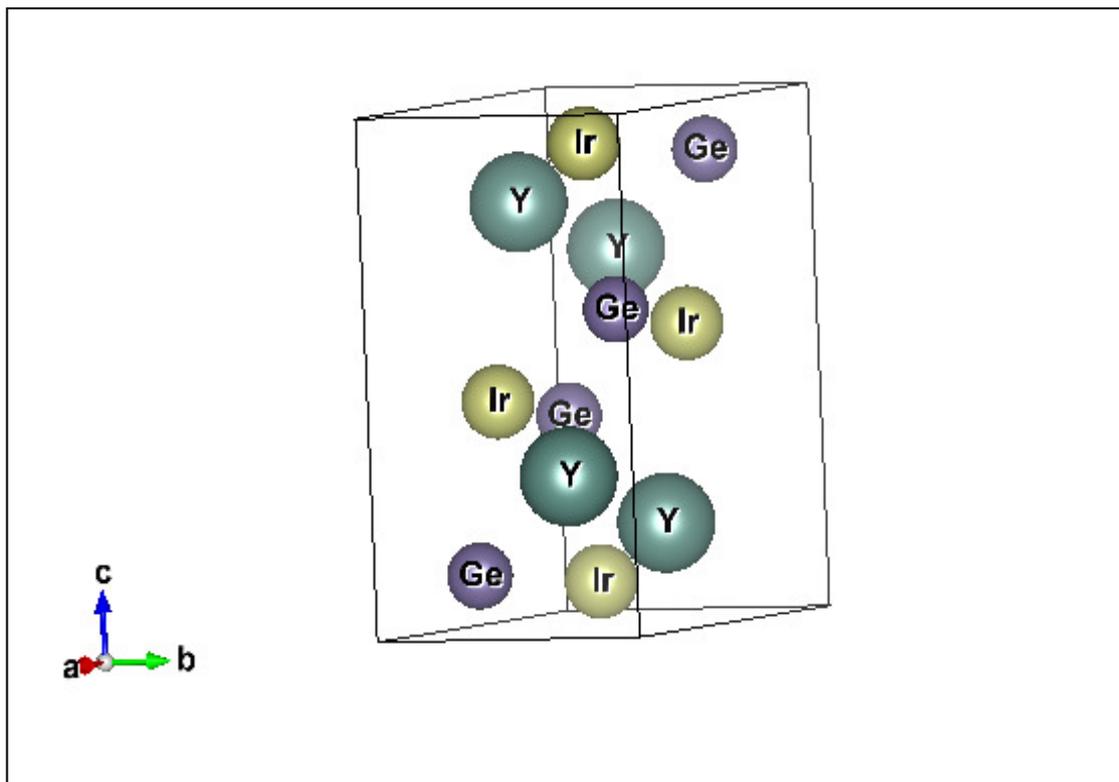


Figure IV.1 : La structure cristalline de YIrGe de type TiNiSi (groupe d'espace Pnma $Z=4$ N° 62).

Tableau IV.1 : Les paramètres de maille (a , b et c) et les volumes des mailles (V) des composés ScTSi et YTX. Entre parenthèse est l'incertitude relative (%).

	a (nm)	b (nm)	c (nm)	V (nm ³)	E_{Form} (eV)
ScCoSi	0.6432 (0.24)	0.3982 (0.10)	0.6835 (1.47)	0.1750 (1.13)	-0.826
Exp [16]	0.6416	0.3978	0.6937	0.1771	
[17]	0.6419	0.3953	0.6896	0.1750	
ScNiSi	0.6431 (0.38)	0.4008 (0.03)	0.6961 (0.14)	0.1794 (0.27)	-0.891
Exp [16]	0.6407	0.4007	0.6970	0.1789	
[17]	0.6383	0.4011	0.6868	0.1784	
ScCuSi	0.6562 (0.09)	0.3984 (0.21)	0.7229 (0.12)	0.1890 (0.24)	-0.662
Exp [16]	0.6568	0.39759	0.7221	0.1886	
[18]	0.6566	0.3976	0.7224	0.1886	
ScRuSi	0.6652 (0.50)	0.4161 (1.56)	0.6981 (0.97)	0.1932 (1.08)	-0.876
Exp [16]	0.6619	0.4097	0.7049	0.1911	
ScRhSi	0.6522 (0.79)	0.4070 (0.56)	0.7259 (0.17)	0.1927 (1.53)	-1.102
Exp [16]	0.6471	0.40475	0.7246	0.1898	
[19]	0.64736	0.4050	0.72483	0.1900	
ScPdSi	0.6585 (0.52)	0.4026 (1.08)	0.7534 (2.04)	0.1998 (1.47)	-0.976
Exp [16]	0.6551	0.40703	0.7383	0.1969	
[19]	0.6543	0.4069	0.7304	0.1969	
ScIrSi	0.6477 (0.91)	0.4066 (0.66)	0.7318 (0.19)	0.1927 (1.76)	-1.142
Exp [16]	0.64191	0.40393	0.7304	0.1894	
[19]	0.6418	0.4036	0.7299	0.1891	
ScPtSi	0.6603 (0.51)	0.4155 (0.56)	0.7319 (0.60)	0.2008 (1.77)	-1.191
Exp [16]	0.6566	0.4130	0.7275	0.1973	
YNiSi	0.6877 (0.17)	0.4157 (0.07)	0.7181 (0.29)	0.2053 (0.05)	-0.940
(Exp) [20]	0.6865	0.4154	0.7201	0.2054	
[19]	0.6870	0.4155	0.7205	0.2057	
YNiGe	0.6935 (0.51)	0.4233 (0.71)	0.7301 (0.19)	0.2123 (1.42)	-1.254
(Exp) [20]	0.6900	0.4203	0.7287	0.2113	
[21]	0.6970	0.4212	0.7258	0.2131	
[22]	0.6902	0.4201	0.7302	0.2117	
YNiSn	0.7147 (0.60)	0.4467 (0.53)	0.7710 (0.57)	0.2461 (1.71)	-0.839
(Exp) [20]	0.7104	0.44436	0.7666	0.2420	
[23]	0.7115	0.4449	0.7665	0.2426	
[24]	0.7121	0.4427	0.7649	0.2411	
[25]	0.7135	0.4448	0.7675	0.2436	
[26]	0.7126	0.4439	0.7674	0.2427	
YNiPb	0.7216 (0.92)	0.4558 (1.00)	0.7838 (1.11)	0.2578 (3.07)	-0.813
(Exp) [20]	0.7150	0.4513	0.7752	0.2501	
[27]	0.7159	0.45176	0.7761	0.2150	
YIrSi	0.6855 (0.99)	0.4229 (1.10)	0.7456 (0.09)	0.2162 (2.02)	-0.440
(Exp) [20]	0.6788	0.4183	0.7464	0.2119	
[19]	0.6789	0.4188	0.7462	0.2122	
YIrGe	0.6889 (0.79)	0.4314 (1.20)	0.7637 (0.23)	0.2269 (2.23)	-0.829
(Exp) [20]	0.68343	0.42628	0.76198	0.2220	
[19]	0.6843	0.4271	0.7619	0.2227	
YIrSn	0.6978 (0.60)	0.4575 (1.31)	0.8057 (1.12)	0.2572 (3.06)	-0.708
(Exp) [20]	0.6936	0.4516	0.7968	0.2496	
YIrPb	0.7028	0.4620	0.8333	0.2706	-0.514

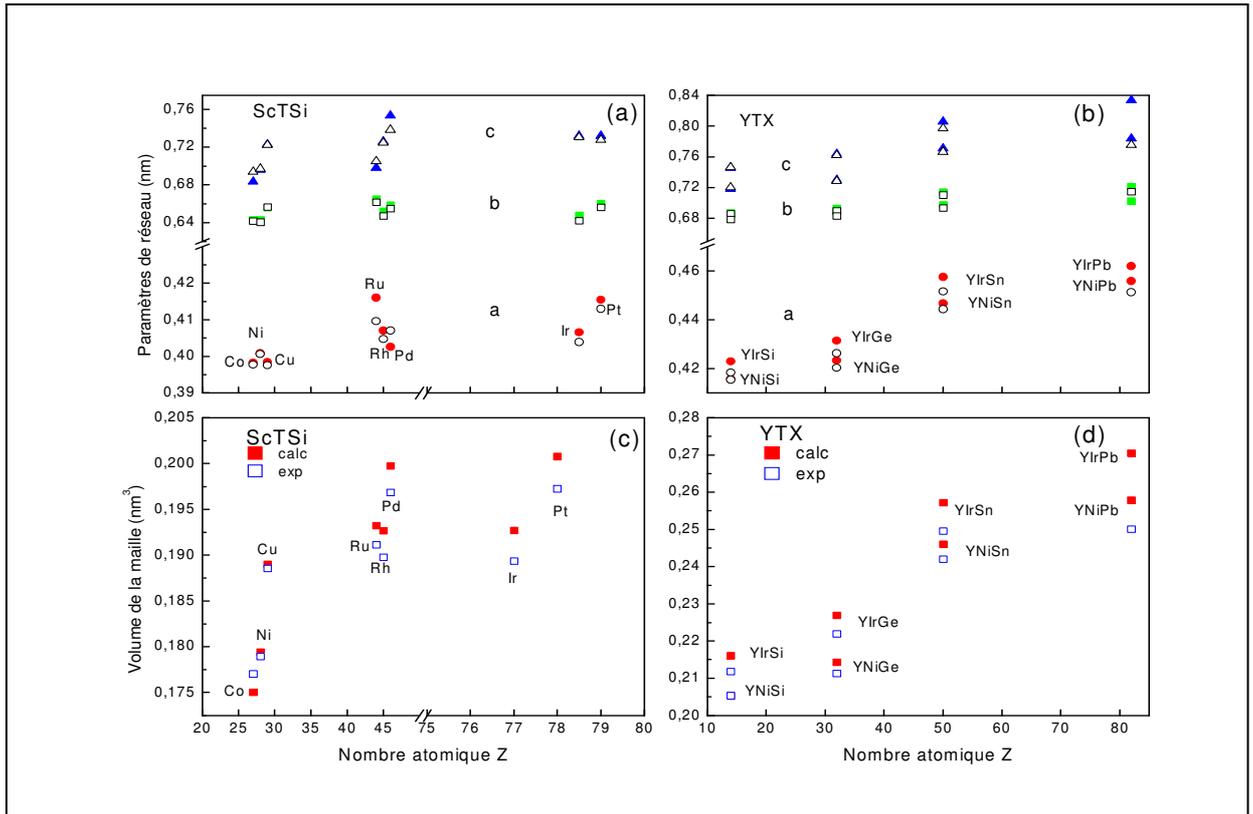


Figure IV.2 : Les paramètres de maille (cercles *a*, carré *b* et triangle *c*) de la phase orthorhombique des composés : **a)** ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) et de **b)** YTX (T = Ni et Ir ; X = Si, Ge, Sn et Pb). Le volume de la maille dans la phase orthorhombique des composés **c)** ScTSi et de **d)** YTX. Les symboles remplis sont obtenus par les calculs et les symboles vident sont ceux des expériences.

La stabilité des composés orthorhombiques ScTSi et YTX peut être déterminé à partir de l'énergie de formation qui est exprimé par :

$$E_{Form} = \frac{1}{12} [E_{tot}(ScTSi) - 4E_{tot}(Sc) - 4E_{tot}(T) - 4E_{tot}(Si)] \quad (IV.1.a)$$

Et :

$$E_{Form} = \frac{1}{12} [E_{tot}(YTX) - 4E_{tot}(Y) - 4E_{tot}(T) - 4E_{tot}(X)] \quad (IV.1.b)$$

Où : $E_{tot}(ScTSi)$ représente l'énergie totale des composés ScTSi ; $E_{tot}(Sc)$, $E_{tot}(T)$ et $E_{tot}(Si)$ sont les énergies totales calculées pour les atomes Sc, T (T=Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) et Si dans leurs structures cristallines les plus stables. L'énergie de formation calculée est représentée dans le Tableau IV.1 et tracée sur la Figure IV.3. Nous obtenons l'ordre de stabilité des composés ScTSi : ScCuSi < ScCoSi < ScRuSi < ScNiSi < ScPdSi < ScRhSi < ScIrSi < ScPtSi et celui des composés YTX : YIrSi < YIrPb < YIrSn < YNiPb < YIrGe < YNiSn < YNiSi < YNiGe.

Tableau IV.2 : Les positions atomiques (coordonnées x et z des atomes Sc, T, Si, Y et X).

ScTSi	x (Sc)	z (Sc)	x (T)	z (T)	x (Si)	z (Si)
ScCoSi	-0.00663	0.69375	0.15209	0.06183	0.29398	0.39038
Exp [16]	-0.00231	0.69494	0.15440	0.06068	0.29105	0.38981
ScNiSi	-0.00626	0.70254	0.18474	0.07953	0.30079	0.40675
ScCuSi	-0.00665	0.68662	0.15721	0.06128	0.29506	0.38838
ScRuSi	-0.00665	0.6866	0.15721	0.06128	0.2951	0.3884
Exp [16]	-0.0006	0.6861	0.15777	0.05977	0.2826	0.3927
ScRhSi	0.00852	0.68927	0.15638	0.06370	0.28593	0.38599
ScPdSi	0.01674	0.68659	0.16063	0.06854	0.2758	0.3854
Exp [16]	0.00922	0.69394	0.17177	0.07213	0.2826	0.3927
ScIrSi	0.0112	0.6857	0.16047	0.06091	0.28836	0.3797
Exp [16]	0.0129	0.6856	0.17177	0.07213	0.2826	0.3927
ScPtSi	-0.00072	0.70041	0.19922	0.08363	0.30625	0.40674
YTX	x (Y)	z (Y)	x (T)	z (T)	x (X)	z (X)
YNiSi	0.00804	0.70152	0.31351	0.41803	0.19156	0.08797
YNiGe	0.0074	0.70671	0.30737	0.4187	0.1971	0.0888
(Exp)	0.0060	0.70747	0.3095	0.4205	0.2006	0.0896
[16]						
YNiSn	0.01305	0.70155	0.29855	0.41352	0.18869	0.08611
YNiPb	0.0121	0.7027	0.2973	0.4165	0.19027	0.08736
(Exp)	0.0093	0.7071	0.2971	0.4177	0.19774	0.08790
[16]						
YIrSi	-0.00212	0.68705	0.34294	0.43240	0.20133	0.10904
(Exp)	0.00526	0.68691	0.15643	0.06423	0.2984	0.3898
[16]						
YIrGe	0.99525	0.69192	0.33876	0.43434	0.20779	0.11004
(Exp)	0.0075	0.6909	0.15963	0.06349	0.2917	0.3882
[16]						
YIrSn	0.0220	0.6880	0.26691	0.39562	0.16468	0.07233
(Exp)	0.0186	0.6912	0.27143	0.39744	0.16833	0.07396
[16]						
YIrPb	0.0196	0.6830	0.2506	0.3964	0.1630	0.0732

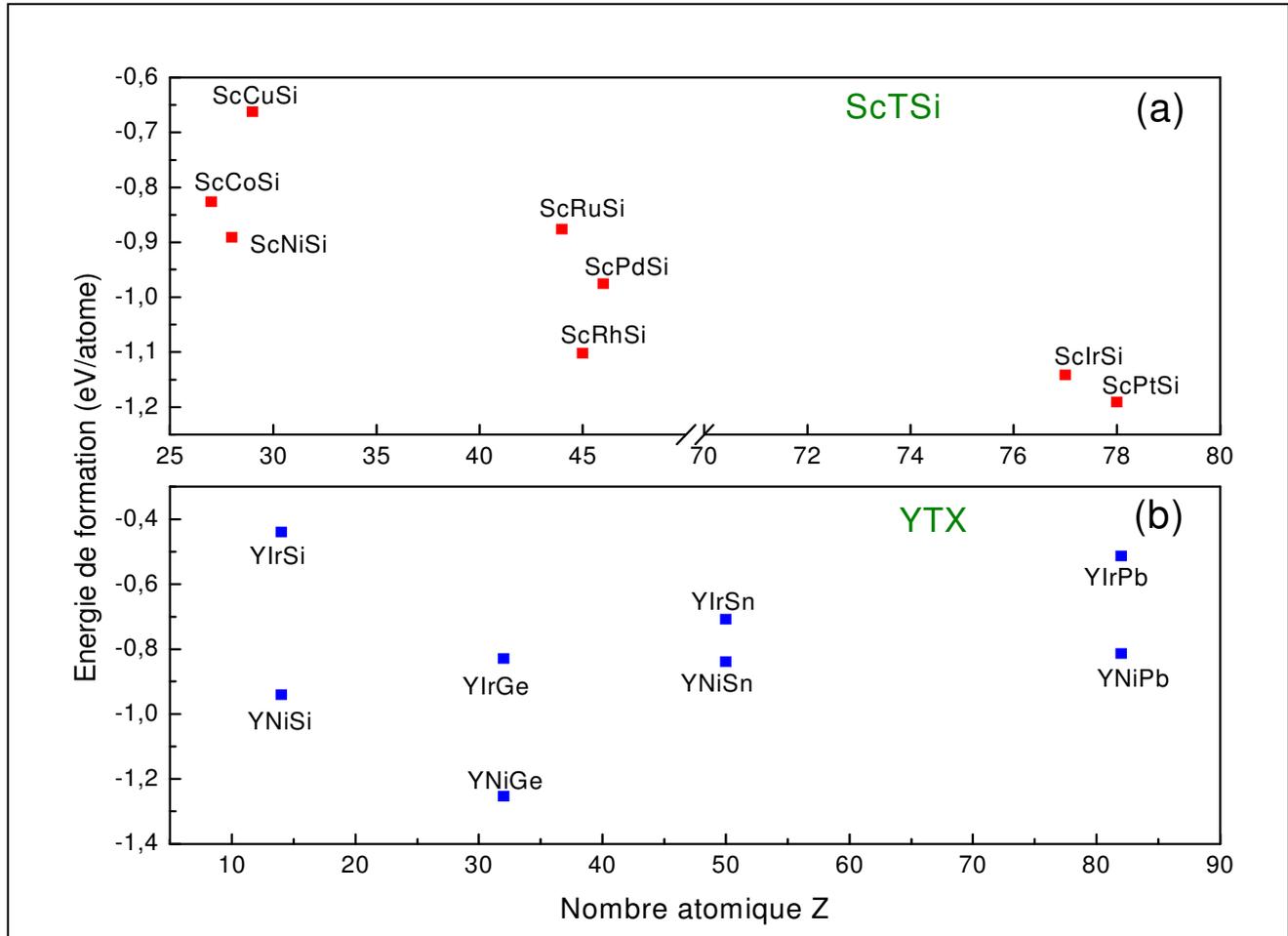


Figure IV.3 : Energie de formation des composés dans la phase orthorhombique de **a)** ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) et de **b)** YTX (T = Ni et Ir ; X = Si, Ge, Sn et Pb).

IV.3.2- Propriétés élastiques :

Pour les structures cristallines orthorhombiques et en tenant compte de toutes les symétries, le nombre de constantes élastiques indépendantes est réduit à neuf : C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} et C_{66} (voir paragraphe III.2.3).

Les valeurs obtenues des constantes élastiques sont présentées dans le Tableau IV.3. Elles peuvent être employées pour estimer la stabilité mécanique de la structure cristalline par les critères de stabilité élastiques bien connus dite de Born (voir paragraphe III.3.1). Une condition pour la stabilité mécanique d'une structure est que son énergie de déformation doit être positive pour n'importe quelle déformation élastique homogène.

Pour un cristal orthorhombique, cette condition peut être énoncée comme suit :

$$C_{ii} > 0 \quad (i = 1 \text{ à } 6), \quad C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0, \quad C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \quad C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0$$

$$\text{et } C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0 \quad (\text{IV.2})$$

Nous constatons que tous les alliages de ScTSi et d'YTX répondent aux critères de stabilité et sont tous mécaniquement stables.

Tableau IV.3 : Les constantes élastiques des composés ScTSi et des composés YTX.

ScTSi	C_{11} (GPa)	C_{22} (GPa)	C_{33} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{13} (GPa)	C_{23} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{55} (GPa)	C_{66} (GPa)
ScCoSi	232.31	257.16	190.55	64.52	104.65	109.714	96.86	103.63	84.94
ScNiSi	214.76	243.77	222.77	62.28	79.02	112.65	57.49	94.64	67.7
ScCuSi	196.68	192.35	180.95	62.58	51.99	106.36	68.68	89.52	61.96
ScRuSi	227.07	220.15	221.95	98.31	110.85	156.14	79.36	65.97	36.42
ScRhSi	229.77	239.21	232.49	88.6	88.57	137.9	90.54	94.84	78.46
ScPdSi	203.08	167.49	209.51	72.02	85.74	129.27	58.53	79.38	58.69
ScIrSi	256.62	278.5	288.42	92.83	127.34	147.46	100.72	109.33	100.1
ScPtSi	210.53	245.9	249.3	80.15	88.97	158.35	40.02	88.68	60.97
YIrGe	207.0	216.5	203.6	69.7	103.8	117.6	68.0	84.0	65.8
YIrSi	247.0	246.6	203.7	79.3	111.5	123.9	87.2	104.8	78.8
YIrSn	156.4	191.0	186.5	77.1	84.5	117.4	41.9	52.6	17.8
YIrPb	126.3	150.9	151.1	68.5	62.6	101.1	32.5	35.4	13.0
YNiGe	162.7	185.6	166.8	49.3	62.7	92.8	55.0	66.3	60.8
YNiPb	187.9	180.5	177.2	51.4	62.5	108.1	59.0	53.6	58.7
YNiSi	182.4	210.0	160.6	52.6	70.9	91.9	60.5	86.6	66.2
YNiSn	149.0	142.1	135.6	41.9	53.7	88.1	47.4	40.3	45.6

Les modules de compression (B_H) et de cisaillement (G_H) peuvent être calculés pour une structure poly-cristalline en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill (voir paragraphe III.3.2). Les valeurs obtenues pour les modules de compression et de cisaillement sont représentées sur le Tableau IV.4. Pour le module de compression (B_H), nous n'avons trouvé aucun résultat expérimental publié. Le moyen le plus consistant, pour vérifier la qualité des modules de compression (B_H) obtenus à partir des constantes élastiques, est de calculer le

module de compression B_0 à partir de l'énergie totale (E) calculée pour quelques volumes différents et en utilisant l'équation bien connue de Birch et Murnaghan pour fiter les valeurs $E-V$. Les valeurs obtenues pour B_0 sont représentés sur le Tableau IV.4 pour la comparaison avec B_H . Nous voyons que B_0 et B_H sont en bon accord pour la plus part des composées avec une incertitude inférieur à 2% à l'exception de YNiGe, YNiSn, YIrSi et ScPtSi à environ de 3% et YNiPb à 5%.

En considérant le critère de Pettifor sur la pression de Cauchy pour chaque plan (010), (100) et (001) c. à. d. $C_{13}-C_{55}>0$, $C_{23}-C_{44}>0$ et $C_{12}-C_{66}>0$ (voir paragraphe III.3.3) pour les matériaux ductiles avec un caractère de liaison métallique et le critère de Pugh sur le rapport $G/B < 0.5$ pour les matériaux ductiles, nous observons un comportement malléable (ductile) seulement pour les composés ScTSi ($T = Ru, Pd, Pt$) et YNiSn (voir le Tableau IV.4). Nous constatons que les liaisons des composés YIrX ($X = Si, Ge$ et Sn) et YNiPb sont partiellement covalentes avec $G/B < 0.5$ et pourraient probablement avoir une ductilité modérée. Au contraire, nous trouvons que les liaisons des composés ScTSi ($T = Co, Ni, Cu, Rh, Ir$), YNiGe et YNiSi sont covalentes ou possède un rapport $G/B > 0.5$ menant à un comportant fragile.

Tableau IV.4 : Module de compressibilité(B), Module de cisaillement (G), Module de Young (E) en GPa, Rapport de Poisson (σ), Rapport de Pugh (G/B) et la Pression de Cauchy en GPa.

ScTSi	B_H	B_0	G_H	E	σ	G/B	$C_{12}-C_{66}$	$C_{13}-C_{55}$	$C_{23}-C_{44}$
ScCoSi	137.3	139	79.9	200.7	0.256	0.582	-20.4	1.0	12.9
ScNiSi	131.3	134	71.0	180.4	0.271	0.540	-5.4	-15.6	55.2
ScCuSi	111.9	112	64.9	163.1	0.257	0.580	0.6	-37.5	37.7
ScRuSi	154.9	153	53.1	142.9	0.346	0.343	61.9	44.9	76.8
ScRhSi	147.2	148	76.4	195.3	0.279	0.519	10.1	-6.3	47.4
ScPdSi	126.5	128	55.4	145.1	0.309	0.438	13.3	6.4	70.7
ScIrSi	171.7	170	90.6	231.2	0.276	0.528	-7.3	18.0	46.7
ScPtSi	148.3	152	60.0	158.7	0.322	0.405	19.2	0.3	118.3
YIrGe	133.7	134	63.9	165.4	0.294	0.478	-13.7	-15.8	25.8
YIrSi	147.4	144	76.3	195.2	0.28	0.518	-11.4	-3.6	32.1
YIrSn	119.2	120	36.4	99.0	0.362	0.305	-3.8	13.4	42.4
YIrPb	97.5	96	27.0	74.15	0.373	0.277	55.5	27.2	88.2
YNiGe	102.0	105	56.1	142.1	0.268	0.550	-7.3	8.8	49.4
YNiPb	109.4	84	54.2	139.6	0.287	0.496	0.5	6.7	45.0
YNiSi	108.8	111	63.1	158.7	0.257	0.580	3.9	19.9	51.8
YNiSn	87.9	91	41.3	107.1	0.297	0.470	58.2	4.5	78.9

Les valeurs du rapport de Poisson (σ) et du module de Young (E) obtenus de G et B (voir paragraphe III.3.3) sont représentées dans le Tableau IV.4. Les valeurs du rapport de Poisson varient entre 0.256 et 0.346 qui sont compatibles avec le rapport G/B c.à.d. les matériaux fragiles ont habituellement un rapport de Poisson faible ($\sigma < 0.26$).

Le rapport ($G/E \sim 0.38$) déterminé pour ces matériaux intermétalliques (voir Figure IV.4) est légèrement supérieur à $3/8$ ($3/8 = 0.375$) expérimentalement obtenu pour les matériaux poly-cristallins [2]. Il est également inférieur à 0.39 estimé théoriquement pour les matériaux poly-cristallins-FCC (cubique à faces centrées) et il est supérieur à 0.367 trouvé pour les matériaux poly-cristallins-BCC (cubique à bases centrées) [28]. Ceci est en bon accord avec nos résultats numériques.

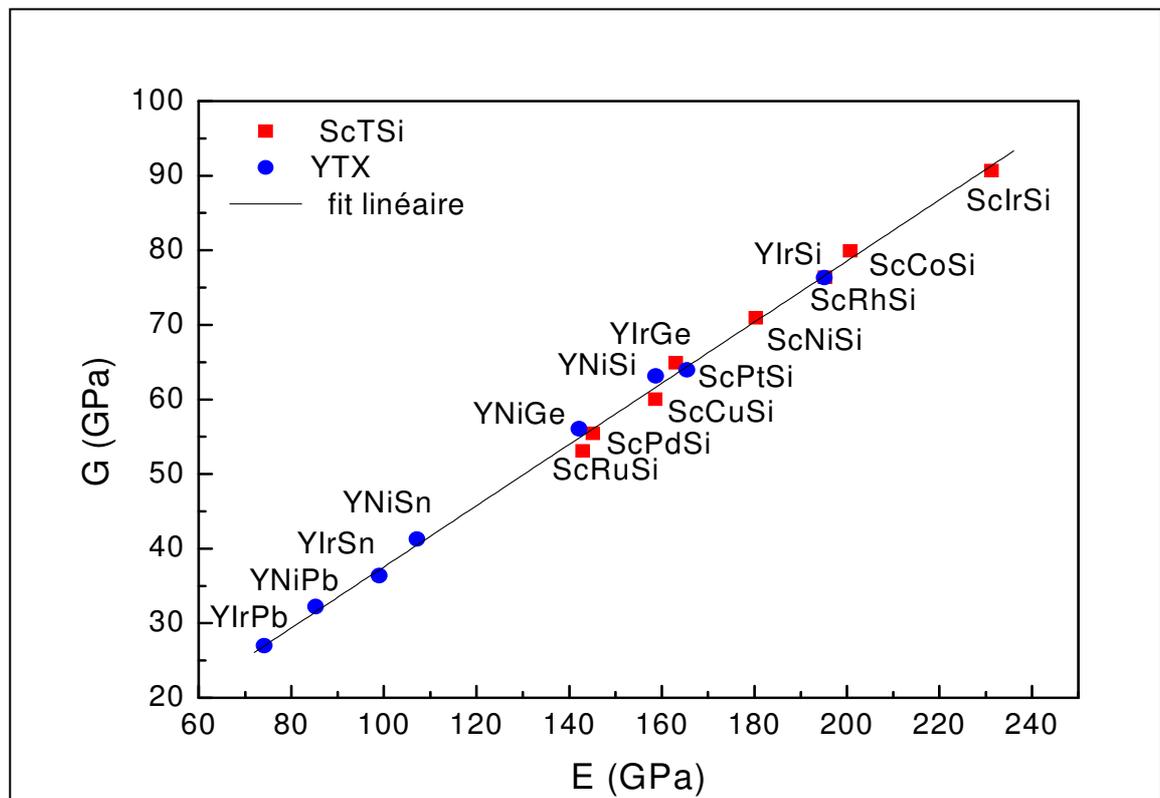


Figure IV.4 : Le module de cisaillement G de ScTSi ($T = \text{Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt}$; symbole carré) et de YTX ($T = \text{Ni et Ir}$; $X = \text{Si, Ge, Sn et Pb}$; symbole circulaire) en fonction du module de Young E . La droite $G=3/8 E$ est observée expérimentalement pour les métaux poly-cristallins.

Tableau IV.5 : les facteurs de Zener A_i ($i = 1$ à 3), l'indice d'anisotropie universel (A^U) et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) des alliages ScTSi et YTX.

ScTSi	A_1	A_2	A_3	A^U	A_B (%)	A_G (%)
ScCoSi	1.81	1.82	0.94	0.52	0.14	5.0
ScNiSi	0.82	1.57	0.811	0.230	0.63	2.1
ScCuSi	1.004	2.23	0.939	0.401	0.49	3.8
ScRuSi	1.40	2.03	0.581	0.723	0.44	6.7
ScRhSi	1.27	1.94	1.076	0.304	0.49	2.9
ScPdSi	0.97	2.68	1.036	0.685	1.38	6.2
ScIrSi	1.39	1.61	1.15	0.218	0.86	2.0
ScPtSi	0.57	1.99	0.82	0.590	1.93	5.2
YIrGe	1.35	1.82	0.93	0.33	0.42	3.10
YIrSi	1.53	2.07	0.94	0.47	0.02	4.45
YIrSn	0.97	1.50	0.36	0.92	2.46	19.44
YIrPb	0.85	1.42	0.37	0.95	1.75	8.33
YNiGe	1.08	1.59	0.97	0.20	0.75	1.83
YNiPb	0.98	1.52	0.88	0.32	0.45	2.99
YNiSi	1.20	1.86	0.92	0.34	0.45	3.23
YNiSn	1.07	1.58	0.88	0.41	0.39	3.88

Pour étudier l'anisotropie des intermétalliques ScTSi et YTX, nous avons calculé (voir paragraphe III.3.4) les trois facteurs d'anisotropie (A_i ; $i=1$ à 3) pour les plans de cisaillement (100), (010) et (001). Les valeurs obtenues pour les intermétalliques ScTSi et YTX sont représentées sur le Tableau IV.5. Nous voyons que les valeurs de A_i sont toutes différentes de un ($A_i \neq 1$, $i=1$ à 3), ce qui indique que les composés ScTSi et YTX sont des matériaux anisotropes élastiquement. De plus, nous avons calculé l'indice anisotropique universel (A^U) et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) qui peuvent aussi mesurer l'anisotropie élastique d'un cristal (voir paragraphe III.3.4). Ces grandeurs doivent s'annuler pour un matériau isotropique. 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 les alliages ScTSi et YTX ont un degré élevé en anisotropie de cisaillement mais seulement une anisotropie faible en compressibilité.

Comme il y a une série de composés comportant des métaux de transition étudiés dans ce travail, nous avons effectué des calculs de la densité d'état DOS et vérifié s'il pourrait y avoir de corrélation entre les propriétés élastiques, le nombre des électrons d des métaux de

transition et les DOS. Pour tous les matériaux ScTSi, les DOS sont similaires. La structure principale au voisinage du niveau de Fermi (E_F) est associée aux électrons- d des métaux de transition entre -6 eV et -2 eV, aux électrons 3s du Si au voisinage de -8 eV et aux électrons 3d du Sc à 2.5 eV. Cependant, nous observons une différence pour ScCuSi, ScPtSi et ScPdSi pour lesquels nous avons le plus grand nombre des électrons- d , 9 pour Pt et 10 pour Cu et Pd.

Il y a un gap (bande interdite) entre -2 eV et le niveau de Fermi et presque aucun électron- d du métal de transition se trouve après E_F (voir Figure IV.5b).

Concernant les propriétés mécaniques (dans la Figure IV.4), le matériau ScTSi avec un module de Young (E) élevé (équivalent à un module de cisaillement (G)) possède un nombre d'électrons- d faible et un comportement décroissant lorsque le nombre des électrons- d croît (8 pour Rh et Ni, 9 pour Pt et 10 pour Cu et Pd). Néanmoins, nous observons une exception pour ScRuSi (7 électrons- d pour Ru) qui possède les plus faibles valeurs de E et G dans cette série de matériaux ScTSi.

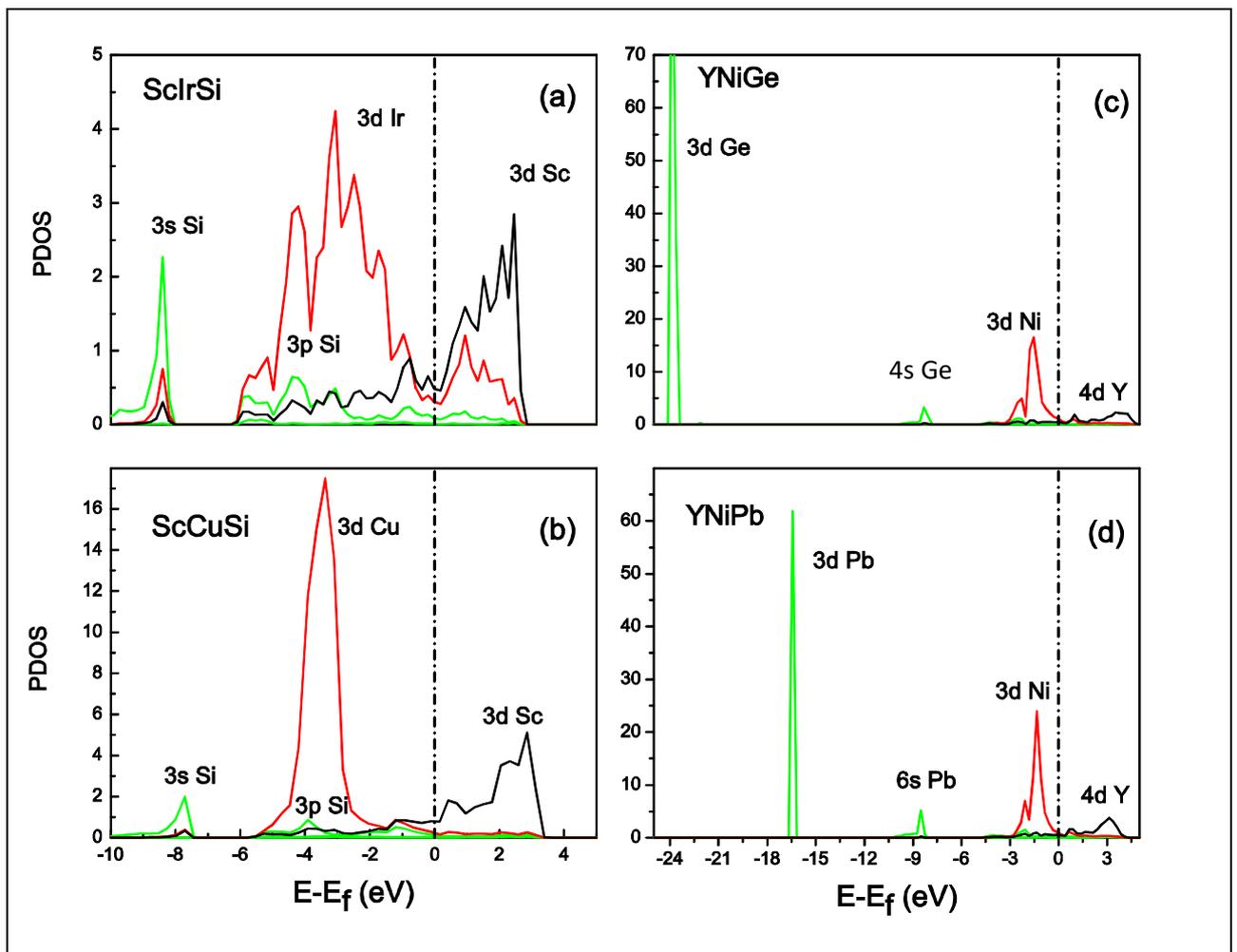


Figure IV.5 : a) La densité d'état électronique (PDOS partielle) de ScIrSi avec aucun gap et b) de ScCuSi avec gap les électrons- d du métal de transition et E_F c) d'YNiGe et d) d'YNiPb.

Concernant les matériaux YNiGe et YNiPb (voir Figures IV.5c et IV.5d) : la structure est associée aux électrons-4*d* de Y au-delà du niveau de Fermi à environ 3 eV, et aux électrons-3*d* de Ni à -1.5 eV pour les deux composés et aux électrons-3*d* de Ge à environ -21 eV, et aux électrons-3*d* de Pb à environ -16.5 eV.

En effet, nous pouvons observer dans la Figure IV.4 que le module de Young et de cisaillement décroissent dans l'ordre suivant de X = Si (0 électrons-*d*, 2 électrons-3*s* et 2 électrons-3*p*), X = Ge (10 électrons-3*d*), X = Sn (10 électrons-4*d*) et X = Pb (10 électrons-5*d*).

Il correspond aux électrons disponibles dans les niveaux d'énergie les plus bas (voir les positions des niveaux d'énergie des électrons-*d* dans les DOS d'YNiGe et YNiPb, Figures IV.5c et IV.5d) qui forment des liaisons fortes.

IV.3.3 Conclusion :

Nous avons effectué des calculs ab-initio des propriétés structurales et mécaniques des Siliciures ternaires ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) et des matériaux intermétalliques équiatomiques YTX (T = Ni, Ir; X = Si, Ge, Sn, Pb), dans la structure cristalline orthorhombique de type TiNiSi, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA de la théorie fonctionnelle de la densité DFT en utilisant la méthode pseudo-potentielle d'onde plane. Les paramètres de maille et les positions atomiques sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. A partir des constantes élastiques calculées, nous avons étudié leur stabilité mécanique et leur comportement fragile/ductile.

En considérant les deux critères, celui de Pettifor sur la pression de Cauchy et celui de Pugh sur le rapport G/B , nous constatons que les liaisons dans les composés ScTSi (T = Ru, Pd, Pt) et YNiSb sont principalement métalliques et ils sont ductiles. Cependant, nous constatons que les liaisons des composés YIrX (X = Si, Ge et Sn) et YNiPb sont principalement covalentes avec $G/B < 0.5$ et pourraient probablement avoir une ductilité modérée. Au contraire, nous trouvons que les liaisons des composés ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Rh, Ir), YNiGe et YNiSi sont covalentes ou possède un rapport $G/B > 0.5$ menant à un comportement fragile.

Le facteur de Zener est trouvé plus grand que 1 et l'indice d'anisotropie universel (A^U), le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) sont plus grand de zéro ce qui indique que les composés ScTSi et YTX sont des matériaux élastiquement anisotropes.

Une forte corrélation entre G et E est trouvée ($G/E \sim 0.38$) pour ces matériaux intermétalliques, qui est légèrement plus grande de la valeur expérimentale $3/8$ pour les métaux poly-cristallins, suggérant ainsi une bonne confiance en nos résultats numériques.

Finalement, à partir des DOS, nous trouvons que le matériau ScTSi avec un module de Young élevé (équivalent à un module de cisaillement) possède le plus faible nombre des électrons- d du métal de transition et décroît lorsque le nombre d'électrons- d augmente.

IV.4- Propriétés structurales et élastiques des Gallides ternaires $REMgGa$ ($RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu$) :

IV.4.1- Propriétés structurales :

Les Gallides ternaires $REMgGa$ ($RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu$) se cristallisent dans la structure hexagonale du type ZrNiAl, groupe d'espace $P\bar{6}2m$, N° 189 [29] et les positions atomiques sont RE {3f, $(x,0,0)$ }, Mg {3g, $(x,0,1/2)$ }, Ga {2d, $(1/3,2/3,1/2)$ } et {1a, $(0,0,0)$ } (voir Figure IV.6).

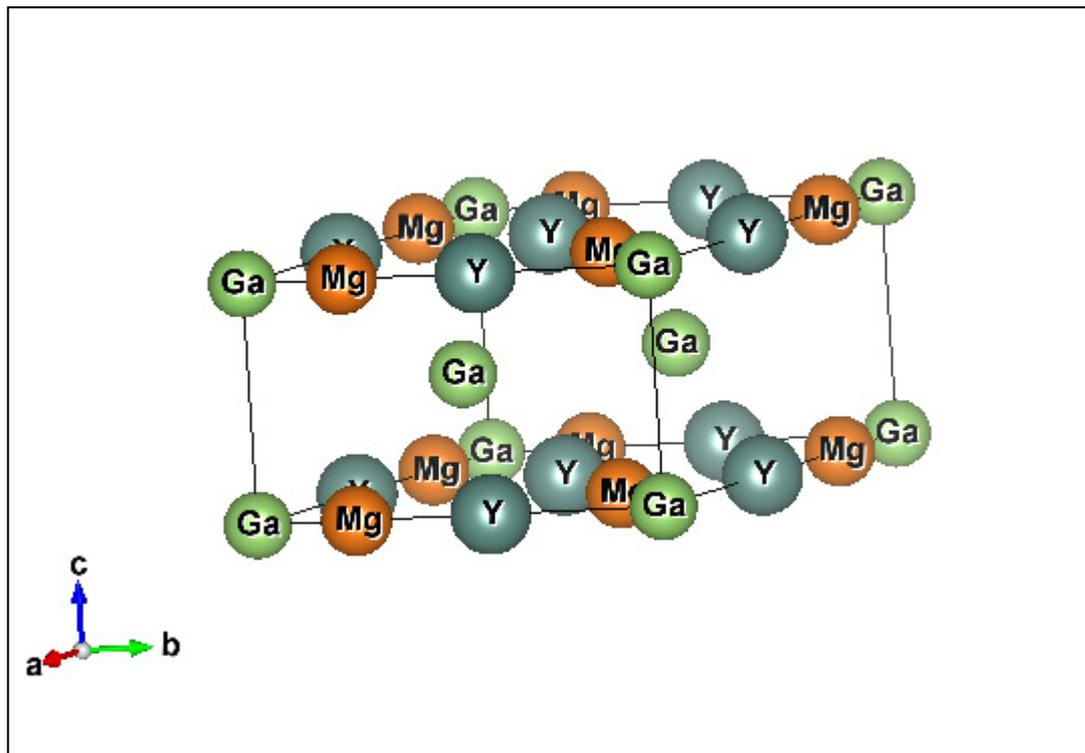


Figure IV.6 : La structure hexagonale de YMgGa de type ZrNiAl, groupe d'espace $P\bar{6}2m$, N° 189.

Les paramètres de réseau (a et c) obtenus et les positions atomique (les abscisses pour RE et Mg) sont présentés sur le Tableau IV.6. Nous avons aussi reporté les valeurs expérimentales [29, 30, 31] pour comparaison. Nous trouvons un bon accord avec une incertitude inférieure à 0.65 % pour c et 0.95 % pour a . Sur la Figure IV.7, nous avons tracé le volume de la maille de $REMgGa$ en fonction du nombre atomique Z .

Nous observons, comme cela a été indiqué dans la réf. [29], que les volumes de ces intermétalliques décroît du composé de Cérium à celui de Lutécium (c.à.d. lorsque Z croît).

La contraction des lanthanides (le rayon ionique décroît lorsque le numéro atomique Z croît) a été découverte en 1920 par le chimiste norvégien Victor Goldschmidt.

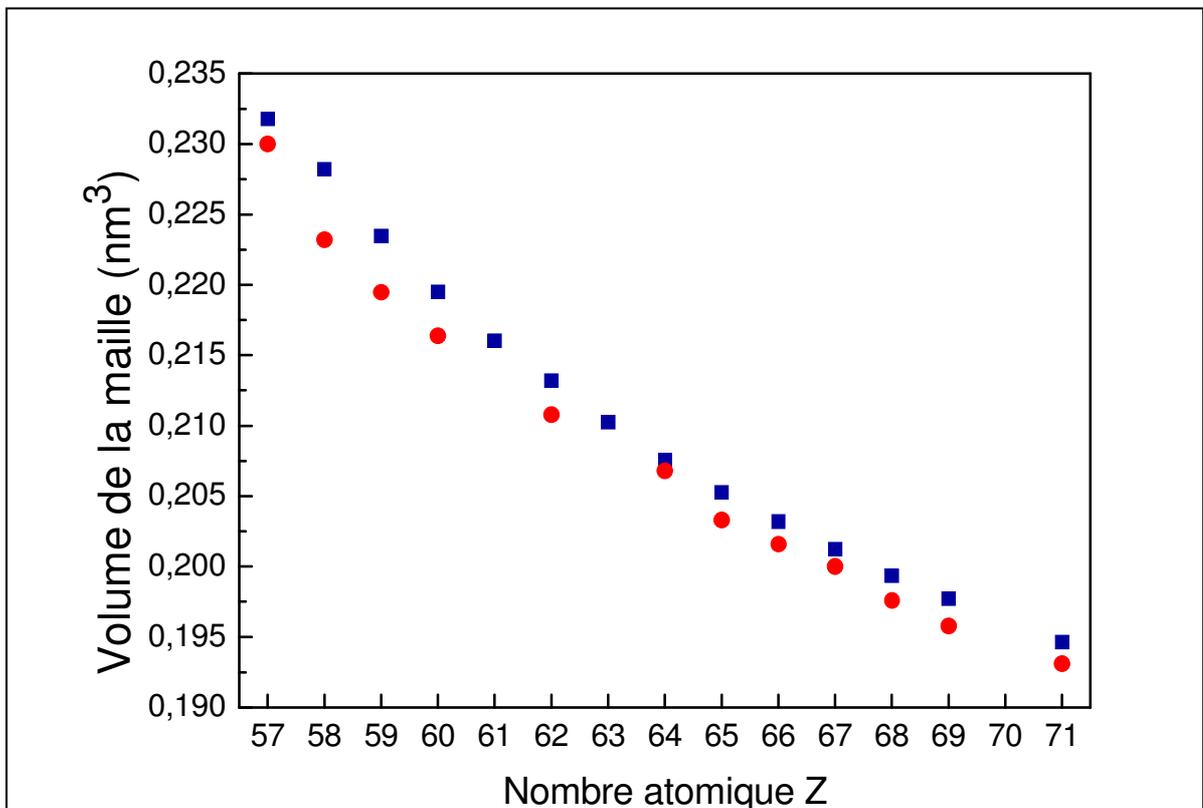


Figure IV.7 : Le volume de la maille en fonction du nombre atomique Z . Calculé (■) et expérimental [4] (●).

Les valeurs obtenus pour les volumes sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [29, 30, 31] avec une incertitude inférieure à 2%. Le volume de la maille d' $YMgGa$ (0.204 nm^3) a approximativement la même valeur de celui de $DyMgGa$ (0.203 nm^3).

Le composé EuMgGa se cristallise dans la structure orthorhombique de type TiNiSi : Pnma N° 62 [29]. Nous trouvons que $a = 0.7434$, $b = 0.4409$ et $c = 0.8652$ nm et que les trois atomes occupent les sites $4c$: Eu (0.9742, 0.25, 0.6810), Mg (0.3537, 0.25, 0.4426) et Ga (0.2442, 0.25, 0.1225). Les valeurs obtenus sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [4] ($a = 0.7831$, $b = 0.4728$ et $c = 0.8298$ nm) avec une incertitude de 4%.

Tableau IV.6 : Les paramètres du réseau en (nm) et les positions atomiques cartésiennes, les constantes élastiques en (GPa) pour le composé REMgGa.

REMgGa	a	c	x (RE)	x (Mg)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
YMgGa	0.7292	0.4430	0.5744	0.2437	115	26.9	35.5	111	62.7
Exp [29]	0.7268	0.4413							
CeMgGa	0.7576	0.4591	0.5788	0.2424	87.8	27.4	37.3	87.0	50.7
Exp [30]	0.7527	0.4548							
PrMgGa	0.7522	0.4560	0.5781	0.2427	91.2	25.5	38.7	89.6	52.9
Exp [29]	0.7479	0.4531							
NdMgGa	0.7476	0.4535	0.5776	0.243	123	35.0	46.8	120	64.3
Exp [29]	0.7444	0.4510							
SmMgGa	0.7401	0.4495	0.5763	0.2433	132	35.9	46.4	126.	67.8
Exp [27]	0.7376	0.4475							
GdMgGa	0.7332	0.4458	0.5752	0.2436	111	28.1	36.4	106	61
Exp [29]	0.7327	0.4448							
[31]	0.7307	0.4441							
TbMgGa	0.7304	0.4443	0.5746	0.2437	113	28.4	36.1	108	61.9
Exp [29]	0.7282	0.4426							
DyMgGa	0.7277	0.4431	0.57398	0.2437	115	28.2	36.0	111	62.6
Exp [29]	0.7261	0.4416							
HoMgGa	0.7252	0.4418	0.5736	0.2438	118	27.8	35.5	116	63.3
Exp [29]	0.7238	0.4409							
ErMgGa	0.7228	0.4406	0.5731	0.2438	120	27.6	35.3	118	63.9
Exp [29]	0.7205	0.4396							
TmMgGa	0.7208	0.4395	0.5729	0.2439	121	27.3	36.1	118	64.0
Exp [29]	0.7185	0.4379							
LuMgG	0.7165	0.4378	0.5718	0.2439	120	29.1	34.8	122	64.1
Exp [29]	0.7146	0.4366							

IV.4.2- Les propriétés élastiques :

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques sont présentés dans le Tableau IV.6 et sur la Figure IV.8. Les C_{11} , C_{33} , C_{44} et C_{66} croient avec Z alors que le C_{13} décroît lentement et le C_{12} reste constant (27 ± 2 GPa). Les constantes élastiques d'YMgGa ont les mêmes valeurs que celles du DyMgGa (voir Tableau IV.6).

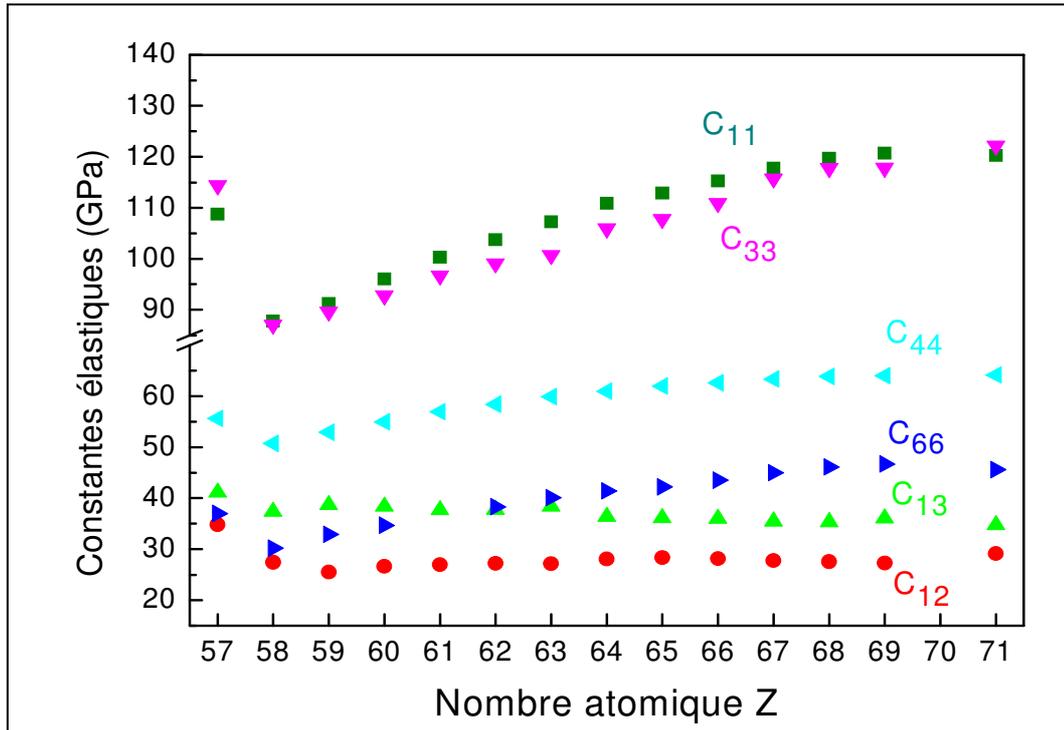


Figure IV.8 : Les constantes élastiques des Gallides ternaires $REMgGa$.

Pour étudier la stabilité mécanique de $REMgGa$, nous utilisons les critères de stabilité de Born pour la structure hexagonale (voir paragraphe III.3.1) :

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}| \text{ et } (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2.$$

Nous trouvons que tous les alliages satisfont les critères de stabilité et tous sont mécaniquement stables.

Le module de compression peut être calculé pour une structure poly-cristalline en utilisant la méthode de Voigt-Reus-Hill (voir paragraphe III.3.2). Les valeurs obtenues pour le module de compression sont représentées sur le Tableau IV.7.

En considérant le critère de Pettifor sur la pression de Cauchy, c.à.d. $C_{13}-C_{44}>0$ et $C_{12}-C_{66}>0$ (voir paragraphe III.3.3) pour les matériaux ductiles avec un caractère de liaison métallique et le critère de Pugh sur le rapport $G/B < 0.5$ pour les matériaux ductiles, qui ne sont pas observés pour tous les composés $REMgGa$ (voir Figure IV.9), nous trouvons que les liaisons de ces composés sont dans l'ensemble covalent et tous ces composés sont fragiles.

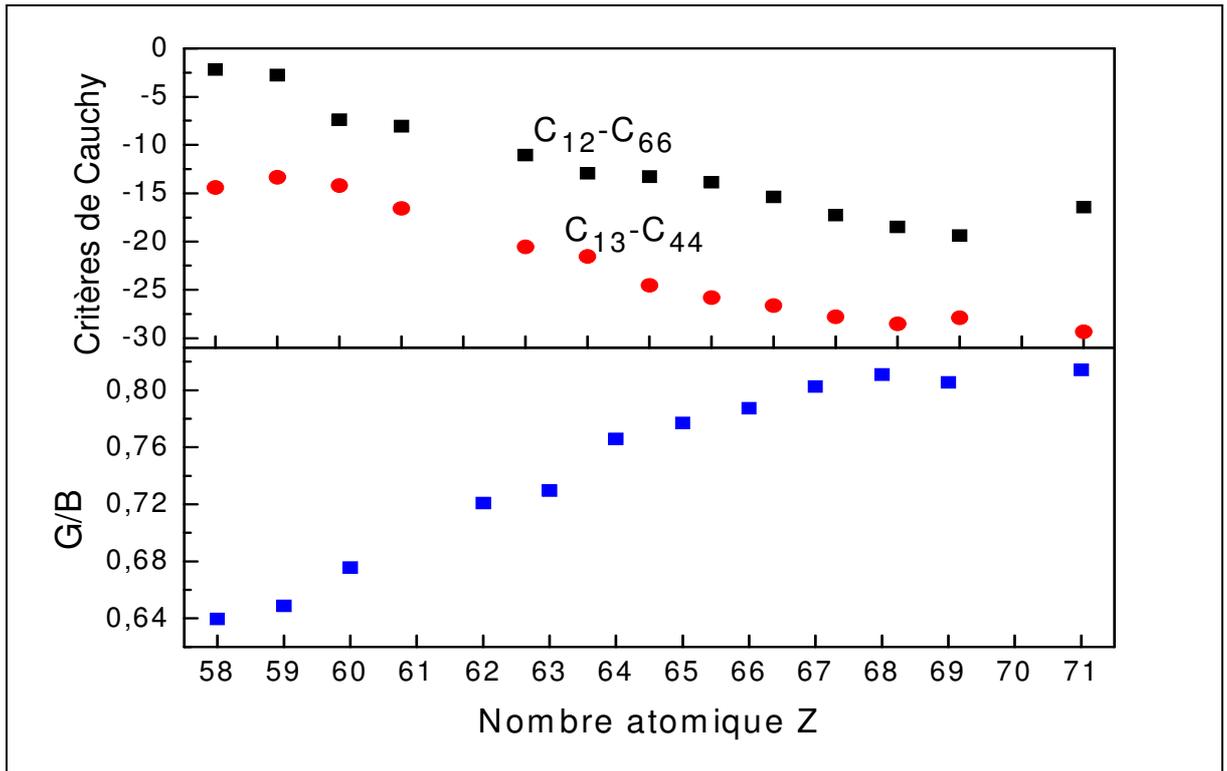


Figure IV.9 : Les valeurs de $[C_{13}-C_{44}]$ (cercles en rouge), $[C_{12}-C_{66}]$ (carrés en noir) et G/B (carrés en bleu) tracées pour étudier la fragilité et la ductilité des composés $REMgGa$.

Tableau IV.7 : Les modules de compression, de cisaillement et de Young en GPa, le rapport de Poisson, le rapport G/B et le facteur de Zener des ternaires $REMgGa$.

$REMgGa$	B	G	E	σ	G/B	A
YMgGa	62.1	49.5	117	0.185	0.80	1.62
CeMgGa	56.4	36.1	89.3	0.236	0.64	2.03
PrMgGa	59.0	38.2	94.3	0.233	0.65	2.04
NdMgGa	59.5	40.2	98.5	0.224	0.68	1.96
SmMgGa	60.8	43.8	106	0.209	0.72	1.84
GdMgGa	61.4	47.0	112	0.195	0.77	1.69
TbMgGa	61.8	48.0	114	0.191	0.78	1.67
DyMgGa	62.5	49.2	117	0.188	0.79	1.63
HoMgGa	63.0	50.6	120	0.183	0.80	1.56
ErMgGa	63.5	51.5	122	0.181	0.81	1.53
TmMgGa	64.3	51.8	123	0.183	0.81	1.54
LuMgGa	63.6	51.8	122	0.178	0.81	1.48

Les valeurs du rapport de Poisson (σ) et du module de Young (E) obtenus de G et B (voir paragraphe III.3.3) sont représentées dans le Tableau IV.7. Les valeurs du rapport de Poisson varient entre 0.18 et 0.24 ce qui est consistant avec le rapport G/B c.à.d. les matériaux fragiles ont d'habitude un rapport de Poisson faible ($\sigma < 0.26$).

La Figure IV.10, montre G en fonction de E . Le rapport $G/E \sim 0.48$ obtenu du fit est supérieur à celui des intermétalliques YTX et ScTSi égale à 0.38 (voir Figure IV.4) et celui de la réf. [2] qui vaut $3/8$. Mais le fait que les valeurs calculées de (G, E) des gallides REMgGa se trouvent tous sur la même droite nous rassure que nos calculs sont justes.

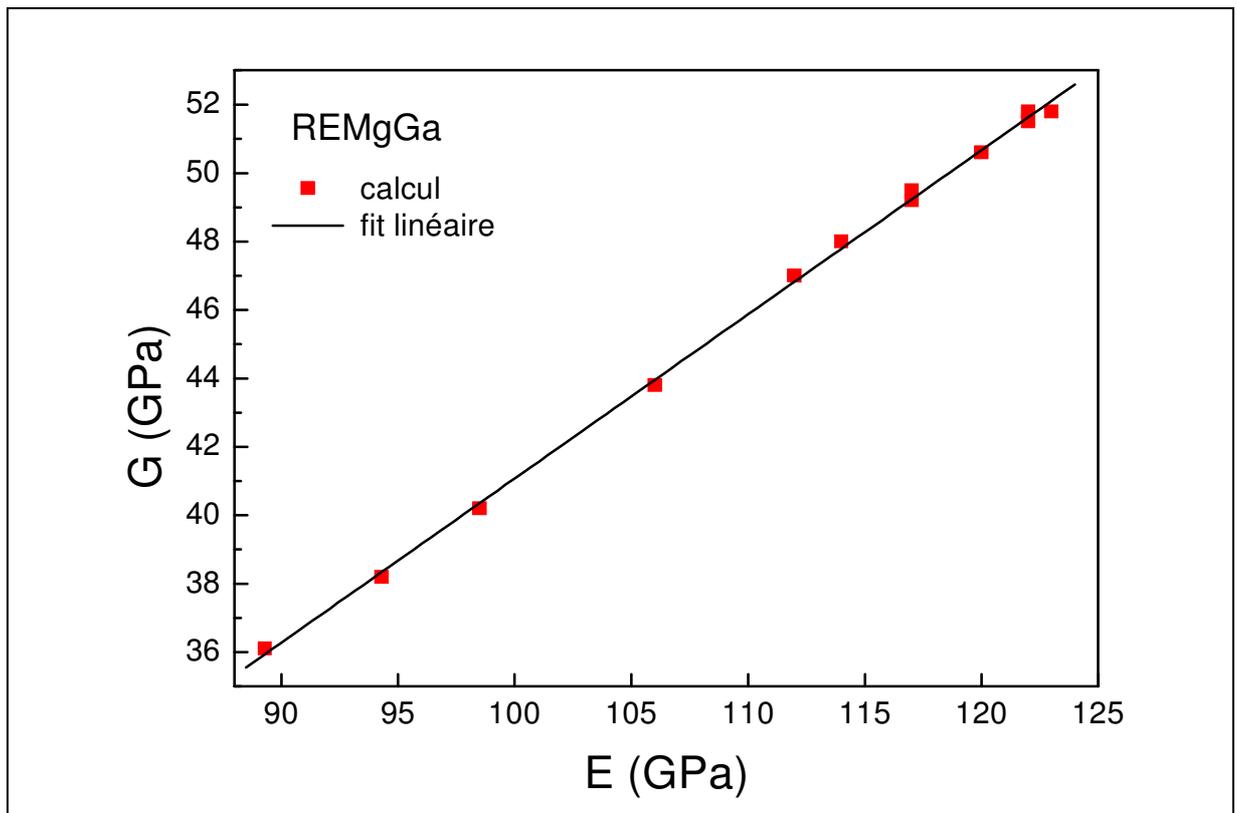


Figure IV.10 : Le module de cisaillement G des intermétalliques REMgGa ($RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu$) en fonction du module de Young E . La ligne $G/E \sim 0.48$ est le fit.

Le facteur d'anisotropie Zener (A) mesure le degré d'anisotropie des solides (voir paragraphe III.3.4). Il prend la valeur 1 pour un matériau isotropique. Il fournit la mesure du degré de l'anisotropie élastique si A est supérieur ou inférieur à 1. Nous voyons dans le Tableau IV.7 que les valeurs de A sont tous supérieur à 1 ce qui indique que les composés REMgGa sont élastiquement des matériaux anisotropiques.

En utilisant les relations appropriées (voir paragraphe III.3.5), les valeurs calculées pour les vitesses de l'onde sonore v_l , v_t , la densité volumique ρ et la température de Debye θ_D sont listés dans le Tableau IV.8. De la Figure IV.11, nous trouvons que la température de Debye croit du composé du Cérium au composé du Thulium.

Tableau IV.8 : La densité de masse en g/cm^3 , les vitesses acoustiques longitudinale (v_l), transversale (v_t) et moyenne (v_m) en m/s et la température de Debye en K des composés *REMgGa*.

<i>REMgGa</i>	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D
YMgGa	4.47	5322	3350	3688	388
CeMgGa	5.11	4451	2692	2975	302
PrMgGa	5.24	4480	2729	3015	308
Exp [27]	5.33				
NdMgGa	5.41	4496	2754	3041	312
Exp [27]	5.48				
SmMgGa	5.71	4514	2794	3081	319
Exp [27]	5.77				
GdMgGa	6.03	4507	2815	3101	324
TbMgGa	6.14	4502	2818	3104	326
DyMgGa	6.29	4488	2815	3100	327
HoMgGa	6.41	4489	2825	3110	329
ErMgGa	6.53	4477	2822	3106	329
TmMgGa	6.63	4458	2808	3091	329
Exp [27]	6.69				
LuMgGa	6.88	4380	2758	3036	324

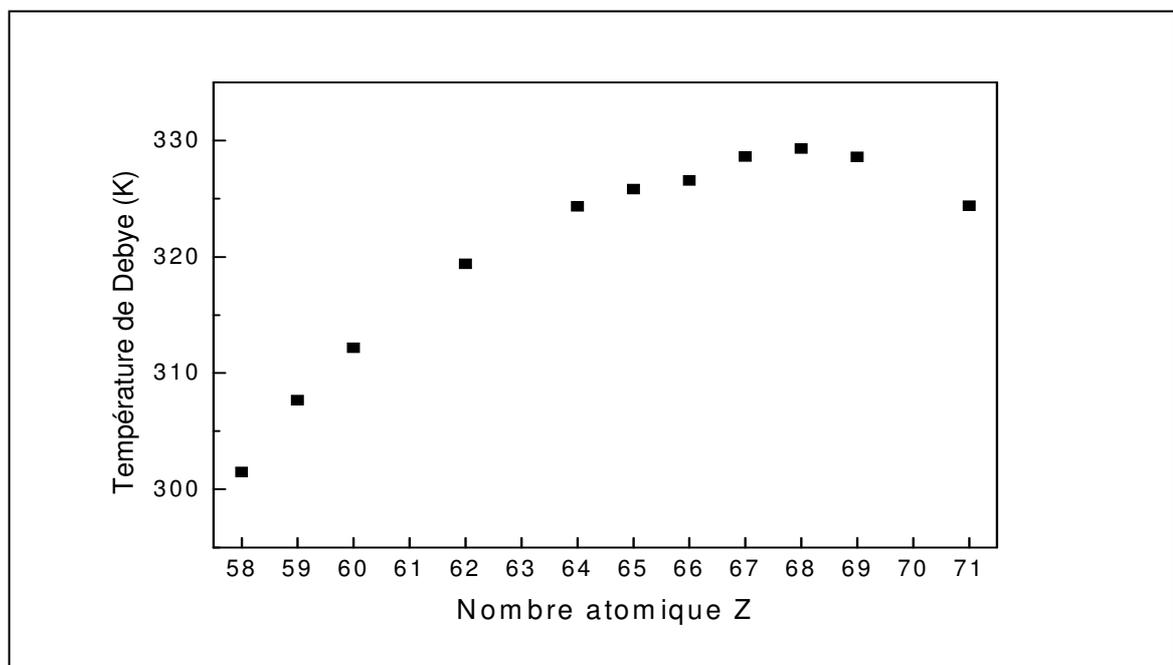


Figure IV.11 : La température de Debye des Gallides ternaires *REMgGa*.

IV.4.3- Conclusion :

Nous avons effectué des calculs ab-initio pour les propriétés structurales et mécaniques des Gallides ternaires $REMgGa$ ($RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu$). Les valeurs obtenues pour les paramètres de réseau et les positions atomiques sont en bon accord avec l'expérience avec une incertitude inférieure à 1%. Les calculs de prédiction des constantes élastiques montrent que les C_{11} , C_{33} , C_{44} et C_{66} croient avec Z alors que le C_{13} décroît lentement et le C_{12} reste constant (27 ± 2 GPa). En considérant le critère de Pettifor sur la pression de Cauchy, et le critère de Pugh sur le rapport G/B , nous trouvons que les liaisons de ces composés sont dans l'ensemble covalentes et tous ces composés sont fragiles. Nous trouvons que les valeurs du facteur Zener sont tous supérieures à 1 ce qui indique que les composés $REMgGa$ sont élastiquement des matériaux anisotropiques. Le rapport $G/E \sim 0.48$ obtenu du fit est supérieur à celui des intermétalliques YTX et ScTSi égale à 0.38 et celui trouvé expérimentalement pour les métaux poly-cristallins qui vaut $3/8$. Mais le fait que les valeurs calculées de (G, E) des gallides $REMgGa$ se trouvent tous sur la même droite nous rassure que nos calculs sont justes. La température de Debye croit du composé du Cérium au composé du Thulium.

IV.5- Les propriétés structurales et élastiques des composés ternaires REAuGe (RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) :

IV.5.1- Propriétés structurales :

Les ternaires REAuGe (RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu) se cristallisent dans la structure hexagonale de type LiGaGe de groupe d'espace $P6_3mc$, N° 186 [32] et les positions atomiques sont RE {2a, (0, 0, z)}, Au {2b, (1/3, 2/3, z)} et Ge {2b, (1/3, 2/3, z)} (voir Figure IV.12).

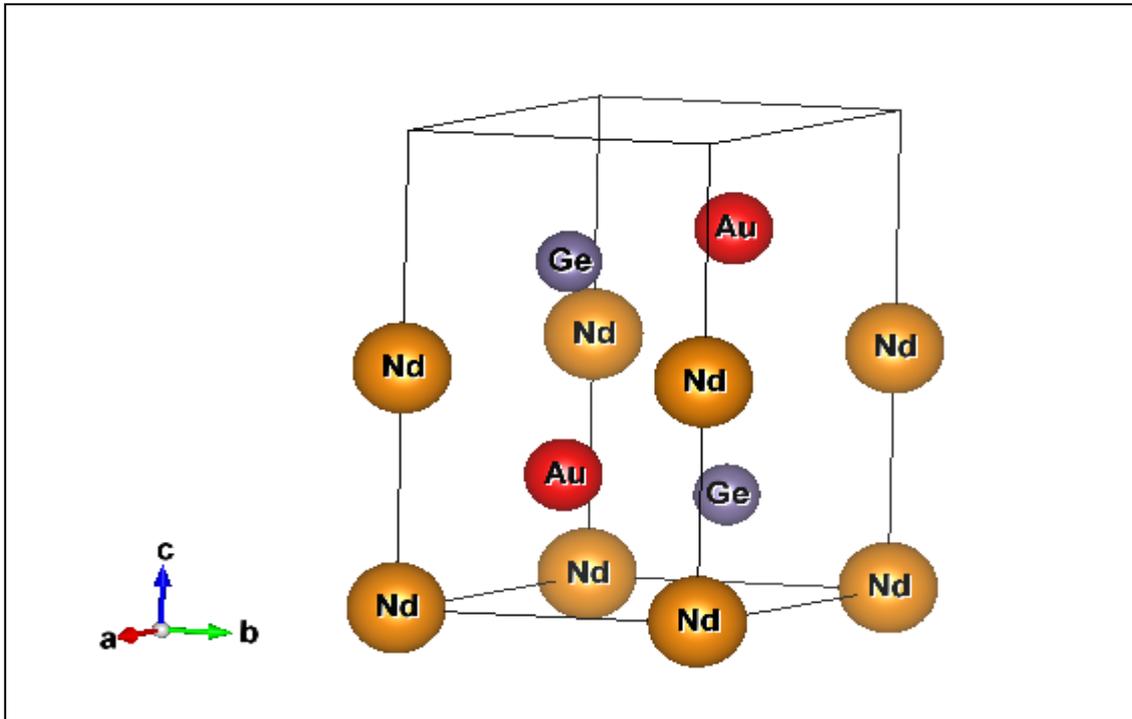


Figure IV.12 : La structure hexagonale NdAuGe de type LiGaGe de groupe d'espace $P6_3mc$, N° 186.

Les valeurs obtenus des paramètres de réseau (a et c) sont présentés sur le Tableau IV.9. Nous avons reporté aussi les valeurs expérimentales [32] pour la comparaison. Nous trouvons un bon accord avec une incertitude 2.3 % pour c et 1.6 % pour a .

Dans la Figure IV.13, nous avons tracé les paramètres de réseau et le volume de la maille en fonction du nombre atomique Z ; nous observons comme pour le cas du REMgGa (voir paragraphe IV.4.1) que les volumes de ces intermétalliques décroît du composé de Lanthane à celui de Lutécium (lorsque Z croît). C.à.d. la contraction des lanthanides. Les valeurs obtenues pour le volume de la maille sont en bon accord avec l'expérience [32] avec

une incertitude inférieur à 4.7%. Le volume de YAuGe (0.1271 nm³) se situe entre celui de DyAuGe (0.1266 nm³) et celui de TbAuGe (0.1278 nm³).

Tableau IV.9 : Les paramètres du réseau en nm et les constantes élastiques en GPa pour les composés REAuGe. *Z* est le nombre atomique de RE.

matériau	<i>Z</i>	<i>a</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	<i>C</i> ₁₁ (GPa)	<i>C</i> ₁₂ (GPa)	<i>C</i> ₁₃ (GPa)	<i>C</i> ₃₃ (GPa)	<i>C</i> ₄₄ (GPa)	<i>C</i> ₆₆ (GPa)
CeAuGe	58	4.514	8.119	157	64.5	58.9	86.3	43.4	46.5
DyAuGe	66	4.469	7.321	171	88.6	58.4	120	55.1	41.4
ErAuGe	68	4.454	7.241	171	92.5	56.6	128	55.2	39.2
GdAuGe	64	4.482	7.430	170	84.6	60.2	111	54	42.8
HoAuGe	67	4.462	7.278	172	90.6	57.4	125	55.2	40.5
LaAuGe	57	4.533	8.149	152	62.1	59.5	79.9	41.1	45.2
LuAuGe	71	4.434	7.150	166	101	54.8	134	54.5	32.6
NdAuGe	60	4.509	7.794	161	70.4	64.4	83.9	48.6	45.4
PrAuGe	59	4.507	7.962	160	67.2	64.4	78.8	45.5	46.4
ScAuGe	21	4.366	6.902	176	107	54.6	147	51.5	35.0
SmAuGe	62	4.497	7.590	168	78.2	61.3	96.7	51.8	44.7
TbAuGe	65	4.474	7.373	171	86.7	59.5	116	54.6	41.9
TmAuGe	69	4.447	7.208	167	93.7	55.1	129	55.1	38
YAuGe	39	4.468	7.350	169	88.4	57.8	116	54	40.4

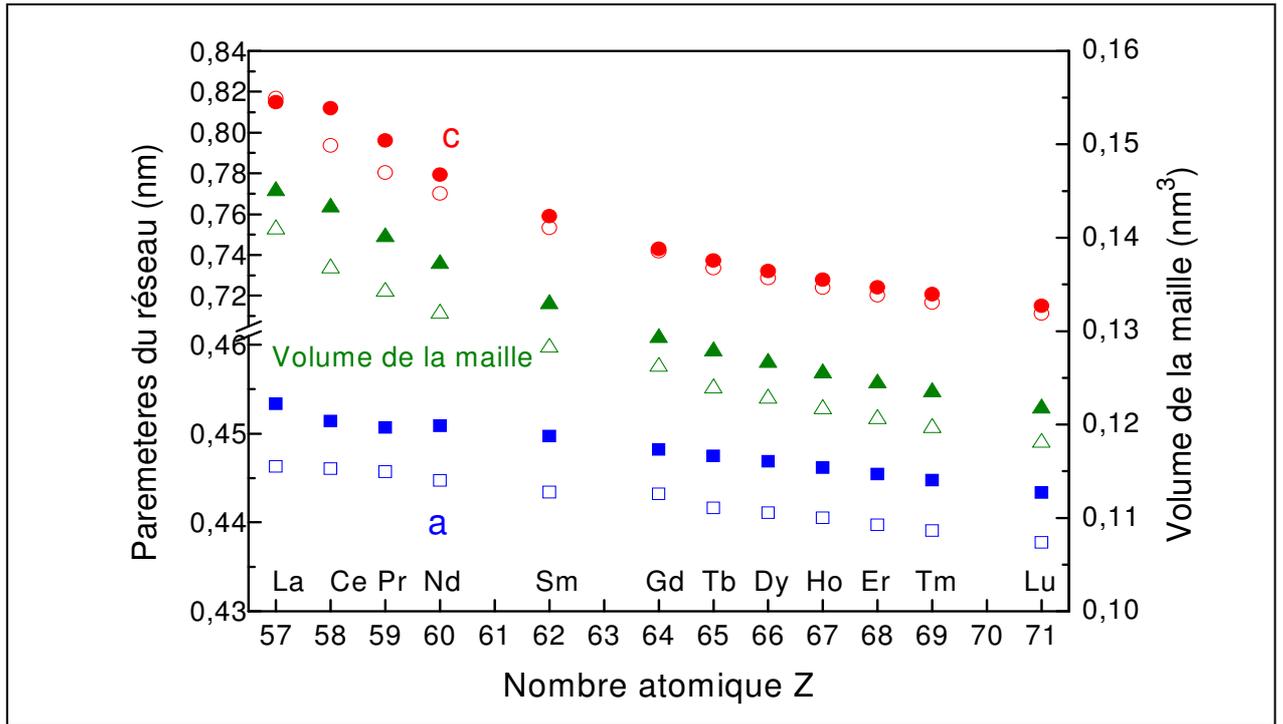


Figure IV.13 : Les paramètres de réseau (a (carrés en bleu) et c (cercles en rouge)) et le volume de la maille (triangles en vert) en fonction du nombre atomique Z . Calculé (symboles pleins) et expérimental [32] (symboles vides).

Dans le Tableau IV.10, nous représentons les positions atomiques de $REAuGe$ ($RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) ainsi que les valeurs expérimentales [32] pour comparaison.

Nous trouvons un bon accord pour $ScAuGe$ et $LuAuGe$, pour les autres composés $REAuGe$ ($RE = Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm$) les valeurs obtenues sont prédictives.

La stabilité des composés $REAuGe$ hexagonales peut être déterminé à partir de l'énergie de formation qui est exprimé par :

$$E_{Form} = \frac{1}{6} [E_{tot}(REAuGe) - 2E_{tot}(RE) - 2E_{tot}(Au) - 2E_{tot}(Ge)] \quad (IV.3)$$

Où : $E_{tot}(REAuGe)$ représente l'énergie totale des composés $REAuGe$; $E_{tot}(RE)$, $E_{tot}(Au)$ et $E_{tot}(Ge)$ sont les énergies totales calculées pour les atomes RE , Au et Ge dans leurs structures cristallines les plus stables. Nous trouvons que les composés $REAuGe$ ont tous presque la même valeur de l'énergie de formation -0.845 ± 0.01 eV, cependant ils sont de même ordre de stabilité. A l'exception de $LaAuGe$ ($E_{Form} = -0.883$ eV/atom) qui est le plus stable des composés $REAuGe$ et $ScAuGe$ ($E_{Form} = -0.728$ eV/atom) qui est le moins stable parmi eux.

Tableau IV.10 : Les positions atomiques cartésiennes des composés *REAuGe*.

Composé		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Composé		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
CeAuGe					LuAuGe				
Ce	2a	0	0	0.98999	Lu	2a	0	0	0.99688
Au	2b	1/3	2/3	0.72487	Au	2b	1/3	2/3	0.69612
Ge	2b	1/3	2/3	0.26784	Ge	2b	1/3	2/3	0.28970
DyAuGe					NdAuGe				
Dy	2a	0	0	0.99363	Nd	2a	0	0	0.49870
Au	2b	1/3	2/3	0.70372	Au	2b	1/3	2/3	0.77038
Ge	2b	1/3	2/3	0.28536	Ge	2b	1/3	2/3	0.21471
ErAuGe					PrAuGe				
Dy	2a	0	0	0.99491	Pr	2a	0	0	0.99010
Au	2b	1/3	2/3	0.70034	Au	2b	1/3	2/3	0.72214
Ge	2b	1/3	2/3	0.28745	Ge	2b	1/3	2/3	0.27046
GdAuGe					SmAuGe				
Gd	2a	0	0	0.99233	Sm	2a	0	0	0.99103
Au	2b	1/3	2/3	0.70771	Au	2b	1/3	2/3	0.71295
Ge	2b	1/3	2/3	0.28265	Ge	2b	1/3	2/3	0.27872
HoAuGe					TbAuGe				
Ho	2a	0	0	0.99432	Tb	2a	0	0	0.99297
Au	2b	1/3	2/3	0.70206	Au	2b	1/3	2/3	0.70572
Ge	2b	1/3	2/3	0.28632	Ge	2b	1/3	2/3	0.284055
LaAuGe					TmAuGe				
La	2a	0	0	0.98968	Tm	2a	0	0	0.99103
Au	2b	1/3	2/3	0.72590	Au	2b	1/3	2/3	0.71295
Ge	2b	1/3	2/3	0.26712	Ge	2b	1/3	2/3	0.27872
YAuGe									
Y	2a	0	0	0.99262					
Au	2b	1/3	2/3	0.70541					
Ge	2b	1/3	2/3	0.28467					

IV.5.2- Les propriétés élastiques :

Dans le cas des structures cristallines hexagonales, l'effet résultant de toutes les classes de symétrie est de réduire le nombre des constantes élastiques indépendantes de 21 à 6 : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et $C_{66} = (C_{11}-C_{12})/2$.

Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques sont présentées dans le Tableau IV.9 et tracées dans la Figure IV.14. Les C_{11} , C_{33} , C_{44} et C_{12} croient avec le nombre atomique Z alors que C_{13} et C_{66} diminuent lentement. Les constantes élastiques de YAuGe ont presque les mêmes valeurs que celles de TbAuGe (voir Tableau IV.9).

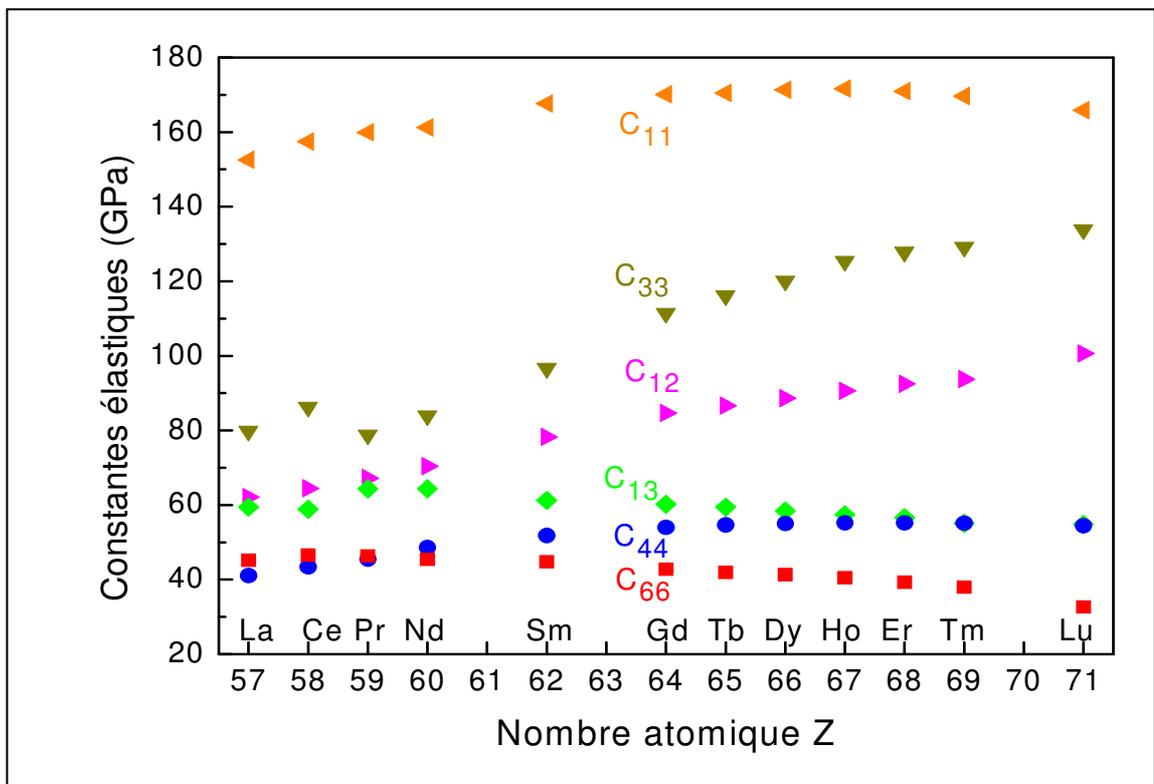


Figure IV.14 : Les constantes élastiques des intermétalliques REAuGe.

Pour étudier la stabilité mécanique de REMgGa, nous utilisons les critères de stabilité de Born pour la structure hexagonale (voir paragraphe III.3.1) :

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}| \text{ et } (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2.$$

Nous trouvons que tous les alliages $REAuGe$ ($RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) satisfont les critères de stabilité et tous sont mécaniquement stables.

Nous avons calculé le module de compression pour la structure poly-cristalline hexagonale de $REAuGe$ en utilisant la méthode de Voigt-Reus-Hill (voir paragraphe III.3.2). Les valeurs obtenues pour le module de compression sont représentées sur le Tableau IV.11.

Tableau IV.11 : Les modules de compression, de cisaillement et de Young en GPa, le rapport de Poisson, le rapport G/B et les pressions de Cauchy [$C_{13}-C_{44}$] et [$C_{12}-C_{66}$] (en GPa) des intermétalliques $REMgGa$. Z est le nombre atomique de RE .

Composé	Z	B	G	E	σ	G/B	$C_{13}-C_{44}$	$C_{12}-C_{66}$
CeAuGe	58	76.7	40.0	102	0.278	0.529	15.5	18.0
DyAuGe	66	77.7	39.6	102	0.282	0.510	3.4	47.2
ErAuGe	68	77.2	38.8	99.6	0.285	0.502	1.4	53.3
GdAuGe	64	77.5	39.6	102	0.282	0.511	6.2	41.9
HoAuGe	67	77.9	39.5	102	0.283	0.507	2.2	50.1
LaAuGe	57	76.1	38.1	97.9	0.286	0.501	18.4	16.9
LuAuGe	71	73.7	33.8	88.1	0.301	0.459	0.31	67.9
NdAuGe	60	78.2	37.8	97.8	0.292	0.484	15.8	25.0
PrAuGe	59	78.7	37.8	97.8	0.293	0.480	18.8	20.8
ScAuGe	21	77.9	37	95.8	0.295	0.474	3.1	72.4
SmAuGe	62	76	39.3	101	0.280	0.517	9.5	33.5
TbAuGe	65	77.7	39.5	101	0.283	0.509	4.9	44.8
TmAuGe	69	76	43.7	110	0.259	0.575	-0.004	55.8
YAuGe	39	75.4	38.4	98.4	0.282	0.509	3.9	48.0

En considérant le critère de Pettifor sur la pression de Cauchy, c.à.d. $C_{13}-C_{44}>0$ et $C_{12}-C_{66}>0$ (voir paragraphe III.3.3) pour les matériaux ductiles avec un caractère de liaison métallique et le critère de Pugh sur le rapport $G/B < 0.57$ pour les matériaux ductiles, qui sont observés pour tous les composés $REAuGe$ (voir Tableau IV.11) à l'exception de TmAuGe, nous trouvons que les liaisons de ces composés sont dans l'ensemble métalliques et tous ces composés sont ductiles.

Les valeurs obtenues pour le rapport de Poisson (σ) et le module de Young (E) obtenus de G et B (voir paragraphe III.3.3) sont représentés dans le Tableau IV.11. Les valeurs du

rapport de Poisson varie entre 0.278 et 0.3 ce qui est consistant avec le rapport G/B c.à.d. les matériaux ductiles ont d'habitude un rapport de Poisson élevé ($\nu > 0.26$).

La Figure IV.15, montre G en fonction de E . Le rapport $G/E \sim 0.45$ obtenu du fit est supérieur à celui des intermétalliques YTX et ScTSi (voir Figure IV.3) égale à 0.38 et celui de la réf. [2] qui vaut $3/8$. Mais proche de la valeur 0.48 trouvée pour $REMgGa$ (voir Figure IV.10).

Le fait aussi que les valeurs calculées de (G , E) des intermétalliques $REAuGe$ se trouvent tous sur la même droite nous rassure que nos calculs sont justes.

Le facteur d'anisotropie Zener (A), l'indice anisotropique universel (A^U) et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G) sont calculés en utilisant les relations du paragraphe III.3.4. Nous voyons dans le Tableau IV.12 que toutes les valeurs de A sont supérieures à 1, ce qui indique que les intermétalliques $REAuGe$ sont élastiquement des matériaux anisotropiques. En plus, nous voyons dans le Tableau IV.14 que A_B est supérieur à A_G ce qui indique que le module de compression montre une dépendance directionnelle plus forte que le module de cisaillement et que les alliages $REAuGe$ présentent un degré d'anisotropie élevé en compression mais une anisotropie faible en cisaillement.

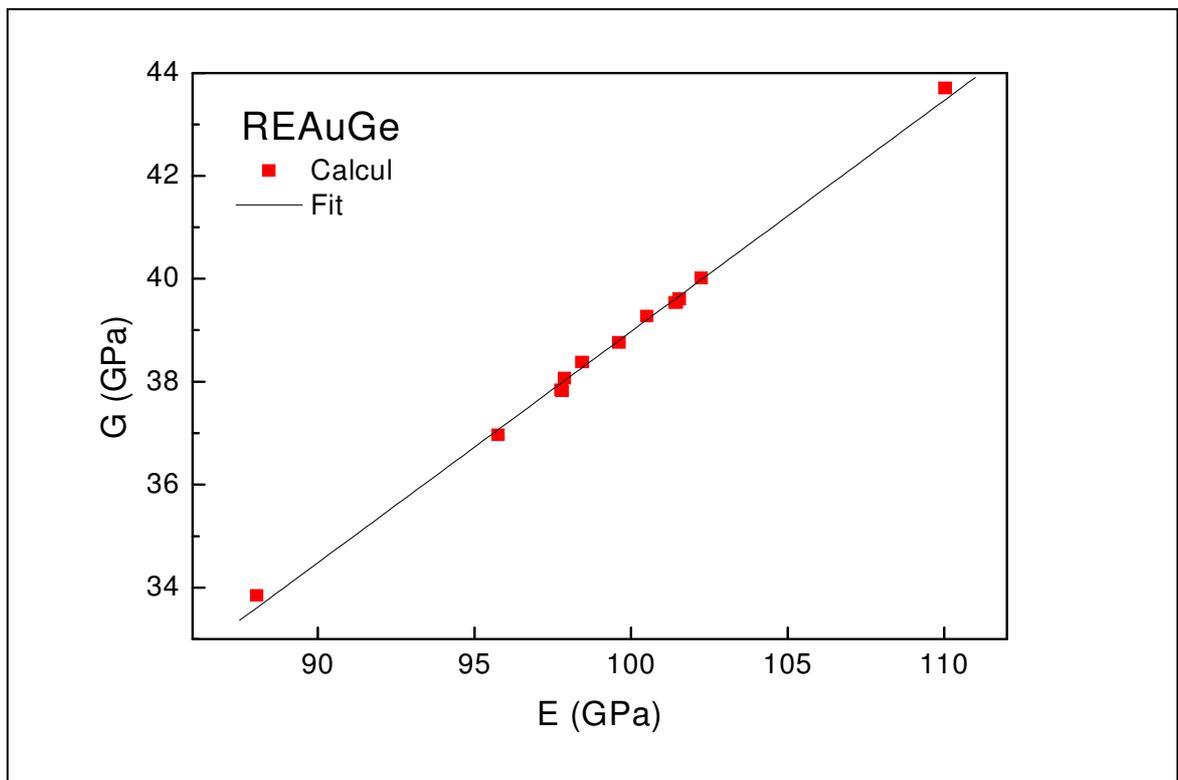


Figure IV.15 : Le module de cisaillement G des intermétalliques $REAuGe$ ($RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$) en fonction du module de Young E . La ligne $G/E=0.45$ est le fit.

Tableau IV.12 : Le facteur d'anisotropie Zener (A), l'indice anisotropique universel (A^U) et le pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et en cisaillement (A_G).

matériau	Z	A	A^U	A_B (%)	A_G (%)
CeAuGe	58	1.38	0.91	0.11	0.062
DyAuGe	66	1.26	1.30	0.25	0.060
ErAuGe	68	1.19	1.38	0.27	0.061
GdAuGe	64	1.34	1.28	0.24	0.062
HoAuGe	67	1.21	1.30	0.25	0.059
LaAuGe	57	1.45	0.96	0.09	0.070
LuAuGe	71	1.15	1.90	0.34	0.082
NdAuGe	60	1.67	1.26	0.14	0.085
PrAuGe	59	1.66	1.28	0.12	0.093
ScAuGe	21	0.96	1.90	0.33	0.083
SmAuGe	62	1.46	1.38	0.22	0.075
TbAuGe	65	1.30	1.27	0.24	0.060
TmAuGe	69	1.17	1.67	0.28	0.081
YAuGe	39	1.27	1.45	0.27	0.066

IV.5.3 Propriétés thermodynamiques :

En utilisant le code de calcul GIBBS2 (voir paragraphe III.3), nous avons calculé la capacité calorifique des intermétalliques $REAuGe$. Tout d'abord, nous présentons dans la Figure IV.16 la comparaison entre nos calculs pour NdAuGe et LaAuGe et les valeurs expérimentales [33]. Nous voyons que les valeurs calculées sont en bon accord avec celles de l'expérience [33] pour des températures supérieures à 150 K avec une incertitude absolue inférieure à 5 J/mol.K. A haute température proche de 250 K, les courbes expérimentales et calculées se rapprochent de la valeur classique $3NR=74.826$ J/mol.K qui est la loi de Dulong et Petit due aux modes de vibrations de $N=3$ atomes par formule unitaire.

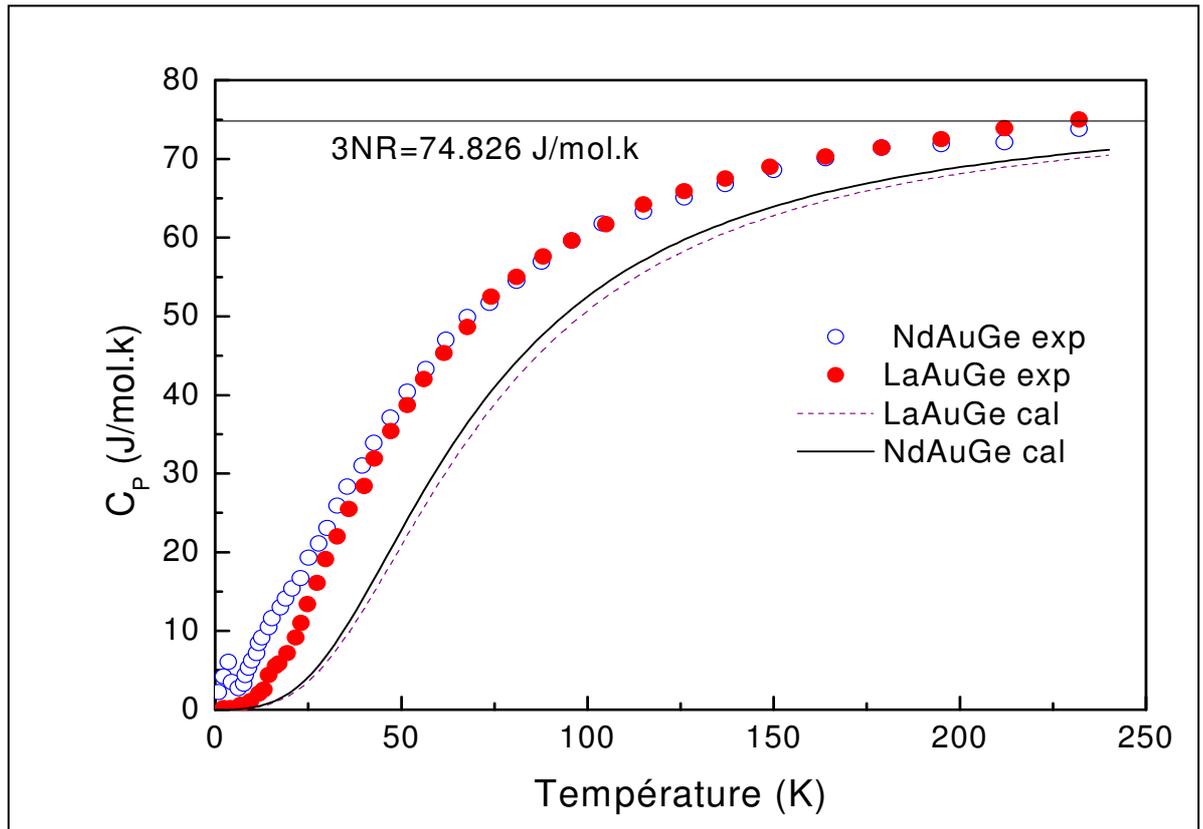


Figure IV.16 : La capacité calorifique calculées : de NdAuGe (—) et de LaAuGe (-----) et expérimentales : de NdAuGe (○) et de LaAuGe (●). La droite $3NR=74.826$ J/mol.K est la loi de Dulong et Petit.

IV.5.4 Conclusion :

Nous avons effectué des calculs ab-initio pour les propriétés structurales et mécaniques des ternaires $REAuGe$ ($RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$). Les valeurs obtenues pour les paramètres de réseau et les positions atomiques sont en bon accord avec l'expérience avec une incertitude 2.3 % pour c et 1.6 % pour a . Les calculs de prédiction des constantes élastiques montrent que les C_{11} , C_{33} , C_{44} et C_{12} croient avec le nombre atomique Z alors que C_{13} et C_{66} diminuent lentement. En considérant le critère de Pettifor sur la pression de Cauchy, et le critère de Pugh sur le rapport G/B , nous trouvons que les liaisons de ces composés sont dans l'ensemble métalliques et tous ces composés sont ductiles. Le rapport $G/E \sim 0.45$ obtenu du fit est supérieur à celui des intermétalliques YTX et ScTSi égale à 0.38 et celui de la réf. [2] qui vaut $3/8$. Mais le fait que les valeurs calculées de (G , E) des intermétalliques $REAuGe$ se trouvent tous sur la même droite nous rassure que nos calculs sont justes. Nous trouvons que les valeurs du facteur Zener sont tous supérieur à 1 ce qui indique que les composés $REMgGa$ sont élastiquement des matériaux anisotropiques. Nous

trouvons aussi $A_B > A_G$ ce qui indique que le module de compression montre une dépendance directionnelle plus forte que le module de cisaillement et que les alliages $REAuGe$ présentent un degré d'anisotropie élevé en compression mais une anisotropie faible en cisaillement. Les valeurs de la capacité calorifique calculées sont en bon accord avec celles de l'expérience pour des températures supérieures à 150 K. A haute température proche de 250 K, les courbes expérimentales et calculées se rapprochent de la loi de Dulong et Petit.

IV.6- Références du chapitre IV :

- [1] S. Gupta and K. G. Suresh, *J. Alloys and Compounds* **618**, 562 (2015).
- [2] C. Zwikker, Pergamon Press, London, p. 90 (1954).
- [3] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B.* **47**, 558 (1993).
- [4] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B.* **49**, 14251 (1994).
- [5] G. Kresse and J. Furthmuller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [6] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B.* **54**, 11169 (1996).
- [7] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B.* **59**, 1758 (1999).
- [8] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B.* **41**, 7892 (1990).
- [9] G. Kresse and J. Hafner, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, 8245 (1994).
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [11] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B.* **50**, 17953 (1994).
- [12] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* **13**, 5188 (1976).
- [13] M. Methfessel and A. Paxton, *Phys. Rev. B.* **40**, 3616 (1989).
- [14] Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B.* **65**, 104104 (2002).
- [15] X. Wu, D. Vanderbilt, and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B.* **72**, 035105(2005).
- [16] T. Harmening, H. Eckert, C. M. Fehse, C. P. Sebastian, and R. Pöttgen, *Journal of Solid State Chemistry* **184**, 3303 (2011).
- [17] B.Ya. Kotur and O.I. Bodak, *Sov. Phys. Crystallogr.* **22**, 687 (1977)
- [18] B.Ya. Kotur, E.I. Gladyshevskii, and M. Sikirica, *J. Less-Common Met.* **81**, 71 (1981).
- [19] E. Hovestreydt, N. Engel, K. Klepp, B. Chabot, and E. Parthé, *J. Less-Common Met.* **85**, 247 (1982).
- [20] C. Höting, H. Eckert, F. Haarmann, F. Winter, and R. Pöttgen, *Dalton* **43**, 7860(2014).
- [21] Y. K. Gorelenko, P. K. Starodub, V. A. Bruskov, R. V. Skolozdra, V. I. Yarovets, O. I. Bodak, and V. K. Pecharskii, *Ukr. Khim.Zh. (Russ. Ed.)* **29**, 867 (1984).
- [22] P. A. Kotsanidis, J. K. Yakinthos, and E. Gamari-Seale, *J. Less-Common Met.* **157**, 295 (1990).
- [23] A. E. Dwight, *J. Less-Common Met.* **93**, 411 (1983).
- [24] R. V. Skolozdra, O. E. Koretskaya, and Y. K. Gorelenko, *Izv. Akad.Nauk SSSR, Neorg.Mater.* **20**, 604 (1984), (*Inorg.Mater.* **20**, 520 (1984)) (Engl. translation).
- [25] D. Rossi, R. Marazza, and R. Ferro, *J. Less-Common Met.* **107**, 99 (1985).
- [26] M. François, B. Malaman, G. Venturini, J. Steinmetz, and B. Roques, *J. Less-Common Met.* **108**, 45(1985).

- [27] L. D. Gulay, Ya. M. Kalychak, M. Wołczyrz, and K. Łukaszewicz, *J. Alloys and Compounds* **313**, 42 (2000).
- [28] H. M. Ledbetter, *Mater. Sci. Eng.* **27**,133 (1977).
- [29] R. Kraft, M. Valldor, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch.* **58b** (2003) 827
- [30] F. Canepa, M. L. Fornasini, F. Merlo, M. Napoletano, M. Pani, *J. Alloys Compd.* **312** (2000) 12.
- [31] R. Kraft, R. Pöttgen, D. Kaczorowski, *Chem Mater* **15** (2003) 2998
- [32] Brendan J Gibson, Rainer Pöttgen, Reinhard Kremer, *Physica B: Condensed Matter*, Volumes 274-278, March 2000, Pages 734-735.
- [33] A. K. H. Bashir, M. B. T. Tchokonté, J. L. Snyman, B. M. Sondezi and A. M. Strydom, *J. Appl. Phys.* **115** (2014) 17E134

CHAPITRE V :

CONCLUSION GÉNÉRALE

V- Conclusion générale :

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et élastiques des intermétalliques ternaires par des calculs ab-initio, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA de la théorie fonctionnelle de la densité DFT en utilisant le programme VASP. L'interaction électron-ion est décrite par les pseudo-potentiels. Pour l'interaction exchange-corrélation, l'approximation GGA-PBE a été utilisée. Nous avons effectué des calculs en utilisant la méthode pseudo-potentielle d'onde plane PAW, pour calculés les propriétés structurales et mécaniques des Siliciures ternaires ScTSi (T = Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt), des matériaux intermétalliques équiatomiques YTX (T = Ni, Ir; X = Si, Ge, Sn, Pb), des ternaires Gallides REMgGa (RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu) et des intermétalliques ternaires REAuGe (RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu).

Dans le cas de ScTSi et YTX, les calculs sont faits dans la structure cristalline orthorhombique TiNiSi. Les paramètres de maille et les positions atomiques sont en très bon accord avec résultats expérimentaux. A partir des constantes élastiques calculées, nous avons étudié leur stabilité mécanique et leur comportement fragile/ductile.

En considérant les deux critères, celui de Pettifor sur la pression de Cauchy et celui de Pugh sur le rapport G/B , nous constatons que les liaisons dans les composés ScTSi (T=Ru, Pd, Pt) et YNiSb sont principalement métalliques et ils sont ductiles. Cependant, nous constatons que les liaisons des composés YIrX (X=Si, Ge et Sn) et YNiPb sont principalement covalentes avec $G/B < 0.5$ et pourraient probablement avoir une ductilité modérée. Au contraire, nous trouvons que les liaisons des composés ScTSi (T=Co, Ni, Cu, Rh, Ir), YNiGe et YNiSi sont covalentes ou possède un rapport $G/B > 0.5$ menant à un comportement fragile.

Le facteur de Zener est trouvé plus grand que 1 et l'indice d'anisotropie universel (A^U), pourcentage d'anisotropie en compressibilité (A_B) et le cisaillement (A_G) sont plus grand zéro ce qui indique que les composés ScTSi et YTX sont des matériaux élastiquement anisotropes.

Une forte corrélation entre G et E est trouvée ($G/E \sim 0.38$) pour ces matériaux intermétalliques, qui est légèrement plus grande de la valeur $3/8$ trouvée expérimentalement pour les métaux poly-cristallins, suggérant ainsi une bonne confiance en nos résultats numériques.

Finalement, à partir des DOS, nous trouvons que le matériau ScTSi avec un module de Young élevé (équivalent à un module de cisaillement) possède le plus faible nombre des électrons- du métal de transition et décroît lorsque le nombre des électrons- d augmente.

Dans le cas de $REMgGa$ ($RE = Y, Ce-Nd, Sm-Tm, Lu$). Les valeurs obtenues pour les paramètres de réseau et les positions atomiques sont en bon accord avec l'expérience avec une incertitude inférieure à 1%.

Les calculs de prédiction des constantes élastiques montrent que les C_{11} , C_{13} , C_{44} et C_{66} croissent avec Z alors que le C_{12} décroît lentement et le C_{13} reste constant (27 ± 2 GPa).

En considérant le critère de Pettifor sur la pression de Cauchy, et le critère de Pugh sur le rapport G/B , nous trouvons que les liaisons de ces composés sont dans l'ensemble covalentes et tous ces composés sont fragiles.

Le rapport $G/E \sim 0.48$ obtenu du fit est supérieur à celui des intermétalliques YTX et ScTSi égale à 0.38 et celui trouvé expérimentalement pour les métaux poly-cristallins qui vaut $3/8$. Mais le fait que les valeurs calculées de (G, E) des gallides $REMgGa$ se trouvent tous sur la même droite nous rassure que nos calculs sont justes.

Nous trouvons que les valeurs du facteur Zener sont tous supérieures à 1 ce qui indique que les composés $REMgGa$ sont élastiquement des matériaux anisotropiques.

La température de Debye calculée croît du composé du Cérium au composé du Thulium.

Dans le cas de $REAuGe$ ($RE = Sc, Y, La-Nd, Sm, Gd-Tm, Lu$). Les valeurs obtenues pour les paramètres de réseau et les positions atomiques sont en bon accord avec l'expérience avec une incertitude 2.3 % pour c et 1.6 % pour a . Les calculs de prédiction des constantes élastiques montrent que les C_{11} , C_{33} , C_{44} et C_{12} croissent avec le nombre atomique Z alors que C_{13} et C_{66} diminuent lentement. En considérant le critère de Pettifor sur la pression de Cauchy, et le critère de Pugh sur le rapport G/B , nous trouvons que les liaisons de ces composés sont dans l'ensemble métalliques et tous ces composés sont ductiles.

Le rapport $G/E \sim 0.45$ obtenu du fit est supérieur à celui des intermétalliques YTX et ScTSi égale à 0.38 et celui trouvé expérimentalement pour les métaux polycristallins qui vaut $3/8$. Mais proche de celui obtenu pour $REMgGa$ ($G/E \sim 0.48$) et le fait que les valeurs calculées de (G, E) des intermétalliques $REAuGe$ se trouvent tous sur la même droite nous rassure que nos calculs sont justes.

Nous trouvons que les valeurs du facteur Zener sont tous supérieures à 1 ce qui indique que les composés $REAuGe$ sont élastiquement des matériaux anisotropiques. Nous trouvons aussi $A_B > A_G$ ce qui indique que le module de compression montre une dépendance directionnelle plus forte que le module de cisaillement et que les alliages $REAuGe$ présentent un degré d'anisotropie élevé en compression mais une anisotropie faible en cisaillement.

Les valeurs de la capacité calorifique calculées sont en bon accord avec celles de l'expérience pour des températures supérieures à 150 K. A haute température proche de 250 K, les courbes expérimentales et calculées se rapprochent de la loi de Dulong et Petit.

Résumé : Le but de cette thèse est d'étudier les propriétés physiques des intermétalliques ternaires. Nous avons étudié, par des calculs de la DFT en utilisant le programme VASP, leurs propriétés structurales et élastiques. A partir des constantes élastiques calculées, nous avons étudié la stabilité mécanique de ces matériaux ainsi que leur comportements ductile/fragile et leur anisotropie. Comme il y a une série des éléments de métaux de transition impliquée dans ce travail, nous avons calculé les densités d'état DOS pour vérifier s'il y a une corrélation entre les propriétés élastiques, les électrons-d des métaux de transition et les DOS. Finalement, en utilisant le code GIBBS2 nous avons calculé la capacité calorifique. Une partie des résultats obtenus sur les propriétés structurales sont confrontés et comparés avec les valeurs expérimentales des autres chercheurs alors qu'une partie est fournie pour des matériaux partiellement étudiées. Les propriétés mécaniques de ces composés intermétalliques seront ainsi prédictives pour les travaux de recherche dans le future.

Mots-Clés : Calcul ab-initio ; composants intermétalliques ; comportement ductile/fragile ; propriétés élastiques ; DFT ; VASP ; GIBBS2.

Abstract: In this work, we have theoretically investigated the structural and elastic properties of ternary intermetallic compounds by means of DFT calculations using VASP program. From the calculated elastic constants, we studied their mechanical stability, their brittle/ductile behaviour and their anisotropy. Since a series of transition metal components are involved in this work, we have performed density of state (DOS) calculations and check if any correlations could be found between the elastic properties, the number of d-electrons of the transition metals and the DOS. Finally, we have used the GIBBS2 code to calculate the calorific capacity. Some of our first principles calculations on the structural properties are compared with the available experimental data in the literature for checking their reliability. Furthermore, some structural properties will be provided for some compounds that have not been studied yet. The mechanical properties of these intermetallic compounds will thus be predictive ones for future experimental work.

Keywords: ab-initio calculation; intermetallic compounds; ductile/brittle behavior; elastic properties; DFT; VASP; GIBBS2.

ملخص: الهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص الفيزيائية لاسبائك (أو المركبات الفلزية) الثلاثية. لقد قمنا بدراسة خواصهم البنيوية والمرونية باستعمال نظرية تابع الكثافة DFT، باستخدام البرنامج VASP. انطلاقاً من الثوابت المرونية المحسوبة، قمنا بدراسة الاستقرار الميكانيكي لدى هاته المركبات بالإضافة إلى حالة مرن / قابل للكسر و اللاتناحي (الخواص الفيزيائية تتغير بتغير المنحى أو الاتجاه) لديهم. وبما أن هناك مجموعة من المركبات مكونة من معادن إنتقالية مدروسة في هذا العمل، قمنا بحساب كثافة مستويات الطاقة DOS للتحقق من وجود علاقة متبادلة بين الخصائص المرونية والإلكترونات d التابعة لهاته المعادن الإنتقالية وكثافة مستويات الطاقة DOS. وأخيراً، باستخدام البرنامج GIBBS2 حسبنا السعة الحرارية. إن جزءاً من النتائج المتحصل عليها حول الخصائص البنيوية قد فورنت وتوافقت مع النتائج المتحصل عليها من طرف باحثين آخرين، في حين أن الجزء الآخر من النتائج المتحصل عليها فهي لمركبات درست جزئياً فقط. أما بالنسبة للخصائص الميكانيكية لهاته المركبات الفلزية فهي مازالت محل دراسة وبحث.

كلمات مفاتيح : DFT ; VASP ; GIBBS2 ; حسابات Ab-initio ; شبه الكمون ; المركبات الفلزية، مرن / قابل للكسر.