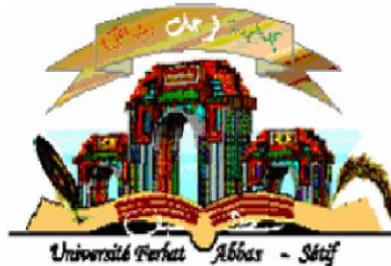


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ferhat ABBAS–SETIF 1



THESE

Présentée à la Faculté des Sciences
Département de Physique
Pour l'Obtention du Diplôme de
DOCTORAT ES SCIENCES
Option : **Physique des matériaux solides**
Par
Mr. BENAMER Ali

THEME

**Etude des propriétés physiques de quelques composés
intermétalliques binaires : APt_3 (A=Mg, Sc, Y et Zr).
Effet du bore et de la pression hydrostatique.**

Soutenue Publiquement le : 30/06 /2018

Devant le jury :

Professeur Djamel MAUCHE	Université de Sétif1	Président
Professeur Abdelkrim ROUMILI	Université de Sétif1	Rapporteur
Professeur Hakim BAAZIZ	Université de M'sila	Examineur
Professeur Fatma SAAD SAOUD	Université de BBA	Examineur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS) à l'Université FERHAT Abbas de Sétif.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Monsieur le Professeur Abdelkrim Roumili**, de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et d'avoir dirigé ce travail de thèse.

J'exprime aussi mes remerciements à **Monsieur le Docteur Youcef Medkour**, membre de l'équipe de recherche qui m'a suivi avec compétence, pour l'intérêt qu'il a donné à mes travaux ainsi que pour ses conseils et son encouragement.

Mes vifs remerciements vont également à **Madame Charifi Zoulikha**, Professeur à l'Université de M'sila pour ses contributions dans l'article publié.

Je remercie tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail ainsi que pour leur lecture attentive de ce manuscrit :

- Pr F. Djamel MAOUCHE
- Pr Hakim BAAZIZ
- Pr Fatma SAAD SAOUD

L'envie est forte de remercier mes amis, qui ont contribué à m'encourager et à m'aider de près ou de loin.

Sommaire

Introduction générale	09
-----------------------------	----

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

I-1- Introduction	12
I-2- Les pérovskites	12
I-3- Les antipérovskites	14
I-3-1- Les antipérovskites des composés ternaires	14
I-3-2- Les antipérovskites binaires	15
I-4- Les différents types de liaisons et leur influence sur les structures	15
I-4.1- Origine de la cohésion des solides	15
I-4.2- Type de liaisons	17
I-4.2.1- Les liaisons physiques	17
I-4.2.2- Les liaisons chimiques	17
I-4.2.2.1- Liaison covalente	17
I-4.2.2.2- Liaison ionique	18
I-4.2.2.3- Liaison métallique	19
I-4.2.2.4- Les cristaux moléculaires	20
I-5- Les composés intermétalliques	21
I-5.1- Les alliages	21
I-5.2- La structure des alliages	21
I-5.3- Les sites interstitiels	21
I-5.3.1- Les sites octaédriques et tétraédriques	22
I-6- Les antipérovskites intermétalliques.....	22
I-7. Références bibliographiques	24

Chapitre II: Approches de Calcul

II-1-Introduction	27
II-2- L'équation de Schrödinger	27
II-3- Les approximations apportées sur l'équation de Schrödinger	28
II-3.1- Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer	28
II-3.2- Approximation Hartree-Fock	29
II-4- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	30
II-4.1- Théorèmes de Hohenberg et Kohn	31
II-4.2- Les équations de Kohn et Sham	33
II-4.3- La fonctionnelle d'échange et de corrélation	34
II-4.3.1- L'approximation de la densité locale (LDA)	34
II-4.3.2- L'approximation du gradient généralisé (GGA)	36
II-5- Le théorème de Bloch et la base d'onde plane	37
II-5.1- Le théorème de Bloch	37
II-5.2- La base d'ondes planes	38
II-6- Intégration de la zone de Brillouin et points k	39
II-7- Résolution des équations de Kohn et Sham	39
II-8- La méthode des pseudopotentiels	40
II-9- Détails de calculs	43
II-9.1- Code de calcul	43
II-9.2- Optimisation de la géométrie	43
II-10- Propriétés élastiques	44
II-10.1-1 Introduction	44
II-10.2- La contrainte	45

II-10.3- Déformation	46
II-10.4- La loi de Hooke	48
II-10.5-Calcul des constantes élastiques C_{ij}	51
II-10.6- La densité d'énergie élastique	53
II-10.7- Modules d'élasticité	54
II-10.7.1-Module de Young	54
II-10.7.2-Le coefficient de Poisson	55
II-10.7.3-Module de compression et module de cisaillement	56
II.11-Propriétés thermodynamiques	58
II-12-Les propriétés électroniques	59
II-12.1-Structure de bande	59
II-12.2- Densité d'états électroniques	60
II-12.3- Densité de charge électronique	60
II-13- Références bibliographiques	62

Chapitre III : Résultats et Discussions

III-1-Introduction	65
III-2-Détails de calcul	65
III-3-Test de convergence	63
III-4-Propriétés structurales	68
III-5-Propriétés élastiques	74
III-5.1-Stabilité mécanique sous pression	76
III-5.2-Vitesses d'ondes élastiques	82
III-6-Propriétés thermodynamiques	83
III-7-Propriétés électroniques	95
III-8-Conclusion	100
III-9- Références bibliographiques	103

Abréviations les plus couramment utilisées

<i>A</i>	Facteur d'anisotropie (<i>anisotropy factor</i>)
<i>APW</i>	Onde plane augmentée (<i>Augmented Plane Wave</i>)
<i>B</i>	Module de compressibilité (<i>Bulk modulus</i>)
<i>B'</i>	Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité
<i>cc</i>	Cubique centré
<i>cfc</i>	Cubique à faces centrées
<i>C_{ijkl}</i>	Tenseur des constantes élastiques
<i>DFT</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité (<i>Density functional theory</i>)
<i>DOS</i>	Densité d'états (<i>Density of States</i>)
<i>E</i>	Module de Young (<i>Young Modulus</i>)
<i>E_{cut-off}</i>	Energie de coupure (<i>Cutoff energy</i>)
<i>E_f</i>	Energie de Fermi (<i>Fermi energy</i>)
<i>E_g</i>	Bande interdite (<i>Energy band gap</i>)
<i>EOS</i>	Equation d'état (<i>Equation of state</i>)
<i>Exc</i>	Energie d'échange-corrélation (<i>Exchange-Correlation energy</i>)
<i>G</i>	Module de cisaillement (<i>Shear modulus</i>)
<i>GGA</i>	Approximation du gradient généralisée (<i>Generalized gradient approximation</i>)
<i>LDA</i>	Approximation de la densité locale (<i>Local density approximation</i>)
<i>LDA-PZ</i>	Local Density Approximation of Perdew-Zunger
<i>PDOS</i>	Densité d'états partielle (<i>Partial density of states</i>)
<i>PP</i>	Pseudo-potentiel (<i>Pseudo-potential</i>)
<i>PW</i>	Onde plane (<i>Plane Wave</i>)
<i>PW91</i>	Perdew-Wang 91
<i>SG</i>	Groupe d'espace (<i>Space Group</i>)
<i>S_{ijkl}</i>	Tenseur des constantes de déformabilités
<i>TDOS</i>	Densité d'états totale (<i>Total density of states</i>)
<i>US-PP</i>	Pseudopotentiels ultradoux (<i>Ultrasoft pseudopotential</i>)
<i>v</i>	Coefficient de Poisson (<i>Poisson coefficient</i>)

Liste des figures

Figure I.1: La structure cristalline de la pérovskite ABX_3	13
Figure I.2 : La structure cristalline du $MgBPt_3$	14
Figure I.3: La structure cristalline de la pérovskite AX_3	15
Figure I.4 : L'énergie de liaison U_0 .	16
Figure I.5 : Exemple de liaison ionique dans une molécule NaCl	18
Figure I.6 : Exemple d'une liaison métallique	19
Figure I.7 : Déformation d'un cristal métallique le long d'un plan	20
Figure I.8 : Les sites cristallographiques de base	22
Figure II.1: Le schéma des calculs auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité	40
Figure II.2: Illustration de la pseudo-fonction et le pseudopotentiel	41
Figure II.3: Schéma de principe de détermination de l'état fondamental géométrique d'un système.	44
Figure II.4: Les contraintes exercées sur un cube.	45
Figure II.5: Positions des axes de coordonnées : (a) état initial, (b) état déformé.	47
Figure II.6 : Calcul des constantes élastiques C_{ij} pour $MgPt_3$	53
Figure II.7: Diagramme contrainte-déformation d'un matériau I- domaine d'élasticité, II- domaine de plasticité.	54
Figure II.8: Relation reliant ν et les dimensions initiales et finales de l'éprouvette.	55
Figure II.9 : La Structure de bande	59
Figure III.1: Test de convergence en fonction de $E_{cut-off}$ pour les phases étudiées APt_3 avec (A=Mg, Sc, Y et Zr).	66
Figure III.2: Test de convergence en fonction de $E_{cut-off}$ pour les phases étudiées $ABPt_3$ avec (A=Mg, Sc, Y et Zr).	67

Figure III.3 : Energie en fonction de volume MgPt ₃	70
Figure III.4 : Energie en fonction de volume ScPt ₃	70
Figure III.5 : Energie en fonction de volume YPt ₃	71
Figure III.6 : Energie en fonction de volume ZrPt ₃	71
Figure III.7 : Energie en fonction de volume MgBPt ₃	72
Figure III.8 : Energie en fonction de volume ScBPt ₃	72
Figure III.9 : Energie en fonction de volume YBPt ₃	73
Figure III.10 : Energie en fonction de volume ZrBPt ₃	73
Figure III.11 : Effet de la pression sur les modules d'élasticité d'APt ₃ avec A = Mg, Sc, Y et Zr	75
Figure III.12 : l'évolution des conditions de stabilité mécanique M1, M2 et M3 en fonction de la pression pour MgPt ₃	76
Figure III.13 : l'évolution des conditions de stabilité mécanique M1, M2 et M3 en fonction de la pression pour ScPt ₃	77
Figure III.14 : l'évolution des conditions de stabilité mécanique M1, M2 et M3 en fonction de la pression pour YPt ₃	77
Figure III.15 : l'évolution des conditions de stabilité mécanique M1, M2 et M3 en fonction de la pression pour ZrPt ₃	78
Figure III.16 : Effet de la pression sur les constantes élastiques d'ABPt ₃ avec A = Mg, Sc, Y et Zr.	79
Figure III.17 : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour MgPt ₃ .	85
Figure III.18 : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour ScPt ₃ .	86
Figure III.19 : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour YPt ₃ .	86
Figure III.20 : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour ZrPt ₃ .	87
Figure III.21 : Volume normalisé à diverses températures en fonction de la pression pour APt ₃ avec A = Mg, Sc, Y et Zr.	88
Figure III.22 : Température de Debye à diverses températures en fonction de la pression pour APt ₃ avec A = Mg, Sc, Y et Zr	90
Figure III.23 : Variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température à différentes pressions ; 10, 30 et 50 GPa pour MgPt ₃ et ScPt ₃ .	91
Figure III.24 : Variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température à différentes pressions ; 10, 30 et 50 GPa pour YPt ₃ et ZrPt ₃ .	91
Figure III.25 : Capacité calorifique C_v et C_p à différentes pressions en fonction de la	93

température pour MgPt ₃	
Figure III.26: Capacité calorifique C_v et C_p à différentes pressions en fonction de la température pour ScPt ₃ .	93
Figure III.27: Capacité calorifique C_v et C_p à différentes pressions en fonction de la température pour YPt ₃ .	94
Figure III.28: Capacité calorifique C_v et C_p à différentes pressions en fonction de la température pour ZrPt ₃ .	94
Figure III.29: La structure de bande pour APt ₃ avec A = Mg, Sc, Y et Zr.	95
Figure III.30: Les densités d'états totales (TDOS) pour APt ₃ avec A = Mg, Sc, Y et Zr.	96
Figure III.31: Les densités d'états partielles (PDOS) pour MgPt ₃ et ScPt ₃ .	97
Figure III.32: Les densités d'états partielles (PDOS) pour YPt ₃ et ZrPt ₃ .	97
Figure III.33 : La densité de charge électronique pour APt ₃ avec A = Mg, Ca, Sc, Y et Zr.	99

Liste des tableaux

Tableau I.1: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.	13
Tableau I.2 : Types d'interactions attractives dans un solide	18
Tableau II.1 : Les constants élastiques en fonction de la symétrie du cristal	51
Tableau II.2 : Paramètres de fit des constantes élastiques C_{ij} .	53
Tableau III.1: Nombre de points K et énergie de coupure utilisés dans notre calcul.	67
Tableau III.2: Résultats pour les paramètres de maille, l'énergie cohésion E_{coh} , le module de compression B et sa dérivée B' .	69
Tableau III.3 : Constantes C_{ij} , module de compression B , module de cisaillement G , module de cisaillement tétragonale, module de Young E , coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et Critère de Pugh B/G .	74
Tableau III.4 : les constantes élastiques C_{ij} des composés ternaires ABPt ₃ .	78
Tableau III.5 : Les vitesses des ondes élastiques (en m/s) suivant différentes directions de propagation principales.	83
Tableau III.6: Densité, vitesses du son, température de Debye et la température de	84

fusion des composés APt_3 ($A=Mg, Sc, Y$ et Zr).	
Tableau III.7: Résumé des résultats obtenus pour le volume cellulaire unitaire V_{uc} , module de compression B , dilatation thermique volumique α_v , paramètre thermique Gruneisen γ_{th} , capacités calorifiques (C_v et C_p) et la température de Debye à des pressions et températures choisies.	89
Tableau III.8 : La longueur de la liaison et la population de chevauchement pour les voisins les plus proches dans APt_3 avec $A = Mg, Sc, Y$ et Zr .	98
Tableau III.9 : Densités d'états totales (TDOS) et atomiques (PDOS) au niveau de Fermi $N(E_F)$ (en états/eV/maille) pour APt_3 ($A=Mg, Sc, Y$ et Zr) à 0GPa.	99

Introduction générale

Durant les dernières années, plusieurs recherches scientifiques sont orientées vers l'utilisation des matériaux puisqu'ils jouent un rôle très important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines.

Récemment, la plupart des travaux de recherches sont concentrés sur le développement de nouveaux matériaux solides grâce à leurs propriétés spécifiques. Avant d'employer les matériaux solides dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés physico-chimiques. La compréhension de ces propriétés nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, mécaniques ...etc[1,2]. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes *Ab-initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Dans certains cas, les techniques de simulation ont pu remplacer l'expérience, parfois coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire.

En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calculs qui peuvent être subdivisées en trois grandes catégories :

- Les méthodes empiriques : qui utilisent les données expérimentales de certains paramètres ou grandeurs pour déterminer les valeurs des autres grandeurs.
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les données expérimentales pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes *Ab initio* (méthode de premier principe) : permettent de décrire le comportement des matériaux. Elles utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètre d'entrée pour la résolution des équations de la mécanique quantique.

Parmi les méthodes *Ab initio*, qui ont grandement fait avancer la physique du solide, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory). C'est une méthode appropriée à la modélisation des solides, permettant le traitement de tous les systèmes avec

une raisonnable puissance de calcul. Cette théorie a été développée dans les années soixante par Hohenberg et Kohn ainsi que par Kohn et Sham.

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique [3,9]. Plusieurs méthodes de calcul ont été développées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telles que la méthode des pseudopotentiels ondes planes (*PP-PW : Pseudopotentials Plane-Waves*) qui a été utilisée dans le présent travail pour l'étude de quelques propriétés physiques des nos matériaux d'études.

Le travail que nous présentons est une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques des composés intermétalliques binaires : APt_3 ($A=Mg, Sc, Y$ et Zr)[10] et de l'effet de l'introduction du bore sur les composés ternaires $ABPt_3$. L'effet de la pression hydrostatique a aussi été abordé. Nous avons mené une étude *ab-initio* en utilisant le code de calcul CASTEP basé sur la théorie de la DFT.

Ce manuscrit comprend trois chapitres avec une introduction générale qui cite le rôle de la simulation et la modélisation en science des matériaux.

Le premier chapitre représente une étude bibliographique des propriétés structurales, chimiques et physiques des composés intermétalliques binaires et ternaires.

Le chapitre II a été consacré à un rappel de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi qu'aux différentes méthodes et approximations utilisées dans ce travail pour le calcul des paramètres et constantes permettant l'étude des propriétés de ces composés intermétalliques.

Le troisième et dernier chapitre englobe l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux expérimentaux et théoriques disponibles.

Finalement, nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale de cette étude

Références bibliographiques

- [1] T. Shishido, J. Ye, K. Kudou, S. Okada, K. Iizumi, M. Oku, Y. Ishizawa, A. Yoshikawa, M. Tanaka, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, T. Amano, S. Oishi, N. Kamegashira, Y. Kawazoe, S. Kohiki, K. Nakajima, Boron–carbon atomic ratio dependence on the hardness and oxidation resistance of perovskite-type solid solution $\text{ScRh}_3\text{B}_x\text{C}_{1-x}$. *Journal of Alloys and Compounds* 375 (2004) 217–220.
- [2] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, M. Maamache, Density functional study of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of ACRu_3 ($A = \text{V}, \text{Nb}$ and Ta) compounds, *Intermetallics* 19 (2011) 476-485.
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136. 864 (1969).
- [4] E. Schrödinger, *Ann. Phys*, 1926, 79, 361.
- [5] P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. Edition MIR. Mosco. 1975.
- [6] M. Born, J. Oppenheimer, *Ann. Phys*, 1927, 84, 361.
- [7] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 5th ed, 2000.
- [8] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [9] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, (2003) *Chem. Rev.*, 103, 1793.
- [10] A. Benamer, A. Roumili, Y. Medkour & Z. Charifi, First principle study of structural, elastic and electronic properties of APt_3 ($A=\text{Mg}, \text{Sc}, \text{Y}$ and Zr), *Philosophical Magazine*, 2017.

Chapitre I

Généralités sur les composés intermétalliques

1- Introduction

Avec le développement technologique, il est devenu possible de calculer avec une grande précision un grand nombre de paramètres structuraux, électroniques et optiques des solides en faisant des calculs *Ab initio*. Ce type de développement dans les simulations informatiques a ouvert de nombreuses possibilités intéressantes et passionnantes dans les études de la matière solide. Par exemple, il est maintenant possible d'expliquer et de prédire les propriétés des matières solides qui étaient auparavant inaccessibles à l'expérimentation.

2- Les pérovskites

Les pérovskites forment une des principales familles d'oxydes cristallins (groupe d'espace **Pm-3m**). Leur nom provient du minéral CaTiO_3 qui présente une structure cristalline cubique décrite par $a=b=c$, et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (figure I.1). Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue **Gustav Rose** qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte **Lev Aleksevich von Perovski**.

La formule chimique générale pour des composés de structure pérovskite est ABX_3 , c'est une structure tridimensionnelle, où A et B sont deux cations de rayons ioniques très différents (les atomes A sont plus grands que les atomes B) et X un anion (généralement l'oxygène). La structure idéale est cubique simple dont laquelle les cations A sont entourés par 12 anions dans une coordination cubo-octaédrique, tandis que les cations B sont entourés par 6 anions dans une coordination octaédrique. Les anions X sont entourés par 2 cations B et 4 cations A. Cependant la structure cubique idéale subit une distorsion (déterminée par le facteur de Goldschmidt ou facteur de tolérance t) qui dépend des rayons ioniques des atomes qui la composent.

Dans une structure idéale cubique où tous les atomes voisins se touchent, la distance B-X est de $a/2$ alors que celle A-X est de $a/\sqrt{2}$ (a représentant le paramètre de maille). De ce fait, la relation suivante entre les rayons ioniques de A, B et de l'oxygène permet de décrire la structure: $R_A + R_X = \sqrt{2} (R_B + R_X)$. Cependant plusieurs observations ont souligné des déformations de la structure cubique. C'est pourquoi un facteur de tolérance, t , a été défini par Goldschmidt [1] :

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2} (R_B + R_X)} \quad (\text{I-1})$$

Où, R_A , R_B et R_X sont les rayons ioniques respectifs des ions A, B et oxygène X. La structure pérovskite peut ainsi être obtenue pour des valeurs de t comprises entre 0.75 et 1.

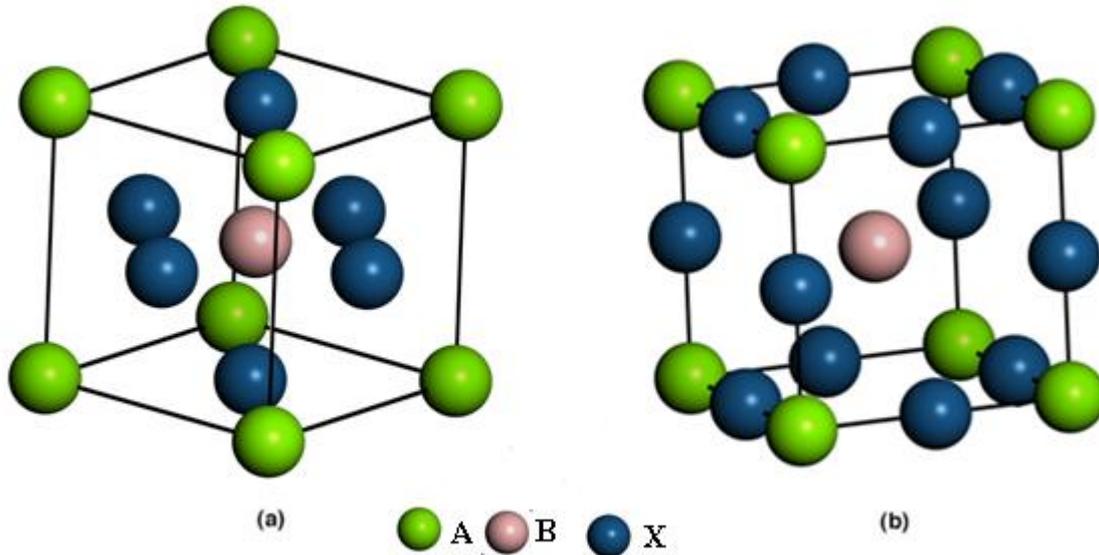


Figure I.1 : La structure cristalline de la pérovskite ternaire ABX_3

La structure cubique idéale correspond à un facteur de tolérance très proche de 1, mais celle-ci n'est obtenue que dans de très rares cas. La plupart du temps, la structure subit des distorsions et présente des déformations de type orthorhombique ou rhomboédrique [2] voir tableau I.1. Ces déformations de la structure cubique se traduisent par des distorsions simples de la maille élémentaire accompagnées ou non d'un élargissement de cette même maille. Par exemple, les pérovskites $LaCoO_3$ et $LaMnO_3$, présentent une déformation rhomboédrique [3-6] alors que dans le cas de la structure $LaFeO_3$, une distorsion orthorhombique est observée [7-8].

Tableau I.1: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance.

	0,75 < t < 1,0			
T < 0,75	Pérovskite			T > 1,06
	0,75 < t < 0,96	0,96 < t < 0,99	0,99 < t < 1,06	
Ilménite	orthorhombique	rhomboédrique	Cubique	Hexagonal

Notons que les pérovskites avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques. Les matériaux de structure pérovskite sont utilisés dans les capteurs, les dispositifs à mémoires (RAM), amplificateurs, dispositifs électro-optiques et depuis les années 90 comme supraconducteurs à haute température.

3-Les antipérovskites

3-1-Les antipérovskites des composés ternaires

La structure cristalline d'antipérovskite ternaire (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, N°:221) est similaire à la structure pérovskite qui est commune dans la nature. La principale différence est que les positions des constituants cationiques et anioniques sont inversées dans la structure cellulaire unitaire. Contrairement à la pérovskite, les composés antipérovskites ternaires sont constitués de deux types d'anions coordonnés avec un type de cation figure I.2. Les composés antipérovskites sont une classe importante de matériaux car ils présentent des propriétés physiques intéressantes et utiles que l'on ne trouve pas dans les matériaux à base de pérovskite.

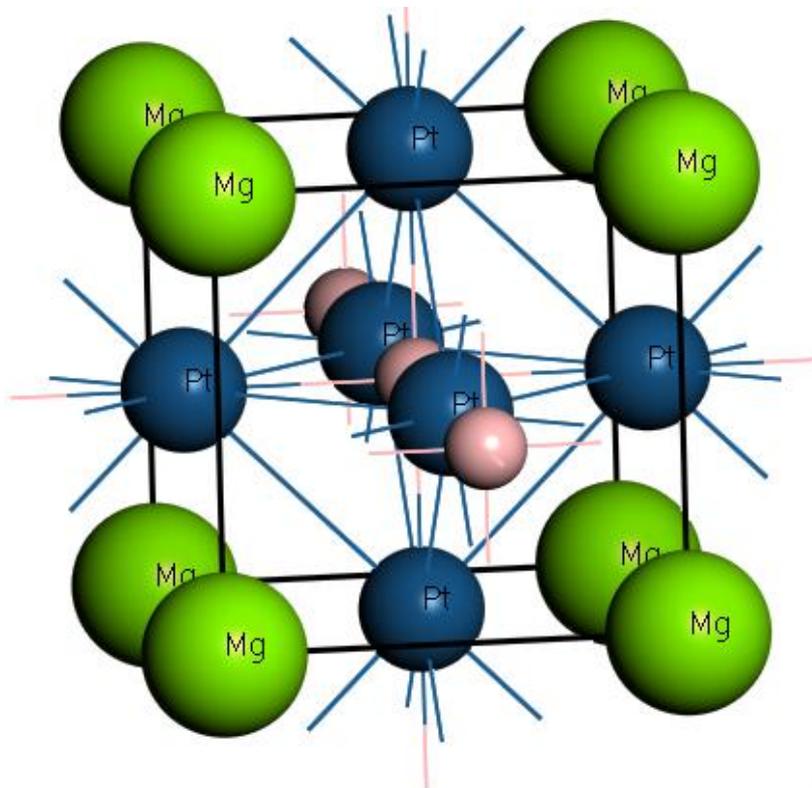


Figure I.2 : La structure cristalline du MgBPt₃

3-2-Les antipérovskites binaires

Les composés antipérovskites binaires ont une structure identique à la structure des composés antipérovskites ternaires, de forme générale AX_3 (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. N° :221). Les atomes A et X forment une structure cubique à face centrée (cfc) où les atomes A occupent les sommets du cube alors que X se situent aux centres des faces (figure I.3).

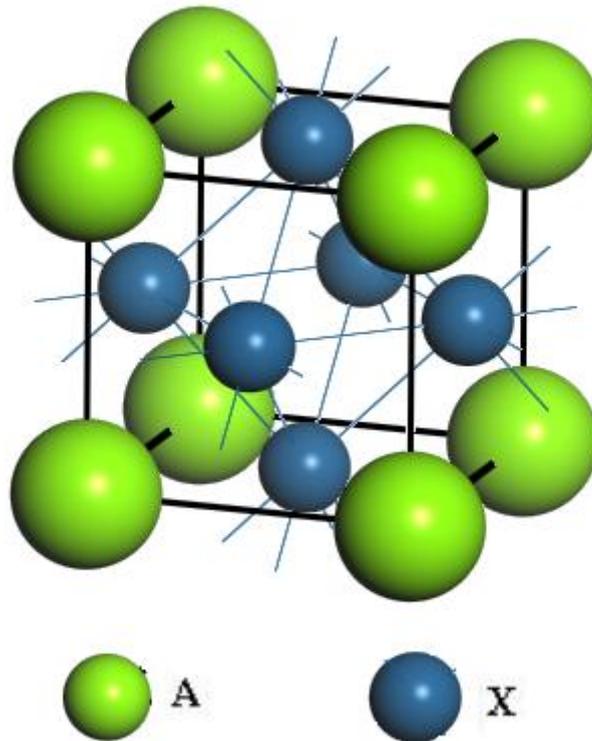


Figure I.3 : La structure cristalline de l'antipérovskite binaire AX_3

4-Les différents types de liaisons et leur influence sur les structures

4.1-Origine de la cohésion des solides

La connaissance de la structure atomique est d'un intérêt important pour une compréhension raisonnée des propriétés physiques et chimiques des solides. En effet, il est bien évident que les propriétés d'une substance doivent être en relation non seulement avec la nature mais encore avec le mode d'assemblage des atomes qui la composent. La structure des matériaux est entièrement déterminée par les liaisons s'établissant entre atomes. Ces liaisons sont une manifestation d'interactions attractives entre atomes, dont l'origine est soit électrostatique (liaison ionique, liaison hydrogène), soit purement quantique (liaisons

covalente et métallique, liaisons de type Van der Waals/London). Le calcul de l'énergie est possible, mais relativement complexe. D'un point de vue empirique, on représente souvent cette énergie [9] par la somme de deux contributions (figure I.4), la première l'énergie potentielle de répulsion (U_r), et la deuxième l'énergie d'attraction (U_a) comme expliquée par les équations suivantes :

$$U_r = \frac{\alpha}{r^{12}} \quad (\text{I-2})$$

$$U_a = \frac{-\beta}{r^6} \quad (\text{I-3})$$

$$U = U_r + U_a \quad (\text{I-4})$$

Où α et β sont des constantes qui dépendent de la géométrie de l'arrangement des atomes qui décrivent l'évolution de l'énergie d'interaction entre deux atomes distants de r .

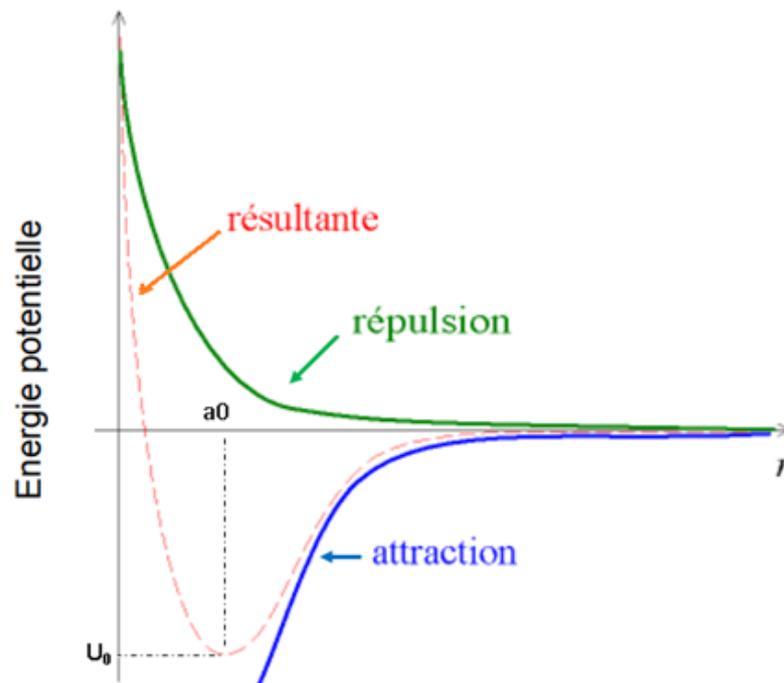


Figure I.4 : L'énergie de liaison U_0 .

4.2-Type de liaisons

On distingue deux types de liaisons:

4.2.1-Les liaisons physiques :

Ce sont des forces mais qui se développent entre molécules. Le résultat est un (état physique, et non une nouvelle entité chimique), conduisant à une variation des propriétés physiques. Ces forces sont faibles, quelques dixièmes d'eV.

Ex : molécules d'eau à -10°C se rassemblent pour former de la glace.

4.2.2-Les liaisons chimiques :

Elles donnent naissance à une nouvelle entité chimique. Cette liaison est très forte (énergie de liaison), de plusieurs électrons Volt.

Ex : H (gaz) et O (gaz) donnent de l'eau H_2O (liquide).

Les liaisons des cristaux sont classées en quatre catégories (métalliques, covalentes, ioniques et moléculaires).

4.2.2.1-Liaison covalente

Cette liaison se caractérise par la mise en commun d'électrons afin de saturer les couches électroniques externes de chacun des atomes mis en liaison.

La liaison covalente peut être plus forte que la liaison ionique tableau I.2, toutefois, contrairement à cette dernière elle est très directionnelle, ce qui détermine à son tour la manière dont s'empilent les atomes dans les cristaux covalents. La liaison covalente pure se rencontre dans le carbone diamant, silicium, germanium, etc.

*- Propriétés des cristaux covalents

Les cristaux covalents possèdent des propriétés physico-chimiques en rapport avec leurs modes de liaison.

Mécanique : ils présentent une grande dureté et une très faible résistance à la déformation.

(Ils sont très peu déformables en raison du caractère directionnel de la liaison)

Électrique: ils possèdent une conductivité électrique très faible (10^{-14} - $10^{-16} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour le diamant).

Thermique : ils ont en général une température de fusion élevée, (la température de fusion du diamant est 3550°C).

Tableau I.2 : Types d'interactions attractives dans un solide

Interaction	Énergie ($\approx \text{K j mol}^{-1}$)
Covalente	200 – 800
Ionique	100 – 600
Métallique	100 – 800
van der WAALS	05 – 10
Liaison hydrogène	10 – 30

4.2.2.2-Liaison ionique

La liaison ionique résulte d'interactions électrostatiques entre ions de charges opposées. C'est-à-dire, dans une liaison ionique, les électrons sont transférés d'un atome à l'autre pour former des ions de charges opposées figure I.5. Il existe une force d'attraction électrostatique entre les ions de charges opposées qui les unit ensemble.

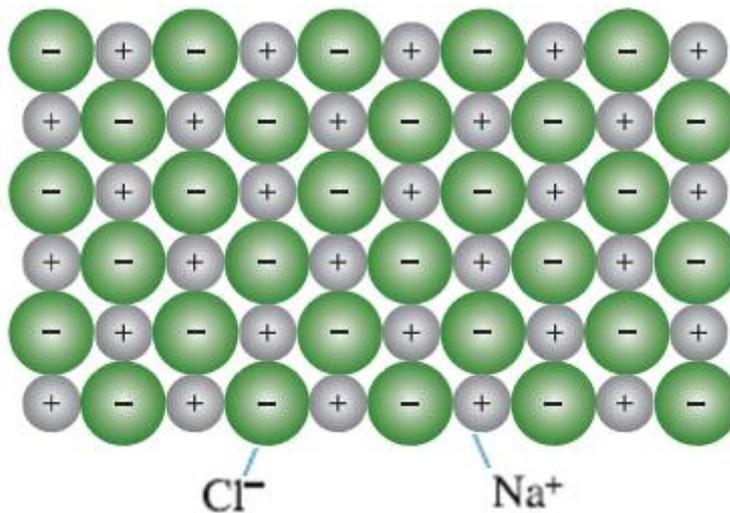


Figure I.5 : Exemple de liaison ionique dans une molécule NaCl

*- Propriétés des cristaux ioniques

Mécaniques: ils sont fragiles (ils ne présentent qu'une faible résistance à la traction) et de dureté variable.

Électriques: isolants à l'état solide car les ions sont figés. Conducteur à l'état liquide car les ions sont mobiles.

Thermiques : leur dilatation est faible et leur température de fusion en général élevée (car forte cohésion du cristal due aux forces d'attraction électrostatiques tridimensionnelles).

4.2.2.3-Liaison métallique

Les métaux à l'état solide sont constitués de cristaux dans lesquels la cohésion est assurée par une liaison d'un type particulier appelée liaison métallique.

Dans un cristal métallique les électrons de valence des atomes sont délocalisés dans tout le cristal figure I.6. Le métal peut être considéré comme un réseau régulier d'ions positifs assimilés à des sphères tangentes, baignant dans le nuage de leurs électrons de valence. L'ensemble reste constamment neutre.

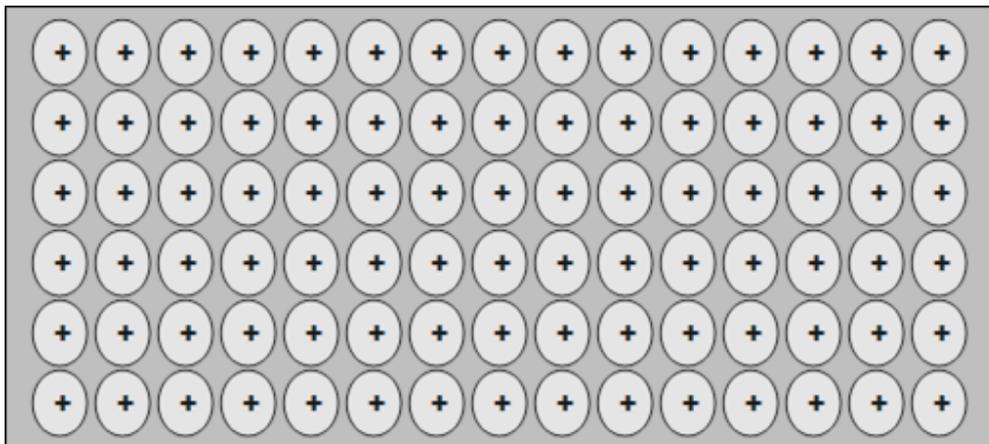


Figure I.6 : Exemple d'une liaison métallique

*- Propriétés physiques des métaux

Propriétés mécaniques : La liaison métallique est moins rigide que la liaison covalente, les métaux peuvent être déformés sous l'action de forces extérieures. En effet, la liaison métallique n'est pas orientée puisque les électrons qui l'assurent ne sont pas localisés, les forces de cohésion qui s'exercent dans toutes les directions permettent donc le glissement des différentes couches d'atomes les unes sur les autres (ductilité, malléabilité...) figure I.7. Les propriétés mécaniques d'un métal (malléabilité et ductilité) s'interprètent par la facilité de déplacement du cristal métallique le long d'un plan du réseau.

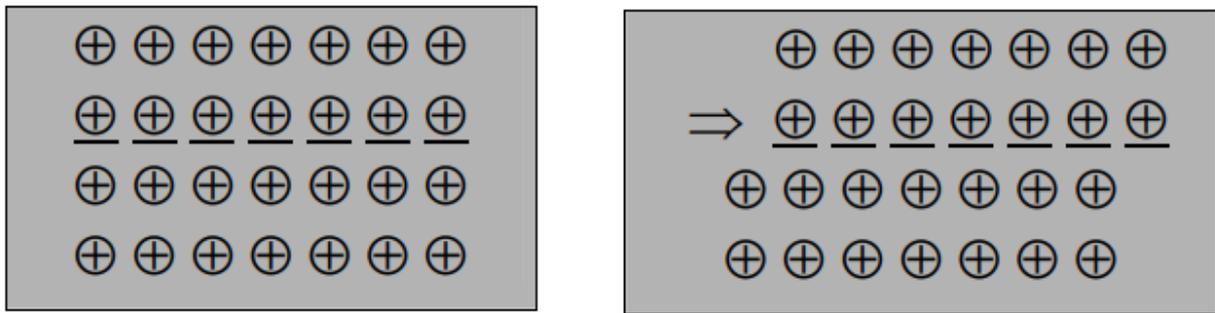


Figure I.7 : Déformation d'un cristal métallique le long d'un plan

Propriétés thermiques : La grande conductibilité thermique des métaux est due au nuage électronique. Si le métal est chauffé en un point, l'agitation thermique des électrons se propage dans tout le métal provoquant ainsi une élévation de température des parties non chauffées.

Propriétés électriques : Les métaux sont d'excellents conducteurs de l'électricité. Une faible différence de potentiel provoque un courant d'électrons relativement important, ce qui entraîne un échauffement du métal.

La plupart des métaux présentent une structure cristalline qui permet de les assimiler à un assemblage compact ou semi-compact de sphères identiques. Il en résulte trois structures principales: - cubique à faces centrées (assemblage compact) - hexagonale compact (assemblage compact) - cubique centrée (assemblage semi-compact)

4.2.2.4-Les liaisons moléculaires

Les cristaux moléculaires sont des solides cristallisés dans lesquels les nœuds sont occupés par des atomes (gaz rares) ou des molécules simples (H_2 , N_2 , O_2 , I_2 , CO_2 ...). Les molécules ont la même structure qu'à l'état gazeux. Les liaisons à l'intérieur de ces molécules sont covalentes. La stabilité du réseau est assurée par des **liaisons de Van der Waals** ou par des **liaisons hydrogène**, l'énergie de cohésion du réseau est faible. Les températures de fusion des cristaux moléculaires sont donc peu élevées. Les cristaux moléculaires sont des isolants.

5- Les composés intermétalliques

5.1-Les alliages

La plupart des métaux purs sont en raison de leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques difficilement utilisables dans l'industrie moderne parce qu'ils n'assurent pas les propriétés physicochimiques et technologiques exigées. Donc leur emploi est très rare et on utilise surtout leurs alliages. L'addition volontaire à un métal pur d'un ou plusieurs éléments peut modifier profondément les propriétés des métaux. Le mélange obtenu se nomme alliage métallique. Les alliages métalliques sont obtenus par fusion de deux ou plusieurs éléments. Les alliages métalliques peuvent être binaires, ternaires, quaternaires, ceux qui renferment successivement 2,3 ou 4 éléments. Les substances constituant l'alliage s'appellent les constituants. Un alliage peut se trouver en état d'équilibre stable ou métastable.

L'état d'équilibre stable correspond à la valeur minimum de l'énergie libre c'est à dire que le travail des forces extérieures est nul. Il ne peut avoir lieu qu'à de faibles vitesses de refroidissement, c'est pourquoi dans la grande majorité des cas les alliages se trouvent en état métastable. Sous le terme métastable on comprend un état de matière dont la stabilité est limitée et qui, sous l'effort des actions extérieures, passe à d'autres états plus stables. Un liquide surfusionné, une solution saturée sont des exemples de l'état métastable.

5.2-La structure des alliages

Dans le cristal d'un métal pur un ion quelconque est entouré par des voisins de même espèce. Les forces de liaisons sont les mêmes, car chaque ion possède le même nombre d'électrons libres (les valences sont égales). Par contre dans un cristal d'un alliage, un ion quelconque A est entouré par des voisins A ou B. Or les diamètres de A et B sont différents, le nombre d'électrons libres est différent aussi ainsi que les forces de liaison ne seront pas homogènes.

5.3-Les sites interstitiels

Il est possible d'insérer des atomes plus petits dans les vides laissés par les atomes du réseau. Les sites disponibles sont caractérisés par les polyèdres dont les sommets sont définis par les atomes du réseau entourant le site, on obtient ainsi des composés d'insertion comme les alliages métalliques.

Pour qu'un atome s'insère dans un site, son rayon doit être inférieur au rayon de la sphère R_T ou R_O du site (tétraédrique ou octaédrique).

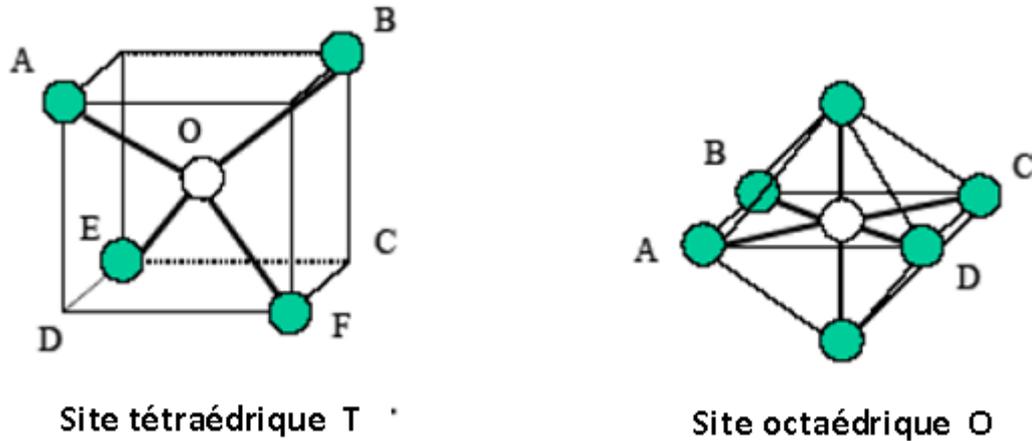


Figure I.8 : Les sites cristallographiques de base

5.3.1-Les sites octaédriques et tétraédriques

Un site **octaédrique** est un interstice entre six atomes positionnés aux sommets d'un octaèdre.

Un site **tétraédrique** est un interstice entre quatre atomes positionnés aux sommets d'un tétraèdre figure I.8.

6- Les antipérovskites intermétalliques.

Les composés antipérovskites, soit borures, carbures ou nitrures, de formule ABX_3 , qui adoptent la structure pérovskite, forment un groupe important possédant des propriétés physiques intéressantes et exceptionnelles, comme la super conductivité [10,11], un point de fusion élevé [12], une magnéto-résistance géante [13, 14] et une résistance aux hautes températures [15]. La structure idéale est cubique, de groupe d'espace $Pm-3m$, comme le montre la figure I.2. Où X est soit B, C ou N. Alors que M et A tous les deux sont des atomes métalliques. Les éléments A sont à $(0, 0, 0)$, les éléments X sont à $1b (1/2, 1/2, 1/2)$ et les éléments M sont à $3c (1/2, 1/2, 0)$. L'intérêt pour l'antipérovskite AXM_3 a été soulevé par la découverte de la supraconductivité pour Ni_3MgC à 8 K [16], néanmoins, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont été réalisées pour étudier l'origine de ce comportement [17]. Différentes études ont été publiées sur la synthèse d'éventuels nouveaux

borures à base d'antipérovskites. Shaack et al. [18] ont réussi à fabriquer de nombreux borures et carbures d'intermétallique pérovskite dans les systèmes ternaires AXM_3 . La dureté comme une fonction de la solution solide continue $ScRh_3B_xC_{1-x}$ a été étudiée par Shishido et al [19]. Ils ont trouvé que la microdureté augmente avec l'augmentation de la teneur en Bore.

L'étude de la liaison chimique d'antipérovskites à base de bore RBM_3 (R=métaux des terres rares) montre une liaison alternante : covalente-ionique et métallique dans ces composés [20]. L'effet de substitution sur la structure électronique de $MgXNi_3$ (X = B, C et N) a été discuté [21], la structure électronique et les paramètres du réseau de RPd_3B_x (avec R: Métal rare) [22] et $RRh_3B_xC_{1-x}$ (R = Sc, Y) [23] ont été étudiés en fonction de la teneur en Bore. Les propriétés mécaniques et optiques de Sc_3InX (X = B, C et N) [24]. Kellou et al [29], ont présenté un travail détaillé sur les propriétés structurales et thermiques des composés Fe_3Al et Fe_3AlX (X = H, B, C, N, O). Ils ont montré que l'addition de C sur Fe_3Al a le plus haut effet sur le renforcement de l'énergie de cohésion. Le Fe_3AlC est le plus stable tandis que le Fe_3AlH et le Fe_3AlO sont relativement méta-stables. En utilisant la méthode de premier principe, A. Bouhemadou [25] a étudié l'effet de pression sur les propriétés structurales et élastiques de $RcRh_3$ (R = Sc, Y, La et Lu) jusqu'à 25 GPa. Des estimations numériques du module de masse, du module de cisaillement, du module de Young, du coefficient de Poisson, des coefficients de Lamé, la vitesse sonore moyenne et la température de Debye ont été obtenues pour ces composés polycristallins $RcRh_3$. Les composés $ACRu_3$ (A = V, Nb et Ta) ont montré une bonne stabilité structurale jusqu'à 50 GPa [26]. Selon les calculs de la structure de bande, ces composés sont des conducteurs électriques et ils sont liés par un mélange de liaisons covalentes, ioniques et métalliques. Les carbures ternaires ont démontré une riche variété des propriétés mécaniques et électroniques selon le type des sous-réseaux A (A = Zn, Ca, Al, Ga, In, Ge, Hg, Sn, Cd, Pb, Ag, Sc, Ti, Y, Nb, Mo et Ta), Pd- et Pt- [27].

7-Références bibliographiques

- [1] V.M. Goldschmidt, Akad. Oslo J. Mat. Nat. 2 (1926) 7.
- [2] C.P. Khattak, F.F.Y. Wang in Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earth, (K.A. Gschneidner, Jr., and Eyring, Eds), North-Holland publ., Amsterdam, (1979) 525.
- [3] M. Alifanti, I. Kirchnerova, B. Delmon, Appl. Catal. A, 245 (2003) 231.
- [4] M. Alifanti, R. Auer, J. Kirchnerova, F. Thyron, P. Grange, B. Delmon, Appl. Catal. B, 41 (2003) 71.
- [5] S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, P. Porta, Appl. Catal. B, 43 (2003) 397.
- [6] L. Forni, C. Oliva, F. P. Vatti, M. A. Kandala, A. M. Ezerets, A. V. Vishniakov, Appl. Catal. B, 7 (1996) 269.
- [7] M. Marezio, P.D. Dernier, Mat. Res. Bull. 6 (1971) 23.
- [8] H.D. Megaw, Proc. Phys. Soc. (London) 58, 133 (1946).
- [9] Hamioud Leïla, Mémoire de magister, USTHB 32/2011-M/PH.
- [10]: R. Ferro and A. Saccone, Intermetallic Chemistry, Elsevier, 2008.
- [11]: S. Ram, V. Kanchana, Lattice dynamics and superconducting properties of antiperovskite La_3InZ ($Z = \text{N}, \text{O}$), Solid State Communications. 181 (2014)54-59.
- [12]: J.K. Stalick, R.M. Waterstrat, The zirconium–platinum phase diagram. J. Alloys Compd. 430 (2007) 123-126.
- [13]: X. H. Zhang, Y. Yin, Q. Yuan, et al., Magnetoresistance reversal in antiperovskite compound $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{N}$, J. Appl. Phys. 115 (2014)123905-123909.
- [14]: Tong Peng, Wang Bo-Sen, Sun Yu-Ping, Mn-based antiperovskite functional materials: Review of research. Chinese Physics B 22 (2013) 067501-067513.
- [15]: M. D. Alvey and P. M. George, ZrPt_3 as a high-temperature, reflective, oxidation-resistant coating for carbon-carbon composites. Carbon 29 (1991) 523-530.
- [16]: T. He, Q. Huang, A. P. Ramirez, Y. Wang, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Hass, J.S. Slusky, K. Inumara, H. W. Zandbergen, N. P. Ong, and R. J. Cava, Superconductivity in the non-oxide perovskite MgCNi_3 . Nature. 411 (2001) 54- 56.
- [17]: S. Mollah, The physics of the non-oxide perovskite superconductor MgCNi_3 . J. Phys. Condens. Matter. 16 (2004) R1237-R1276.
- [18]: R. E. Schaack, M. Avdeev, W. L. Lee, G. Lawes, H. W. Zandbergen, J. D. Jorgensen, N. P. Ong, A. P. Ramirez, and R. J. Cava, Formation of transition metal boride and carbide

- perovskites related to superconducting MgCNi₃. *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1244-1251.
- [19]: T. Shishido, J. Ye, K. Kudou, S. Okada, K. Iizumi, M. Oku, Y. Ishizawa, A. Yoshikawa, M. Tanaka, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, T. Amano, S. Oishi, N. Kamegashira, Y. Kawazoe, S. Kohiki, K. Nakajima, Boron-carbon atomic ratio dependence on the hardness and oxidation resistance of perovskite-type solid solution ScRh₃B_xC_{1-x}. *Journal of Alloys and Compounds* 375 (2004) 217-220.
- [20]: D. Music, Z. Sun, and Jochen M. Schneider, Alternating covalent-ionic and metallic bonding in perovskite borides studied using ab initio methods, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 052104-52106.
- [21]: J. H. Shim, S. K. Kwon, and B. I. Min, Electronic structures of antiperovskite superconductors MgXNi₃ (X=B, C, and N). *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 180510-180513.
- [22]: C. Loison, A. Leithe-Jasper, and H. Rosner, Electronic structures of intermetallic borides RPd₃B_x (R=rare-earth metals), *Phys. Rev. B* 75 (2007) 205135-205143.
- [23]: R Sahara, T. Shishido, A. Nomura, K. Kudou, S. Okada, V. Kumar, First-principles study of the structural, electronic, and elastic properties of RRh₃B_xC_{1-x} (R=Sc and Y), *Phys. Rev. B* 76 (2007) 024105-024113.
- [24]: M. A. Hossain, M. S. Ali, F. Parvin, A.K. M. A. Islam, Mechanical and optical properties of inverse-perovskite Sc₃InX (X=B, C, N), *Comp. Mater. Sci.*, 73, 1-8, 2013.
- [25]: A. Kellou, J. M.Raulot, T. Grosdidier, Structural and thermal properties of Fe₃Al, Fe₃AlC and hypothetical Fe₃AlX (X = H, B,N,O)compounds: Ab initio and quasi-harmonic Debye modelling, *Intermetallics* 18 (2010)1293-1296
- [26]: A. Bouhemadou, Elastic properties of mono- and polycrystalline RCRh₃ (R = Sc; Y; La and Lu) under pressure effect, *Solid State Communications* 149 (2009) 1658-1662.
- [27]: K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, M. Maamache, Density functional study of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of ACRu₃ (A = V, Nb and Ta) compounds, *Intermetallics* 19 (2011) 476-485.
- [28]: V.V. Bannikov, A.L. Ivanovskii, Elastic and electronic properties of antiperovskite-type Pd- and Pt-based ternary carbides from first-principles calculations, *J. Alloys Compd.* 577 (2013) 615-621.
- [29]: A. Kellou, J. M.Raulot, T. Grosdidier, Structural and thermal properties of Fe₃Al, Fe₃AlC and hypothetical Fe₃AlX (X = H, B,N,O)compounds: Ab initio and quasi-harmonic Debye modelling, *Intermetallics* 18 (2010)1293-1296.

Chapitre II

Approches de Calcul

1-Introduction

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été effectuées pour résoudre cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1].

2- L'équation de Schrödinger

Si on considère un système cristallin constitué de deux types de particules: les noyaux et les électrons en interaction. On désigne par r_1, r_2, \dots, r_K , les coordonnées spatiales des électrons qui constituent le système cristallin et par R_1, R_2, \dots, R_K , celles des noyaux.

On peut représenter l'état d'un système par l'équation de Schrödinger [2] qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire. Cette équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit:

$$H. \Psi = E. \Psi \tag{II-1}$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction d'onde et E l'énergie propre du système.

L'opérateur Hamiltonien H comprend toutes les formes de l'énergie cinétique et potentielle est donné par:

$$H = T_e + T_{noy} + T_{e-e} + V_{noy-noy} + V_{e-noy} \tag{II-2}$$

L'énergie cinétique des électrons

$$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \tag{II-3}$$

L'énergie cinétique des noyaux

$$T_{noy} = -\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \tag{II-4}$$

Interaction répulsive (électron– électron)

$$V_{e-e} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{|r_j - r_i|} \quad (II-5)$$

Interaction répulsive (noyaux – noyaux)

$$V_{noy-noy} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_B - R_A|} \quad (II-6)$$

Interaction attractive (noyaux - électron)

$$V_{e-noy} = -\sum_i \sum_A \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \quad (II-7)$$

e = la charge de l'électron.

m = la masse de l'électron.

M = masse de noyau.

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

R_A, R_B : sont les positions des noyaux (A) et (B), respectivement.

Z_A, Z_B : sont les nombres atomiques des noyaux (A) et (B), respectivement.

En physique du solide le nombre des particules en interactions est de l'ordre d'un nombre d'Avogadro $N \sim 10^{23}$. Ceci nécessite une solution d'un système d'équations de Schrödinger contenant un nombre d'équations différentielles simultanées de l'ordre de 10^{23} . Etant difficile de résoudre ce système d'équations, il est nécessaire d'utiliser des approches simplificatrices.

3- Les approximations apportées sur l'équation de Schrödinger

3.1- Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

Au début du dix-neuvième siècle, Born et Oppenheimer [3,4] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (II-1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est fondée sur le fait que les électrons ont une vitesse beaucoup plus grande que celle des noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois plus petite que la masse du proton). La fonction d'onde

approchée du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_n \tag{II-7}$$

Où :

Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.

Et l'Hamiltonien du système donné par l'équation (II-2), peut s'écrire comme la somme de deux termes:

$$H = H_e + H_n \tag{II-8}$$

Ou H_e et H_n désignent les Hamiltoniens électronique et nucléaire, respectivement. Par suite, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$H_e \cdot \Psi_e = \varepsilon \cdot \Psi_e \tag{II-9}$$

3.2- Approximation Hartree-Fock

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres qui se déplacent à l'intérieur d'un potentiel créé par les noyaux, mais aussi dans le potentiel moyen de tous les électrons. La fonction d'onde Ψ_{HF} est décrite par un unique déterminant de Slater Φ_e [5] selon l'équation (II.9), lui même produit antisymétrique de n fonctions d'onde monoélectroniques.

$$\Psi_e = \Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi_1(n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \dots & \phi_n(n) \end{bmatrix} \tag{II.9}$$

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

Les spinorbitales $\phi_i(i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$F \phi_i(i) = \varepsilon_i \phi_i(i) \tag{II.10}$$

Où F est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$F(i) = T_e(1) + V_{e-N}(1) + V_{HF}(1) \quad (II.11)$$

$V_{HF}(1)$: est le potentiel de Hartree-Fock qui représente le potentiel appliqué sur l'électron i par les autres électrons. Ce potentiel s'exprime à l'aide de deux opérateurs J et K :

$$V_{HF}(1) = \sum_i^N (J_i(1) + K_i(1)) \quad (II.12)$$

Avec

$$J_i(1) = \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_i(2) dr_2 \quad (II.13)$$

Où $J_j(1)$ est un opérateur coulombien représente le potentiel moyen créé par les autres électrons.

$$K_i(1)\phi_j(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \phi_j(2) dr_2 \quad (II.14)$$

Où $K_i(1)$ est l'opérateur d'échange défini par son action sur une spinorbitale ϕ_j .

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques, et pour le traitement des systèmes étendus comme les solides restent difficile à appliquer [6].

4- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle est basée sur les théorèmes Hohenberg et kohn, qui stipulent que l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction, sous l'influence d'un potentiel externe est donnée de manière exacte par une fonctionnelle de la densité électronique à l'état fondamental [1,7].

$$E = E(\rho) \quad (II.15)$$

Cette théorie permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1). Ici, les N électrons ($3N$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps, en un problème mono-corps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

La densité électronique possède la propriété suivante :

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \tag{II.16}$$

Où N représente le nombre d'électrons du système.

4.1-Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le théorème de Hohenberg-Kohn est basé sur la détermination de l'ensemble des propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique. Le développement de la DFT a commencé dans les années 1964 avec les publications de Hohenberg et Kohn[1]. Les deux auteurs ont prouvé deux théorèmes fondamentaux dont les énoncés sont les suivants:

Théorème 1 : L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné.

On peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \tag{II.17}$$

Avec :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \tag{II.18}$$

Où $\rho(r)$ est la densité électronique et $F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

Le terme $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux électrons.

Théorème 2: La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental [8].

Le deuxième théorème se base sur le principe variationnel: Hohenberg et Kohn ont prouvé que toute énergie $E(\Psi)$, satisfaisant les limites nécessaires $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ et qui est associée à un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, est toujours supérieure ou égale à celle de l'état fondamental $E[\rho(r)]$. Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental s'écrira sous la forme:

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + T[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] \quad (II.19)$$

$T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $E_{ee}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron. Elle se décompose en deux fonctionnelles

$$E_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (II.20)$$

Où $J[\rho(r)]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron:

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (II.21)$$

et $E_{XC}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques.

4.2- Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [9] ont montré comment remplacer le problème à plusieurs corps par un système simple de particules sans interaction ayant la même densité électronique à l'état fondamental que le système à plusieurs corps. Les fonctions d'onde qui minimisent la fonctionnelle de densité sont solutions de ces équations aux valeurs propres.

Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente.

L'équation est donnée avec un potentiel effectif :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (II.22)$$

Sachant que le potentiel effectif est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (II.23)$$

$V_{ext}(r)$: est le terme dû au potentiel extérieur venant des noyaux

$$V_{ext}(r) = \frac{\partial E_{ext}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = - \sum_{A=1} \frac{Z_A}{|r - R_A|} \quad (II.24)$$

$V_H(r)$: Le potentiel de Hartree

$$V_H(r) = \frac{\partial E_H[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (II.25)$$

$V_{XC}(r)$: est le potentiel d'échange-corrélation défini comme une dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC}

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (II.26)$$

Et pour l'état fondamental, la densité de charge totale $\rho(r)$ est la somme des contributions individuelles de tous les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (II.27)$$

4.3- La fonctionnelle d'échange et de corrélation

Comme il n'est pas possible de déterminer exactement l'énergie d'échange corrélation, on peut faire des approximations en donnant des formes simples à l'énergie E_{XC} . Parmi les formulations proposées, l'approximation de la densité locale LDA [10].

4.3.1- L'approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation est utilisée comme un premier niveau d'approche et simple pour le calcul des potentiels d'échange et de corrélation. Dans ce cas on considère un système modèle d'un gaz homogène d'électron pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace. La densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange- corrélation s'écrit:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (II.28)$$

Où $\varepsilon_{XC}(\rho)$ désigne l'énergie d'échange et de corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons, de densité ρ . Le potentiel d'échange et de corrélation correspondant à l'équation (II.26) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}(\rho)}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (II.29)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}^{LDA}(r) \right) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (II.30)$$

La fonction $\epsilon_{XC}(\rho)$ peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho) \quad (II.31)$$

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [11]:

$$\epsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (II.32)$$

Il existe différentes paramétrisations, numériques ou analytiques de $\epsilon_C(\rho)$ dont parmi les plus connues, celle due à Hedin et Lundqvist (1971) [12].

En utilisant la LDA (II.28) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci.

On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r)\epsilon_{XC}(\rho)dr$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il est noté que la validité de la LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [13,14], ainsi que ceux de Moruzzi et al. (1978) [15].

Notons que la méthode de la LDA a été introduite par Slater en 1951 [16] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{ext}(r) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{X\alpha}(r) \right) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (II.33)$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$ donné par :

$$V_{X\alpha}(r) = -\frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (II.34)$$

Dans l'équation (II-34), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwartz [17]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha = 2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par:

$$E_X^{LDA}(\rho) = -\frac{9}{8} \alpha \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (II.35)$$

La dérivée fonctionnelle de (II.35) donne le potentiel de l'équation (II.34).

4.3.2- L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale.

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) V_{XC}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (II.36)$$

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

La plupart des fonctionnelles corrigées de gradient est construite comme l'addition d'une correction à une fonctionnelle LDA. La plus populaire des fonctionnelles d'échange a été développée par Becke en 1988 [18] et par Perdew et Wang [19]. Pour la corrélation, on dispose des fonctionnelles de Perdew [20], de Lee, Yang et Parr [21] et de Perdew et Wang [19]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

5- Le théorème de Bloch et la base d'onde plane

5.1- Le théorème de Bloch

Dans un système périodique d'un réseau cristallin, Le potentiel effectif agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau.

$$V_{eff}(r) = V_{eff}(r + R) \quad (II.37)$$

Où R est le vecteur de translation du réseau directe :

$$\vec{R} = \sum_i^3 n_i \vec{a}_i \quad (II.38)$$

Les n_i sont des entiers relatifs et les \vec{a}_i sont les trois vecteurs qui définissent la maille élémentaire.

Le théorème de Bloch [22] dit que dans un solide périodique, chaque fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une onde plane $exp(i\vec{k}\vec{r})$ et d'une fonction $U_{n,\vec{k}}$ ayant la périodicité du réseau cristallin:

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = U_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (II.39)$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin.

La fonction périodique $U_{n,\vec{k}}$ peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes \vec{G} du réseau réciproque :

$$U_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (II.40)$$

Où \vec{G} est un vecteur d'onde de l'espace réciproque.

On peut alors écrire la fonction d'onde $\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ comme une somme d'ondes planes

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (II.41)$$

A partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $C_{n,(\vec{G}+\vec{k})}$.

Le théorème de *Bloch* permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono-électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono-électroniques pour un nombre infini de points k dans un volume fini (zone de *Brillouin*). Afin de réaliser une interpolation optimale, des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k ont été développées [23] (e.g échantillonnage de type *Monkhorst*).

5.2- La base d'ondes planes

Pour décrire une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait logiquement un nombre infini d'ondes planes. En pratique, ce nombre est limité par une énergie de coupure E_{cut} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $\vec{G} + \vec{K}$ vérifie :

$$\frac{\hbar}{2m} |\vec{G} + \vec{K}|^2 \leq E_{cut} \quad (II.42)$$

Où \vec{K} et \vec{G} représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

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.

6- Intégration de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch permet de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie. Cette base d'ondes planes reste néanmoins continue, et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherchée. En pratique, le choix du maillage en points k est un point crucial du calcul. La taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points k devra compenser cette réduction pour obtenir une description suffisamment convergée des fonctions de Kohn-Sham. Pour diminuer le nombre de points k nécessaires, on peut utiliser les symétries du système. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [23] qui permet d'obtenir une grille uniforme de point k de dimension choisie.

7- Résolution des équations de Kohn et Sham

L'équation de Kohn-Sham (II-22), équivalente à une équation de Schrödinger à un électron, pour un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ peut être déterminée de façon auto-cohérente. A partir d'une densité $\rho_{in}(r)$, on calcul V_H et V_{XC} pour une approximation choisie. Les états propres vont générer une densité de charge $\rho^{out}(r)$ différente de $\rho^{in}(r)$, une nouvelle matrice Hamiltonien doit être construite et les états propres correspondants sont calculés. Cette procédure peut continuer jusqu'à avoir atteints l'auto-cohérence (voir figure II-1).

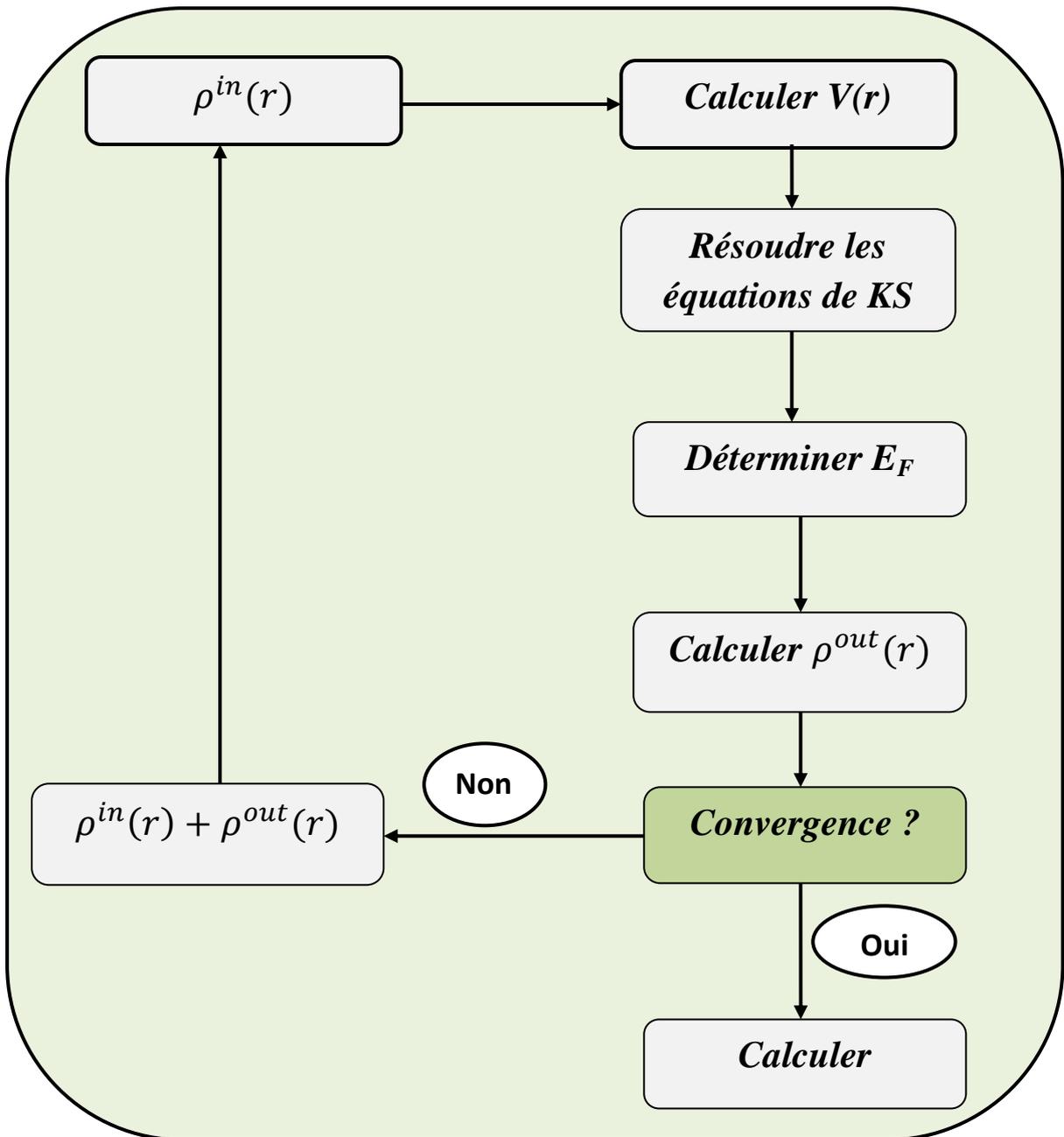


Figure II.1: Le schéma des calculs auto-cohérent de la fonctionnelle de la densité

8- La méthode des pseudopotentiels

Dans un atome on peut diviser en deux groupes les électrons du cœur et les électrons de valence. Les électrons du cœur, appelé le cœur gelé sont les électrons des couches électroniques les plus basses en énergie. Très localisés, ils sont fortement liés au noyau de

l'atome. Ils sont en conséquence peu affectés par l'environnement chimique de l'atome et ne participent pas aux liaisons chimiques ou à la cohésion du solide. Ils sont par contre responsables de la plus grande partie du coût de calcul.

La méthode du pseudo-potentiel [24] est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons du cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence, voir la figure (II-2).

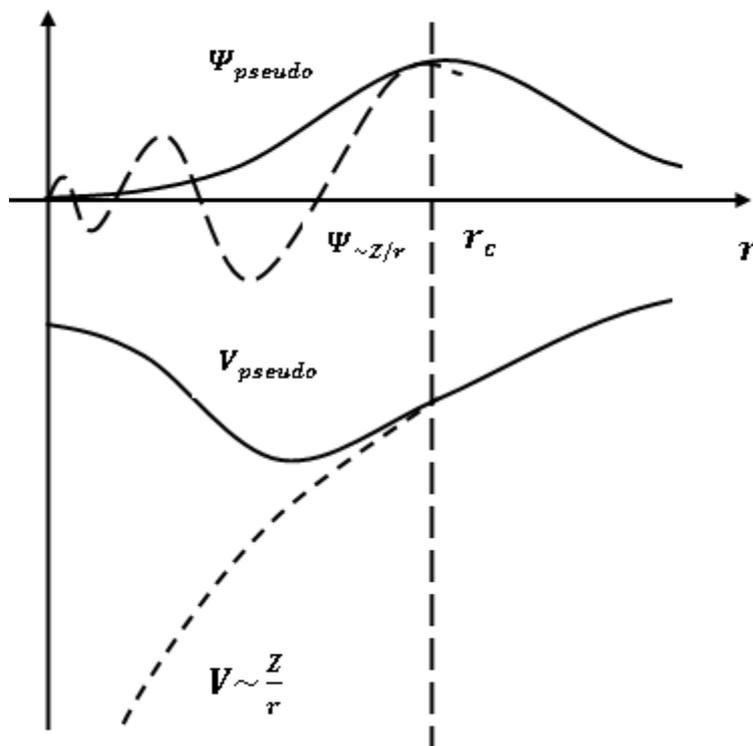


Figure II-2 : Illustration de la pseudo-fonction et du pseudopotentiel.

L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence, permettant un gain important dans les ressources informatiques du calcul [24]. Il existe trois types de pseudo potentiel qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients:

- 1- Les pseudo-potentiels à norme conservée introduit par Hamann et al [25].
- 2- Les pseudo-potentiels Ultra –doux introduit par Vanderbilt [26].
- 3- Les pseudo-potentiels “Dual-space Gaussien“ introduit par Goedecker et al [27,28].

1- Les pseudo-potentiels à norme conservée :

L’approche des pseudo-potentiels à norme conservée a été développée par Hamann, Schlüter et Chiang [25]. Elle consiste à construire une pseudo-fonction d’onde qui répond à une liste de critères :

- Les énergies propres obtenues par le calcul avec tous les électrons sont égales aux pseudo-énergies.

$$E_{\text{Tout élec}} = E_{\text{Pseudoénergie}} \tag{II.43}$$

- Les pseudo-fonctions d’onde et les fonctions d’onde tous-électrons sont identiques au-delà d’un rayon de coupure choisi r_c .
- L’intégrale, entre 0 et r_c , de la densité électronique réelle et celle obtenue avec le pseudo potentiel doivent être identiques pour chaque orbitale de valence (Propriété de conservation de la norme).

$$\int_0^{r_c} |\Psi_{TE}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\Psi_{Pseudo}(r)|^2 dr \tag{II.44}$$

- Au-delà d’un rayon de coupure r_c , les dérivées logarithmiques de la fonction d’onde réelle et de la fonction d’onde pseudisée doivent être identiques, ainsi que leurs dérivées par rapport à l’énergie.

2- Pseudo-potential ultra-doux ou ultra-soft

Le pseudo-potential ultra-doux, doux signifie que le développement des pseudo-fonctions d’ondes de valence doit se faire en utilisant peu d’ondes planes, car leur rayon de coupure est plus grand. Le pseudo-potential a été proposé par Vanderbilt [26], ce sont les pseudo-potentiels appelés USPP (Ultra-Soft Pseudo-Potentiels). Leurs avantages principaux, par rapport à ceux à norme conservée, sont une convergence bien plus rapide avec un nombre d’ondes planes inférieures et donc une énergie de coupure (équation (II.42)) également très inférieure. Par contre, leur construction est plus complexe et leur utilisation dans un code de

calcul numérique nécessite des routines supplémentaires et donc un temps et une complexité de programmation accrus.

La méthode PAW (Projector Augmented Wave)

La méthode PAW développée par Peter Blöchl en 1994 [29,30], se base sur les états atomiques du cœur pour modéliser le potentiel dans les régions interstitielles, ainsi, elle présente comme avantages de modéliser aussi bien les électrons du cœur que ceux de valence, et d'assurer la continuité de la fonction d'onde sur une région étendue.

9- Détails de calculs

9.1- Code de calcul

Le logiciel CASTEP

Développé par le groupe de la matière condensée à l'université de Cambridge U.K. CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un programme qui emploie la théorie de densité fonctionnelle (DFT) pour simuler les propriétés, interfaces et les surfaces pour une large gamme de classes de matériaux.

Basé sur les méthodes Pseudo-potentiel, onde plane, énergie totale, CASTEP prend le nombre et le type d'atomes dans le système et les propriétés périodiques incluant les constantes de réseau, la géométrie moléculaire, les propriétés structurales, la structure de bande, la densité d'état, la densité de charge, les fonctions d'ondes et les propriétés optiques [31].

9.2- Optimisation de la géométrie

Afin d'obtenir la structure énergétiquement la plus stable, il est nécessaire de minimiser les forces internes agissant entre les atomes du solide cristallin pour arriver à une structure où la somme des forces interne est nulle. Le calcul de ces forces s'effectue grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer et au théorème d'Hellmann-Feynman [32, 33]. On détermine aussi le minimum absolu de l'énergie totale du système, qui correspond à sa géométrie d'équilibre (figure II-4).

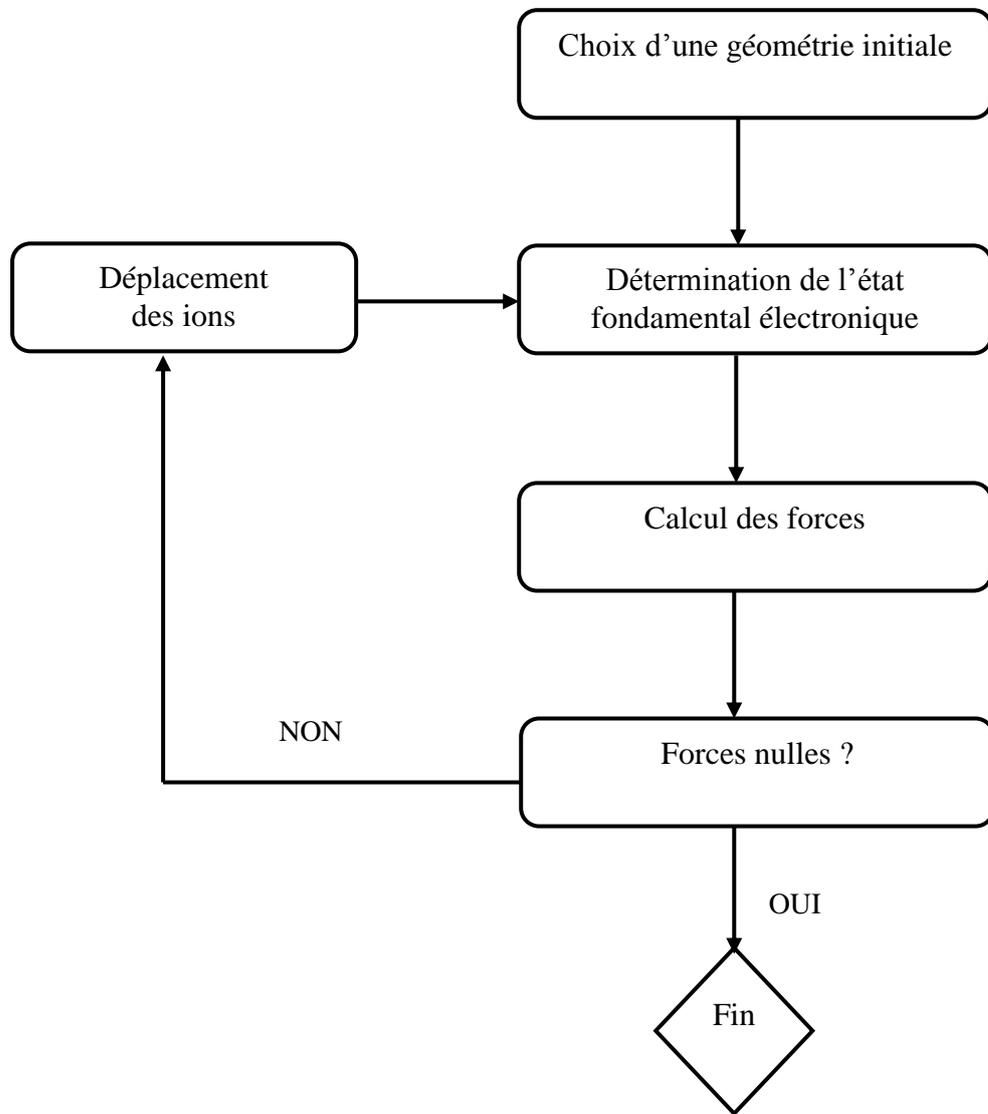


Figure II.3 : Schéma de principe de détermination de l'état fondamental géométrique d'un système.

10- Propriétés élastiques

10.1- Introduction

Dans l'étude des comportements mécaniques d'un matériau, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte. Les

forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour de petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et retourne aux conditions initiales une fois les contraintes sont supprimées.

10.2- La contrainte

Une contrainte mécanique est l'état de pression dans lequel se trouve un matériau lorsqu'on lui applique une force. La contrainte est définie par la force qui s'exerce sur une surface d'un matériau solide [34] :

$$\sigma = F/s \tag{II.45}$$

Les contraintes sont caractérisées par un tenseur défini par la formule (II.46).

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \tag{II.46}$$

Avec :

- $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ contraintes normales suivant les directions x, y, z
- $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}, \sigma_{21}, \sigma_{31}, \sigma_{32}$ contraintes tangentielles de cisaillement

La représentation de l'application de ces contraintes sur un volume est donnée par la figure II.4.

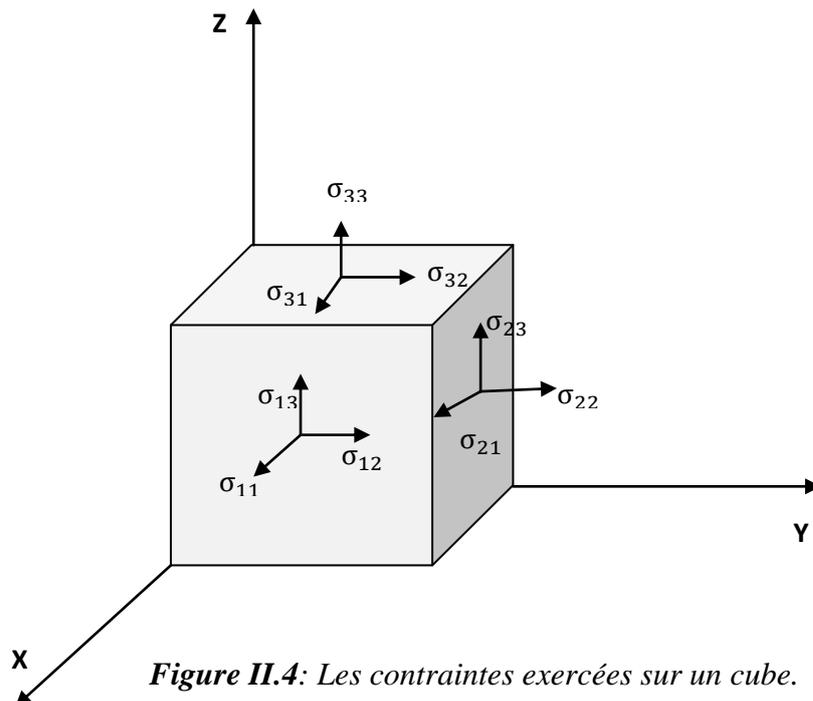


Figure II.4: Les contraintes exercées sur un cube.

Le tenseur de contrainte peut être simplifié en introduisant la condition de l'équilibre statique du solide déformé [34], il est possible de montrer que le tenseur est symétrique. Le tenseur de contrainte est caractérisé par six composantes indépendantes défini par :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{II.47})$$

10.3- Déformation

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 déformé. Une petite déformation uniforme du solide fait changer l'orientation et la longueur des axes (figure II.5). Les nouveaux axes peuvent être exprimés en fonctions des anciens [34]:

$$\begin{cases} \vec{X}' = (1 + \varepsilon_{xx})\vec{X} + \varepsilon_{xy}\vec{Y} + \varepsilon_{xz}\vec{Z} \\ \vec{Y}' = \varepsilon_{yx}\vec{X} + (1 + \varepsilon_{yy})\vec{Y} + \varepsilon_{yz}\vec{Z} \\ \vec{Z}' = \varepsilon_{zx}\vec{X} + \varepsilon_{zy}\vec{Y} + (1 + \varepsilon_{zz})\vec{Z} \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

La déformation est exprimée par les coefficients $\varepsilon_{\alpha\beta}$

En un point qui occupe la position

$$\vec{r} = x\vec{X} + y\vec{Y} + z\vec{Z} \quad (\text{II.49})$$

Après déformation, ce point va occuper une nouvelle position

$$\vec{r}' = x\vec{X}' + y\vec{Y}' + z\vec{Z}' \quad (\text{II.50})$$

On définit le déplacement \vec{R} par :

$$\vec{R} = \vec{r}' - \vec{r} = x(\vec{X}' - \vec{X}) + y(\vec{Y}' - \vec{Y}) + z(\vec{Z}' - \vec{Z}) \quad (\text{II.51})$$

$$\vec{R} = (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{xy} + z\varepsilon_{xz})\vec{X} + (x\varepsilon_{yx} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{yz})\vec{Y} + (x\varepsilon_{zx} + y\varepsilon_{zy} + z\varepsilon_{zz})\vec{Z} \quad (\text{II.52})$$

D'une forme implicite, on écrit :

$$\vec{R}(r) = u(r)\vec{X} + v(r)\vec{Y} + w(r)\vec{Z} \quad (\text{II.53})$$

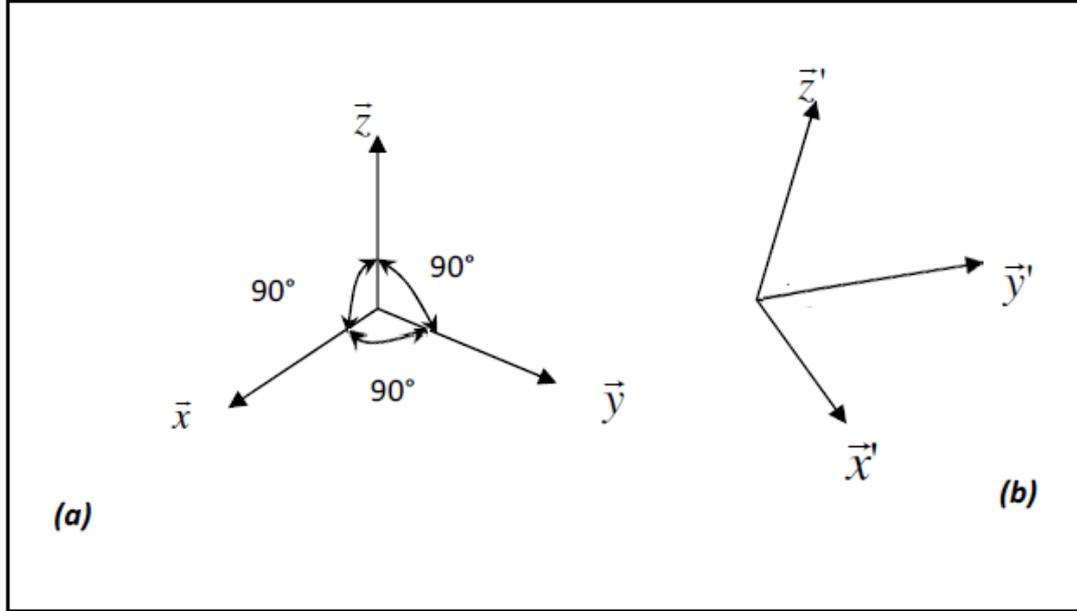


Figure II.5: Positions des axes de coordonnées : (a) état initial, (b) état déformé.

Le développement de Taylor de $R(r)$ pour les déformations non uniformes [34] donne :

$$\begin{cases} x\varepsilon_{xx} = x \frac{\partial u}{\partial x} \\ y\varepsilon_{xy} = y \frac{\partial u}{\partial y} \\ z\varepsilon_{xz} = z \frac{\partial u}{\partial z} \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

On définit la déformation ε de la manière suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{II.55})$$

Avec les axes perpendiculaires ($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$)

et si on met ($u_1 = u$, $u_2 = v$, $u_3 = w$). On aura

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (\text{II.56})$$

$$\begin{cases} \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{zy} = \varepsilon_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \end{cases} \quad (\text{II.57})$$

Le tenseur de déformation s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{II.58})$$

$\varepsilon_{ij}, i = j$: Définissent des déformations d'allongement selon les axes principaux.

$\varepsilon_{ij}, i \neq j$: Définissent des déformations de cisaillement.

10.4- La loi de Hooke

Le comportement élastique des matériaux (solides homogène ou des structures cristallines) soumis à des forces appliquées est généralement bien décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, parmi lesquels la loi de Hooke [34,35]. Cette loi permet d'établir assez facilement des relations entre les forces qui sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes σ_{ij} et les réponses en terme de changement relatif en dimension ou en forme appelés déformation qui sont aussi donnés par des tenseurs ε_{kl} .

La loi de Hooke est décrite sous sa forme générale par :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{II.59})$$

Où encore sous la forme :

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (\text{II.60})$$

Les C_{ijkl} (i, j, k et l variant de 1 à 3) sont les modules élastiques (appelés aussi les constantes élastiques) bien qu'en fait variables selon les conditions auxquelles est soumis le solide étudié. Par contre, les S_{ijkl} sont les coefficients de déformabilités.

Des considérations de symétries sur les tenseurs de contrainte et de déformation, permettent généralement de se ramener à une matrice 6×6 . Les composantes C_{ijkl} et S_{ijkl} deviennent C_{ij} et S_{ij} par la transformation des indices suivante (notation de Voigt) [36].

Notation tensorielle	11	22	33	23	32	13	31	12	21
Notation matricielle	1	2	3	4	4	5	5	6	6

Pour les contraintes :

$$\sigma_{11} = \sigma_1, \quad \sigma_{22} = \sigma_2, \quad \sigma_{33} = \sigma_3, \quad \sigma_{23} = \sigma_4, \quad \sigma_{13} = \sigma_5, \quad \sigma_{12} = \sigma_6$$

De même pour les déformations :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_1, \quad \varepsilon_{22} = \varepsilon_2, \quad \varepsilon_{33} = \varepsilon_3, \quad \varepsilon_{23} = \varepsilon_4, \quad \varepsilon_{13} = \varepsilon_5, \quad \varepsilon_{12} = \varepsilon_6$$

Les équations de la forme (II-59) se simplifient à :

$$\begin{cases} \sigma_1 = C_{11}\varepsilon_1 + C_{12}\varepsilon_2 + C_{13}\varepsilon_3 + C_{14}\varepsilon_4 + C_{15}\varepsilon_5 + C_{16}\varepsilon_6 \\ \sigma_2 = C_{21}\varepsilon_1 + C_{22}\varepsilon_2 + C_{23}\varepsilon_3 + C_{24}\varepsilon_4 + C_{25}\varepsilon_5 + C_{26}\varepsilon_6 \\ \sigma_3 = C_{31}\varepsilon_1 + C_{32}\varepsilon_2 + C_{33}\varepsilon_3 + C_{34}\varepsilon_4 + C_{35}\varepsilon_5 + C_{36}\varepsilon_6 \\ \sigma_4 = C_{41}\varepsilon_1 + C_{42}\varepsilon_2 + C_{43}\varepsilon_3 + C_{44}\varepsilon_4 + C_{45}\varepsilon_5 + C_{46}\varepsilon_6 \\ \sigma_5 = C_{51}\varepsilon_1 + C_{52}\varepsilon_2 + C_{53}\varepsilon_3 + C_{54}\varepsilon_4 + C_{55}\varepsilon_5 + C_{56}\varepsilon_6 \\ \sigma_6 = C_{61}\varepsilon_1 + C_{62}\varepsilon_2 + C_{63}\varepsilon_3 + C_{64}\varepsilon_4 + C_{65}\varepsilon_5 + C_{66}\varepsilon_6 \end{cases} \quad (\text{II.61})$$

Ou bien sous la forme:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (\text{II.62})$$

La notation de Voigt est introduite pour remplacer la forme générale de la loi d'élasticité (équation II.59) par la relation matricielle.

$$\sigma_I = \sum_{k,l} C_{IJ} \varepsilon_J \quad (\text{II.63})$$

C_{IJ} : Tenseur des modules élastiques, caractérise la rigidité du matériau.

Dans le cas de la symétrie cubique, cette matrice ne comporte que trois éléments indépendants non nuls : C_{11} , C_{12} , C_{44} .

C_{11} : est la mesure de la résistance à une déformation ayant pour origine une contrainte appliquée sur le plan (1 0 0) suivant la direction [1 0 0].

C_{44} : est la mesure de la résistance à une déformation ayant pour origine une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (1 0 0) suivant la direction [0 1 0].

C_{12} : ne possède pas un sens physique mais sa combinaison avec C_{11} , nous donne deux nouvelles quantités qui sont le module de compressibilité et le module de cisaillement qu'on définira ultérieurement.

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{II.64})$$

Pour un système cubique, les critères de stabilité mécanique sont donnés par les relations suivantes:

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \\ C_{44} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{II.65})$$

Le système hexagonal nécessite 5 composantes indépendantes pour décrire son comportement élastique [35] :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{II.66})$$

Les matériaux cristaux sont rarement isotropes élastiquement et présentent des symétries qui vont permettre de réduire encore le nombre de paramètres nécessaires à décrire complètement le tenseur élastique.

Il existe en tout sept symétries cristallines différentes, chacune associée à un nombre précis de paramètres élastiques indépendants. La plus faible symétrie est le système triclinique caractérisé par les 21 paramètres du tenseur élastique. Le tableau II.1 résume les différents systèmes cristallins symétriques [37].

Tableau II.1 : Les constantes élastiques en fonction de la symétrie du cristal

Système cristallin	Groupe ponctuel de symétrie	Nombre des constantes indépendantes	Les constantes élastiques
Cubique	23, m-3, 432, 43m, m3m	03	C_{11}, C_{12}, C_{44}
Hexagonal	6, -6, 6/m, 622, 6mm, -62m, 6/mmm	05	$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}$
Trigonal	32, 3m, -3m	06	$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}, C_{14}$
(rhomboédrique)	3, -3	07	$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}$
Tétragonal	422, 4mm, -42m, 4/mmm	06	$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$
(quadratique)	4, -4, 4/m	07	$C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{16}$
Orthorhombique	222, mm2, mmm	09	$C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{23}$
Monoclinique	2, m, 2/m	13	$C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{23}, C_{25}, C_{35}, C_{46}$
Triclinique	1, -1	21	$C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{16}, C_{23}, C_{24}, C_{25}, C_{26}, C_{34}, C_{35}, C_{36}, C_{45}, C_{46}, C_{56}$

10.5- Calcul des constantes élastiques C_{ij}

L'équation II.62 relie chacune des composantes du tenseur des contraintes à une combinaison linéaire des composantes du tenseur des déformations. En conséquence, si nous

avons accès au tenseur des contraintes, nous pouvons en déduire les valeurs des constantes élastiques.

Par exemple, dans le cas d'un matériau cubique, si nous imposons un allongement selon x (seul ε_1 est non nul), nous avons [47] :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_{11} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.67})$$

On obtient :

$$\begin{cases} \sigma_1 = C_{11} \cdot \varepsilon_1 + \beta \\ \sigma_2 = C_{12} \cdot \varepsilon_1 + \beta \\ \sigma_3 = C_{12} \cdot \varepsilon_1 + \beta \\ \sigma_4 = 0 \\ \sigma_5 = 0 \\ \sigma_6 = 0 \end{cases} \quad (\text{II.68})$$

De même, en imposant une distorsion telle que ε_6 soit non nul, on obtient :

$$\begin{cases} \sigma_1 = 0 \\ \sigma_2 = 0 \\ \sigma_3 = 0 \\ \sigma_4 = 0 \\ \sigma_5 = 0 \\ \sigma_6 = 2 C_{44} \cdot \varepsilon_6 + \beta \end{cases} \quad (\text{II.69})$$

Pour chaque déformation, on a quatre amplitudes infinitésimales :

$$\varepsilon = -3 \cdot 10^{-3} ; \varepsilon = -1 \cdot 10^{-3} ; \varepsilon = 1 \cdot 10^{-3} \text{ et } \varepsilon = 3 \cdot 10^{-3}$$

Il faut effectuer une optimisation des forces et de géométrie (maille stressée), un fit linéaire des contraintes résultantes $[\sigma]$ en fonction des déformations $[\varepsilon]$, nous permet de calculer les constantes élastiques C_{ij} , tableau II.2 (figure II.6).

Un exemple d'illustration pour le composé MgPt_3 est présenté si dessous :

Tableau II.2 : Paramètres de fit des constantes élastiques C_{ij} du composé $MgPt_3$.

	C_{ij}	B	Δ (L'erreur)
C_{11}	262	-0.99	± 1.23
C_{12}	153	-0.52	± 1.49
C_{44}	103	-0.35	± 0.05

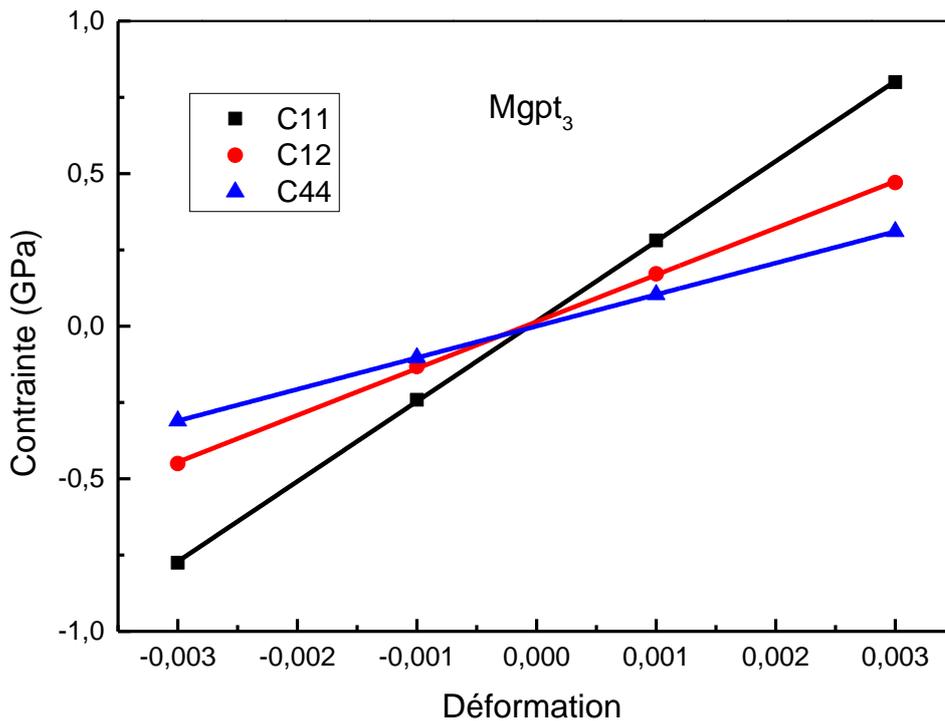


Figure II.6 : Calcul des constantes élastiques C_{ij} du composé $MgPt_3$.

10.6- La densité d'énergie élastique

L'énergie de déformation est liée à la forme quadratique associée à la matrice symétrique [34]. Elle est donnée dans la notation de Voigt par :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 C_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \tag{II.70}$$

Pour le système hexagonal l'énergie par unité de volume est :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{1}{2} (2C_{11}e_1^2 + C_{33}e_3^2 + 2C_{44}e_4^2 + C_{66}e_6^2 + 2C_{12}e_1e_2 + 2C_{13}e_1e_3) \quad (\text{II.71})$$

Où V_0 est le volume du cristal non déformé,

Des conditions sur les valeurs numériques des modules d'élasticité doivent être satisfaites, sans ces conditions le cristal est instable [38] :

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}| \\ (C_{11} + C_{12}) \times C_{33} > 2 C_{33}^2 \\ C_{44} > 0 \end{cases} \quad (\text{II.72})$$

10.7- Modules d'élasticité

10.7.1-Module de Young

Le module de Young E ou module d'élasticité est un rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif). Il est constant tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{II.73})$$

On peut avoir le module de Young à partir de la pente de la partie linéaire de la fonction :

$\sigma = f(\varepsilon)$ (Voir la figure II.7).

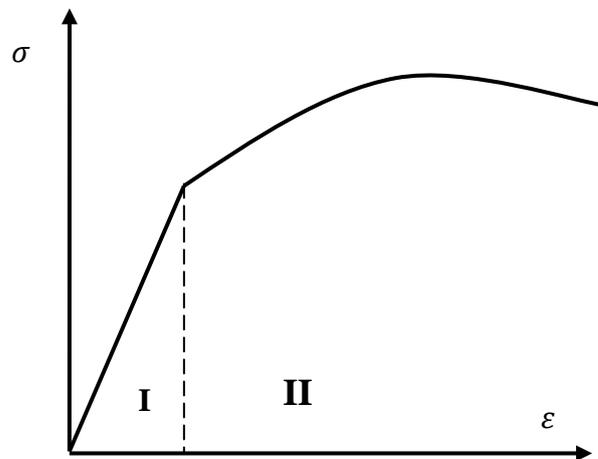


Figure II.7: Diagramme contrainte-déformation d'un matériau
I- domaine d'élasticité, **II-** domaine de plasticité.

10.7.2-Le coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson ν permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

La figure II.8, représente la relation reliant ce coefficient et les dimensions géométriques initiales et finales de l'éprouvette dans un essai simple de traction.

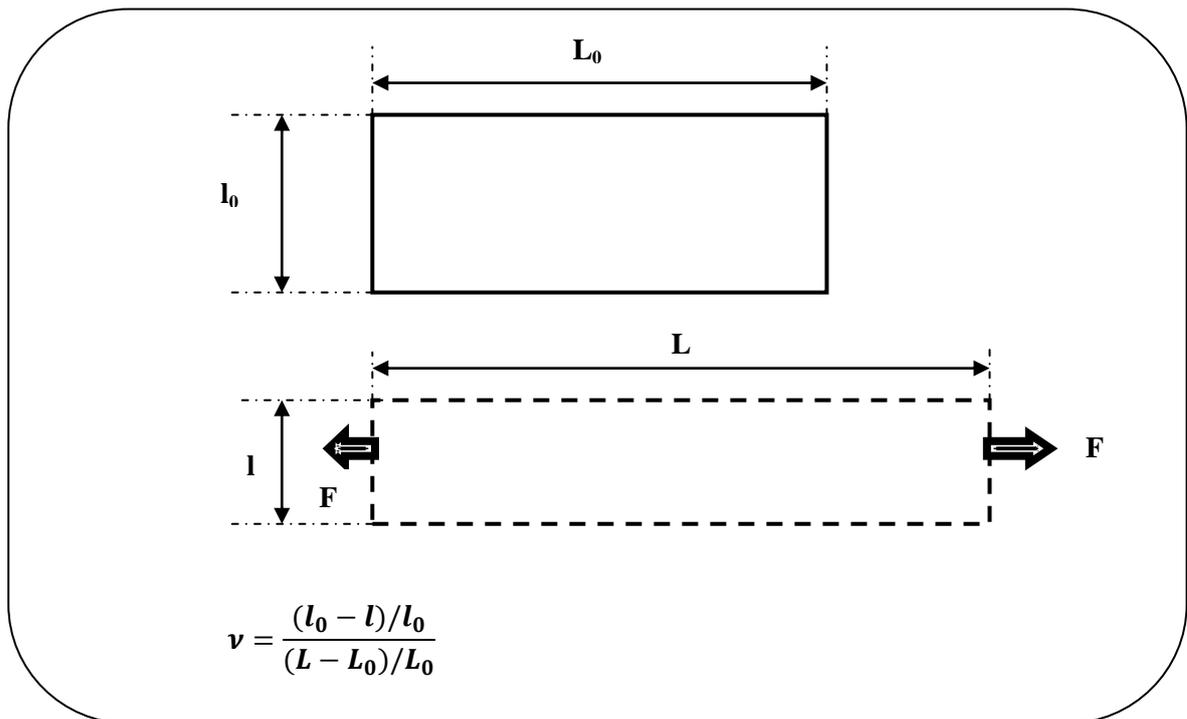


Figure II.8 : Relation reliant ν et les dimensions initiales et finales de l'éprouvette.

Ce coefficient a été mis en évidence analytiquement par Denis Poisson, mathématicien Français (1781-1840), auteur de travaux sur la physique mathématique et la mécanique, qui en détermina la valeur à partir de la théorie moléculaire de la constitution de la matière. Le coefficient de Poisson fait partie des constantes élastiques. Il est théoriquement égal à 0,25 pour un matériau parfaitement isotrope et est en pratique très proche de cette valeur. Il est toujours inférieur ou égal à 1/2. S'il est égal à 1/2, le matériau est parfaitement incompressible [39].

10.7.3-Module de compression et module de cisaillement

Le module de compression \mathbf{B} est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression.

Le deuxième module dit de cisaillement \mathbf{G} est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction [110]. L'expression du module de compression est donnée par la relation suivante :

$$B = \frac{\sigma_m}{\delta} = \frac{\sigma_m}{3\varepsilon_m} \quad (\text{II.74})$$

ε_m , σ_m représentent la déformation et la contrainte moyennes.

$\delta = 3\varepsilon_m$ est la variation relative du volume.

Dans le cas d'une compression hydrostatique, le module de compression est défini par [35]

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{II.75})$$

Le module de cisaillement \mathbf{G} est défini par l'angle θ entre le plan initial et le plan déformé, θ est exprimé en radian. Le module de cisaillement est le rapport entre la contrainte σ et la déformation θ [35] :

$$G = \frac{\sigma}{\theta} \quad (\text{II.76})$$

Les modules de compression et de cisaillement sont liés aux modules d'élasticités et de complaisances par trois approximations [36]:

Approximation de Voigt ; dans cette approximation la déformation est uniforme

$$B_V = \frac{1}{9} (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33}) \quad (\text{II.77})$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} - C_{12} + C_{33} - 2C_{13}) + \frac{1}{5} (2C_{44} + C_{66}) \quad (\text{II.78})$$

Approximation de Reuss ; dans cette approximation c'est la contrainte qui est distribuée uniformément dans le cristal :

$$B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(S_{12} + 2S_{13})} \quad (\text{II.79})$$

$$G_R = \frac{15}{4(2S_{11} + S_{33}) - 4(S_{12} + 2S_{13}) + 3(2S_{44} + S_{66})} \quad (\text{II.80})$$

Approximation de Hill ; Hill prend la moyenne des deux approximations précédentes:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{II.81})$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{II.82})$$

La température de Debye θ_D peut être calculée en fonction des vitesses de propagation du son, ces dernières sont données à travers les constantes élastiques et la densité ρ par les équations suivantes [42-43]

La vitesse longitudinale :

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II-83})$$

La vitesse transversale :

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{II-84})$$

La vitesse moyenne

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{II-85})$$

La température de Debye est

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{II-86})$$

Où n est le nombre d'atome par molécule, M la masse de la molécule et ρ sa densité, N_a le nombre d'Avogadro, h la constante de Planck et K_B la constante de Boltzmann.

11-Propriétés thermodynamiques

Pour calculer les propriétés thermodynamiques des matériaux considérés dans notre travail, on a utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye pour générer la température de Debye θ_D implémentée dans un programme de calcul appelé GIBBS [44,45]. On obtient la fonction de Gibbs hors-équilibre $G^*(V; P, T)$, qui se présente dans l'expression de l'énergie définie comme suivant :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(V; T) \quad (\text{II.87})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale de la maille élémentaire, P la pression statique ; V et T sont le volume de la maille et la température respectivement.

A_{vib} est l'énergie libre de vibration de Helmholtz donnée dans le modèle de Debye par la relation suivante :

$$A_{vib}(V; T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar + k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{II.88})$$

Dans le modèle quasi-harmonique [46], en considérant la densité de l'effet des phonons, A_{vib} est exprimée comme suit :

$$A_{vib}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} \right) - D(\theta/T) \right] \quad (\text{II.89})$$

Où $D(\theta/T)$ est l'intégrale de Debye définie par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{II.90})$$

Où θ_D est la température de Debye et n est le nombre d'atomes par unité de volume.

Pour un solide isotrope, la température de Debye s'exprime comme suit [44] :

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right] f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{II.91})$$

Où M est la masse moléculaire, B_s est le module de compressibilité adiabatique défini par l'équation :

$$B_s = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{II.92})$$

L'équilibre thermodynamique est obtenu pour un minimum de l'énergie de Gibbs.

Donc:

$$\left(\frac{\partial G^* (V ; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{II.93})$$

Par la résolution de l'équation (II.93), nous pouvons obtenir l'équation thermique de l'équation (EOS) $V(P, T)$ [44].

12-Les propriétés électroniques

12.1-Structure de bande

Le comportement isolant ou conducteur électrique d'un matériau s'explique par la théorie des bandes, qui permet la modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Les bandes d'énergie donnent les états d'énergie possibles pour les électrons en fonction de leur vecteur d'onde. On les représente donc dans l'espace réciproque et dans les directions de plus hautes symétries de la première zone de Brillouin. Elles se décomposent en bandes de valence et bandes de conduction, voir la figure II-9. La bande de valence, la plus basse et la bande de conduction, la plus haute, séparées par la bande interdite déterminent principalement les propriétés de transport des électrons au sein du matériau [40].

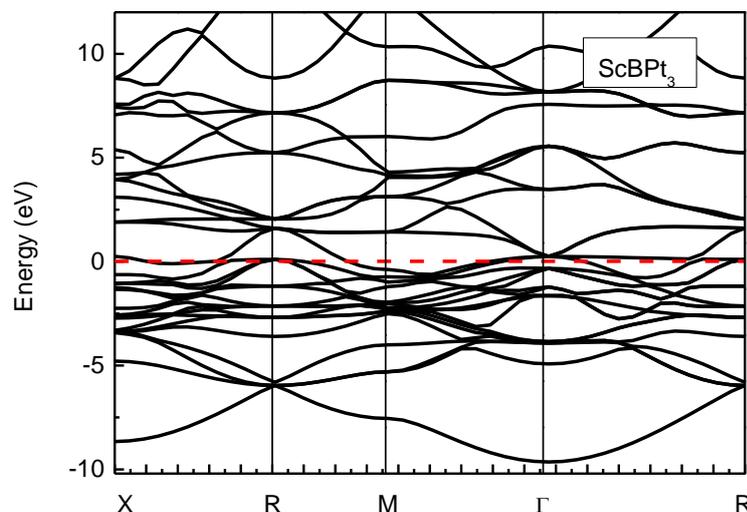


Figure II.9 : La Structure de bande

12.2- Densité d'états électroniques

La densité d'états électroniques DOS (Density Of States) donne des informations sur l'évolution des niveaux d'énergies et de leurs densités associées en fonction de la configuration (changement de structure, variation d'énergie d'orbitale, etc...) du matériau.

La densité d'états totale TDOS permet, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'états partielles PDOS qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative [41].

12.3- Densité de charge électronique

La fonction d'onde obtenue à partir de la résolution de l'équation de Kohn-Sham est utilisée pour calculer la densité de charge électronique d'un matériau. Le carré de son module représente la probabilité de trouver l'électron dans un volume donné:

$$\rho(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.94})$$

Les électrons doivent 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. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées (x, y et 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.

$$\begin{cases} \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(r) dr = N_e \end{cases} \quad (\text{II.95})$$

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique ou moléculaire.

13-Références bibliographiques

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys, 1926, 79, 361.
- [3] P. Kiréev. La physique des semiconducteurs. Edition MIR. Mosco. 1975.
- [4] M. Born, J. Oppenheimer, Ann. Phys, 1927, 84, 361.
- [5] I. N. Levine, Quantum Chemistry. Prentice Hall, New Jersey, 5th ed, 2000.
- [6] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France (2002).
- [7] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, (2003) Chem. Rev., 103, 1793.
- [8] Thèse de doctorat, proposition et études Ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural : modélisation des propriétés physico-chimiques. Emmaneul BETRANHNDY. 2005 université Bordeaux 1.
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133, 140 (1965).
- [10] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev. 145, (1966) 561 .
- [11] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, (1927) 542.
- [12] L .Heldin and B .I .Lundqvist . J .Phys. C: Solid state Phys. 4, (1971) 2064.
- [13] A. Zunger and A. J. Freeman Phys. Rev. B 16, (1977) 2901.
- [14] A.Zunger and A. J.Freeman, Phys.Rev. B 15, (1977) 4716.
- [15] V .L .Moruzzi, J .F .Janak, and A.R .Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, Pergamon, New York (1978).
- [16] J .C .Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [17] K .Schwarz,Phys. Rev. B 5, (1972) 2466 .
- [18] Becke, A.D. Phys. Rev. A 1988, 38, 3098.
- [19] J. P. Perdew, "In Electronic Structure of Solids `91"; Ziesche P.and Eschrig H.; 1991.
- [20] J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 33 (1986) 8822.
- [21] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B. 37(1988) 785.
- [22] F. BLOCH . Z. Phys., 59 :208, 1929 .
- [23] H.J. Monkhorst and D.J. Parck. Phys. Rev. B., 49 :16223–16233, 1976.
- [24] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients," Reviews of Modern Physics, vol. 64, no. 4, p. 1045, 1992.
- [25] D. R. Hamman, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1981) 1494.
- [26] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892-7895.

- [27] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Phys. Rev B. 54. 1703. (1996).
- [28] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter. Phys. Rev. B, 58:3641, 1998.
- [29] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," Physical Review B, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [30] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," Physical Review B, vol. 59, no. 3, p. 1758, 1999.
- [31] CASTEP. User's manual (2005).
- [32] R. P. Feynman. Forces in molecules. Phys. Rev., 56 :340, 1939.
- [33] H. Hellmann. Einführung in die Quantumchemie, Leipzig: Franz Deuticke. 285. (1937).
- [34] C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide. Dunod. (1972).
- [35] D. J. Green, An introduction to the mechanical properties of ceramics. Cambridge university press. 1998.
- [36] J. F. Nye, Propriétés physiques des cristaux. Dunod. 1961.
- [37] E. Dieulesaint, D. Royer. Ondes élastiques dans les solides. Application au traitement du Signal, 1974, 407 p.
- [38] J. F. Nye, Elastic behavior of single crystals: Anisotropy. Encyclopedia of materials: Sciences and technology. pp 2415-2423. (2003). Elsevier. Amsterdam.
- [39] Thèse de doctorat, Daoud Salah, 2013. Université de Sétif 1
- [40] Henry Mathieu, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques, Dunod, ISBN 2. 10 005654 9, paris, 2001
- [41] D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J. L. Soler, (1995) Solid State Comm. 95, 685.
- [42] P. Ravindran, L. Fast., P. A. Korzhavyi., B. Johansson., J. Wills, O. Eriksson. (1998) J. Appl. Phys. 84.4891.
- [43] J. P. Poirier, Introduction to the physics of the earth's interior, Cambridge University Press, Second edition. 2000.
- [44] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Computer Physics Communications.158 (2004) 57.
- [45] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Journal of Molecular Structure (Theochem) 368 (1996) 245.
- [46] M. Born and K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices, Oxford University Press, UK, (1954).
- [47] N. Desbiens E. Bourasseau, J.-B. Maillet, C. Denoual. Calcul de constantes élastiques de matériaux solides par simulations (2009).

Chapitre III

Résultats et Discussions

1-Introduction

Dans cette étude, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermiques des composés binaires de la forme générale APt_3 ainsi que l'effet du bore sur les composés ternaires $ABPt_3$, où les éléments A sont des matériaux qui représentent un métal alcalino-terreux ($A=Mg$) et des métaux de transition ($A=Sc, Y$ et Zr). Ces composés ont une structure antipérovskite, dans laquelle les atomes A et Pt forment une structure cubique dont le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (No 221), avec A à chaque sommet et Pt au centre des faces. L'atome B se situe au centre du cube.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les détails des résultats des calculs que nous avons menés concernant les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques des composés binaires APt_3 et ternaires $ABPt_3$ ($A= Mg, Sc, Y$ et Zr).

2-Détails de calcul

Notre travail est porté sur un calcul des premiers principes basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [1] et l'approche de Kohn-Sham [2]. Dans le but de réduire le nombre très important d'ondes planes (PW), qui décrivent les fonctions d'électron, un potentiel fictif (pseudo-potential) est généré pour remplacer le potentiel atomique réel [3], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient GGA. Les calculs pseudo-atomiques ont été effectués avec :

Mg: $2p^63s^2$; **Sc:** $3s^23p^63d^14s^2$; **Y:** $4d^15s^2$; **Zr:** $4s^24p^64d^25s^2$; **Pt:** $5d^96s^1$; **B:** $2s^22p^1$

3-Test de convergence

Avant de faire les calculs, nous avons procédé à faire deux tests de convergence sur deux paramètres essentiels. Le premier concerne l'énergie critique "Ecut-off" qui joue un rôle important pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale. Ce paramètre (Ecut) fixe la taille de la base d'onde plane utilisée dans le calcul. De ce fait, il est important de faire un bon choix de ce dernier. Le deuxième test concerne le nombre de points k pris en compte dans l'intégration à travers la première zone de Brillouin. Après avoir déterminé l'énergie Ecut et le nombre de points k (nkpt) qui donnent la meilleure convergence possible de l'énergie totale,

on utilise ces derniers pour calculer l'énergie totale pour différentes valeurs de la constante du réseau.

Les courbes de la variation de l'énergie totale E en fonction de l'énergie de coupure ($E_{\text{cut-off}}$) pour chacune des structures sont représentées sur les (Figures III.1-2). A travers ces figures, on trouve qu'une valeur de 300 eV est largement suffisante pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale.

Les tests des points K suffisants pour obtenir une bonne convergence de l'énergie totale sont mentionnés dans le tableau III.1.

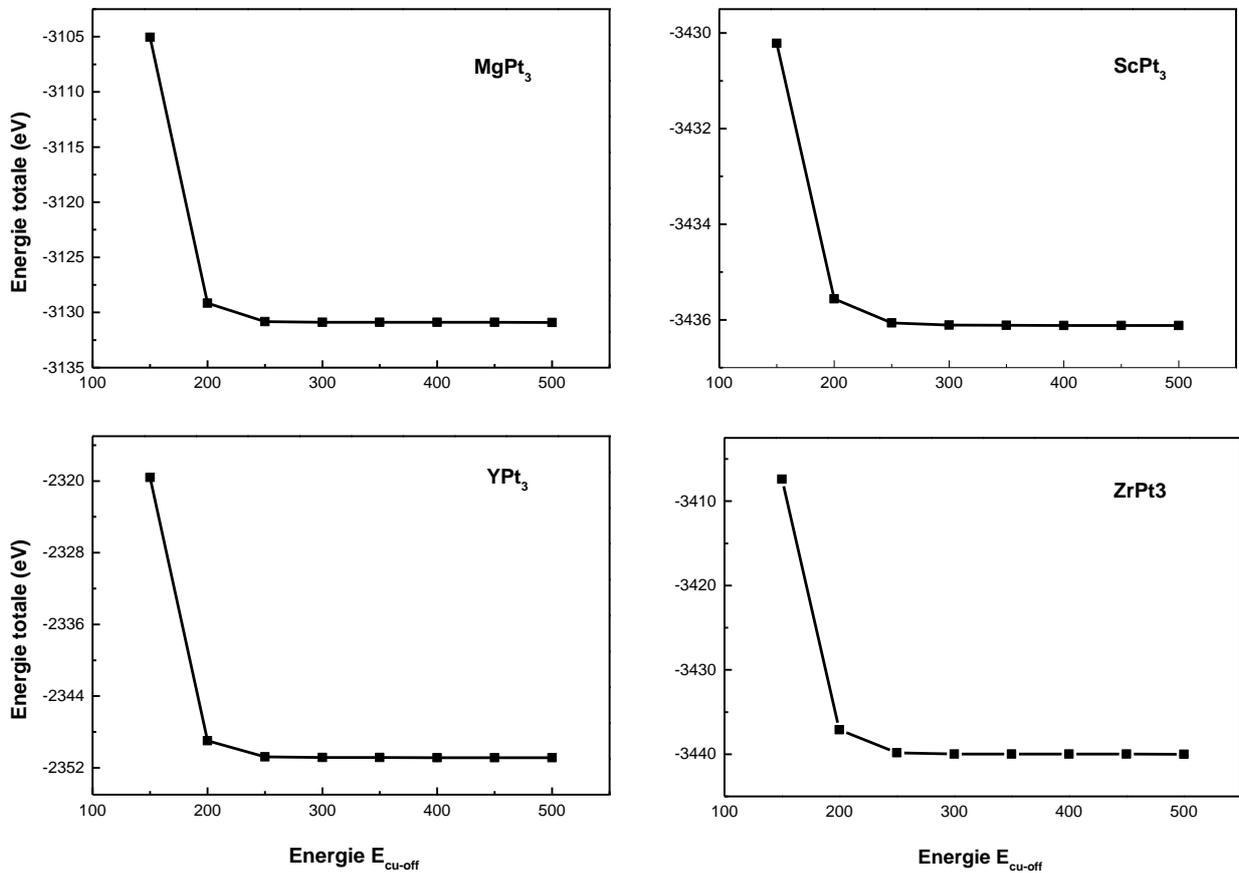


Figure III.1: Test de convergence en fonction de $E_{\text{cut-off}}$ pour les phases étudiées APt_3 avec ($A=Mg, Sc, Y$ et Zr).

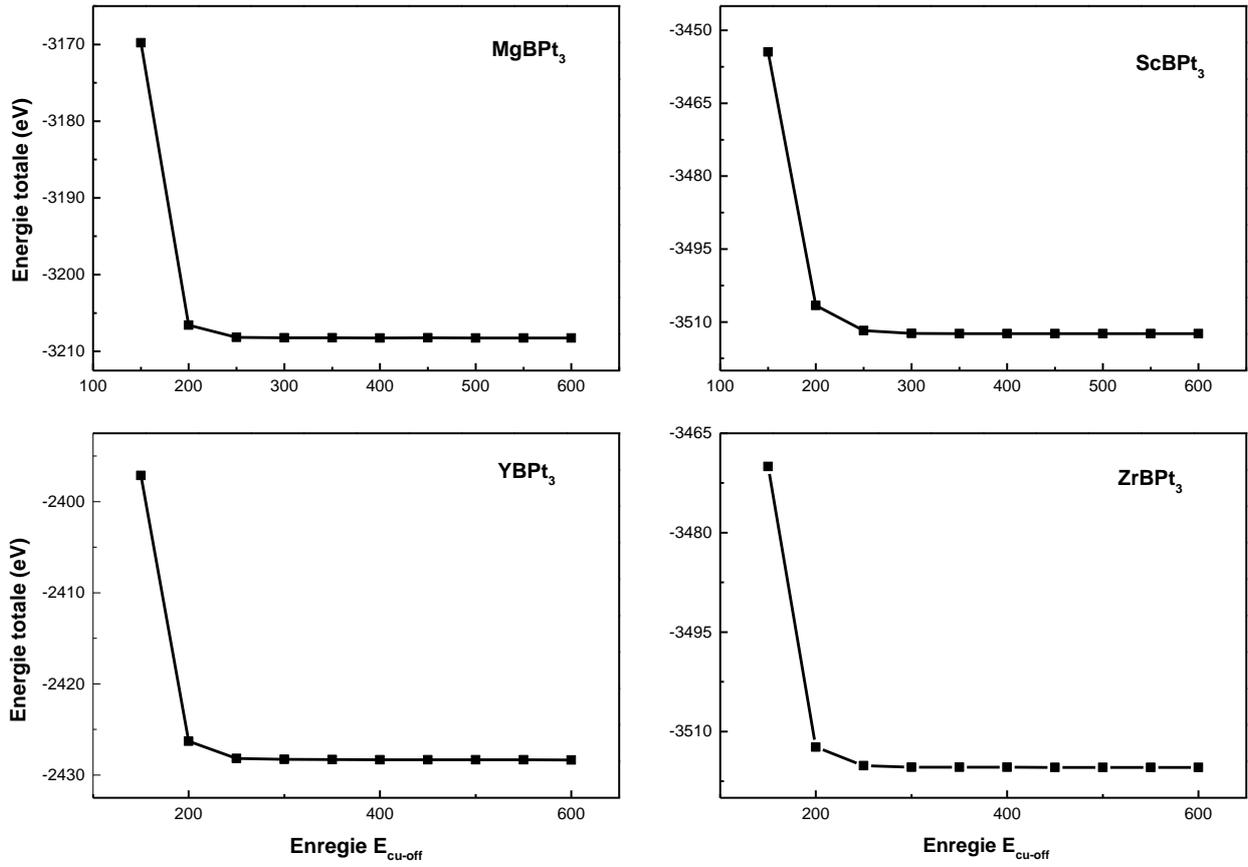


Figure III.2: Test de convergence en fonction de E_{cut-off} pour les phases étudiées ABPt₃ avec (A=Mg, Sc, Y et Zr).

Tableau III.1: Nombre de points K et énergie de coupure utilisés dans notre calcul.

	MgPt ₃	ScPt ₃	YPt ₃	ZrPt ₃
E_{cut-off} (eV)	250	250	250	250
K points	5×5×5	6×6×6	8×8×8	5×5×5
	MgBPt ₃	ScBPt ₃	YBPt ₃	ZrBPt ₃
E_{cut-off} (eV)	250	250	250	250
K points	4×4×4	4×4×4	4×4×4	5×5×5

4-Propriétés structurales

L'optimisation de la structure de nos matériaux (APt₃, ABPt₃) où (A=Mg, Sc, Y et Zr) consiste à étudier la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Afin de déterminer les paramètres d'équilibres tels que le paramètre du réseau à l'équilibre a , le module de compressibilité B et sa dérivée B'. Nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau.

Les paramètres d'équilibre sont calculés en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Birch- Murnaghan donnée par [4]:

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

Les paramètres, E₀, B, B' sont définis par :

E₀: L'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée.

B' : La valeur de la dérivée du module de compression par rapport à la pression à l'équilibre.

B : Le module de compression qui mesure la rigidité du cristal, il est donné à l'équilibre par la relation :

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

Les courbes donnant la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les différents matériaux sont représentées dans les figures (III.3-10). Les résultats numériques obtenus pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité et sa dérivée sont donnés dans les tableaux III.2. Afin de comparer nos résultats avec les travaux disponibles dans la littérature, ce qui valorise nos résultats, ces tableaux contiennent également des données expérimentales et des résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes.

Les résultats du paramètre de réseau sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles [5], les écarts entre les volumes d'équilibre calculés et les volumes expérimentaux correspondants sont inférieurs à 2,4%. Les volumes d'équilibre calculés sont en corrélation avec les rayons atomiques des atomes A, en traversant vers le bas dans le tableau périodique,

le volume d'équilibre augmente d'environ 8%. Cependant, l'augmentation du nombre atomique dans la même ligne réduit les volumes d'équilibre d'environ 4,4%.

On peut observer également que ZrPt₃ a le module compression B le plus élevé 274 GPa, alors que YPt₃ a le plus bas avec 219 GPa. Cependant, MgPt₃ possède la plus grande dépendance à la pression externe 5.3 GPa, tandis que ZrPt₃ présente la plus basse 5.0 GPa. Les résultats obtenus pour le module de compression sont en bon accord avec la relation bien connue le plus petit volume de cellules unitaires, le plus grand module d'élasticité.

Tableau III.2: Résultats pour les paramètres de maille, l'énergie cohésion E_{coh} , le module de compression B et sa dérivée B' pour APt_3 et $ABPt_3$ ($A=Mg, Sc, Y$ et Zr).

		a (Å)	V (Å) ³	E_{coh} (eV)	B (GPa)	B'
MgPt ₃	Nos calc.	3.898	59,24	-6.65	235	5.3
	Exp[5].	3.918	60.14			
ScPt ₃	Nos calc.	3.935	60.92	-8.02	253	5.2
	Exp[5].	3.958	62.00			
	Calc.	4.024 [7] 4.003 [8]			208[8]	5.3[8]
YPt ₃	Nos calc.	4.041	65.94	-7.96	219	5.1
	Exp[5].	4.075	67.66			
	Calc.	4.024 [7] 4.081 [8]			175[8]	5.4[8]
ZrPt ₃	Nos calc.	3.980	63.03	-8.76	274	5.0
	Exp[5].	3.990	63.52			
MgBPt ₃	Nos calc.	4.22	75.48	-5.62	181	5.0
ScBPt ₃	Nos calc.	4.26	77.38	-6.58	192	4.88
YBPt ₃	Nos calc.	4.37	83.50	-6.44	182	5.06
ZrBPt ₃	Nos calc.	4.28	78.57	-6.75	208	4.88

L'addition de l'atome B (Tableau III.2) dans le site interstitiel X(1/2,1/2,1/2) de $AXPt_3$ augmente légèrement la constante du réseau d'environ 7% à 7,8%, Cette augmentation

pourrait être liée à la différence des rayons atomiques de B (8,5 Å) [19]. Par contre le module de compressibilité diminue dans l'ordre suivant: B (ABPt₃) < B (APt₃) pour tous les composés.

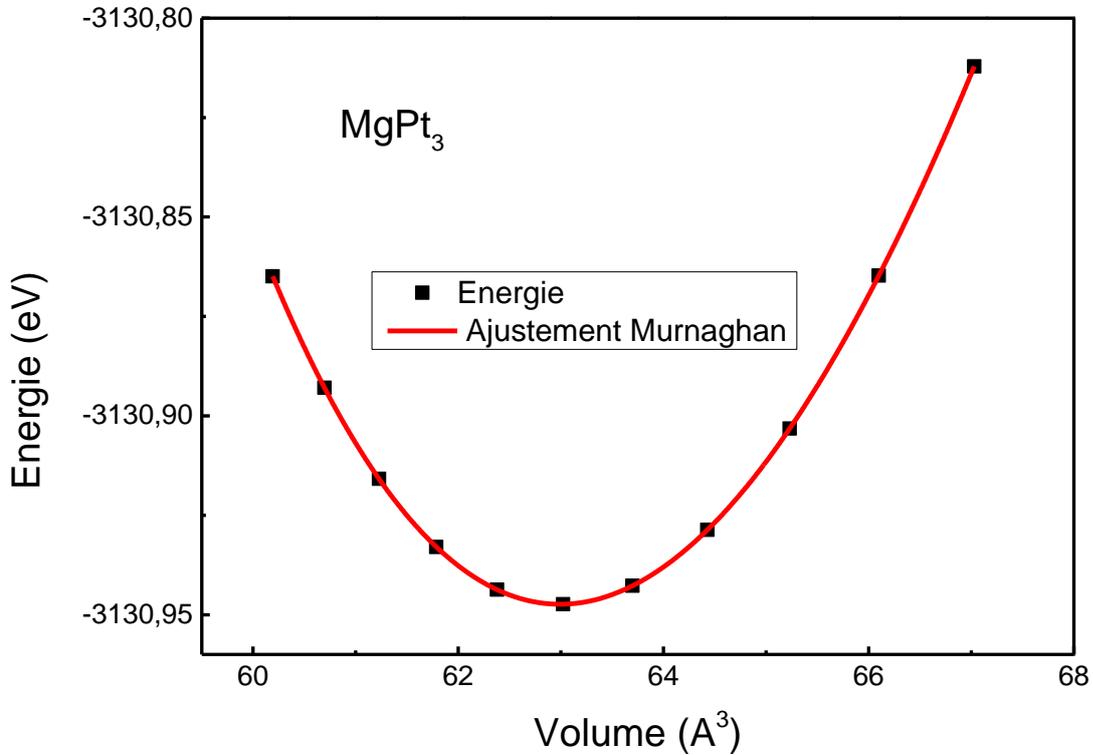


Figure III.3 : Energie en fonction de volume MgPt₃

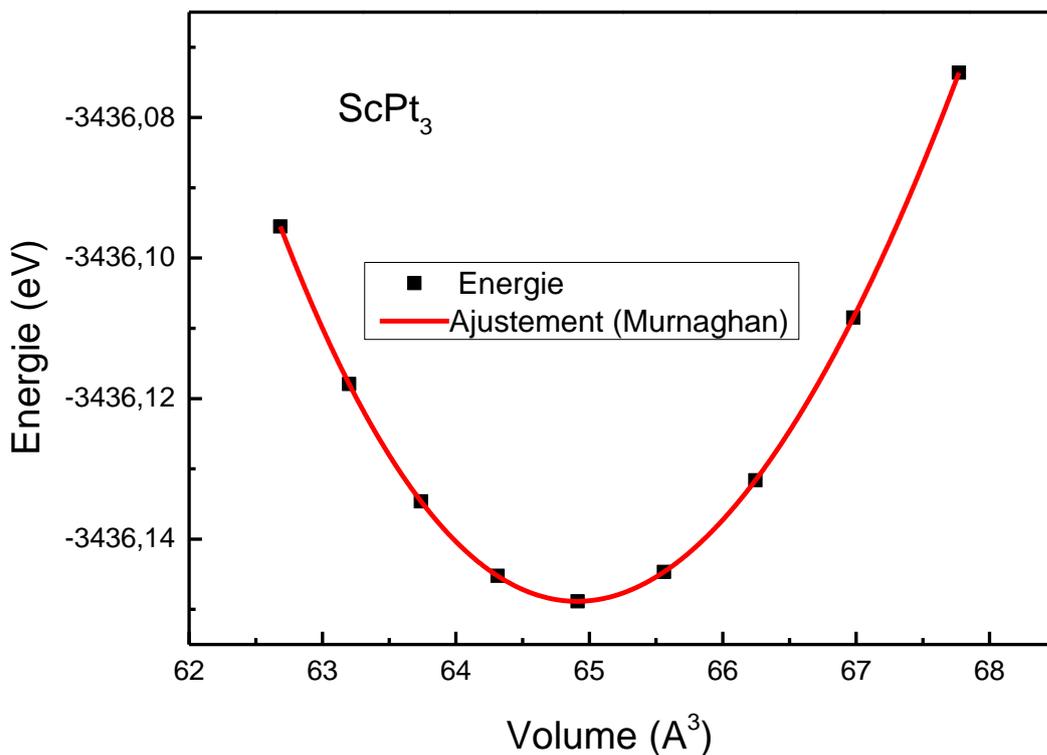


Figure III.4 : Energie en fonction de volume ScPt₃

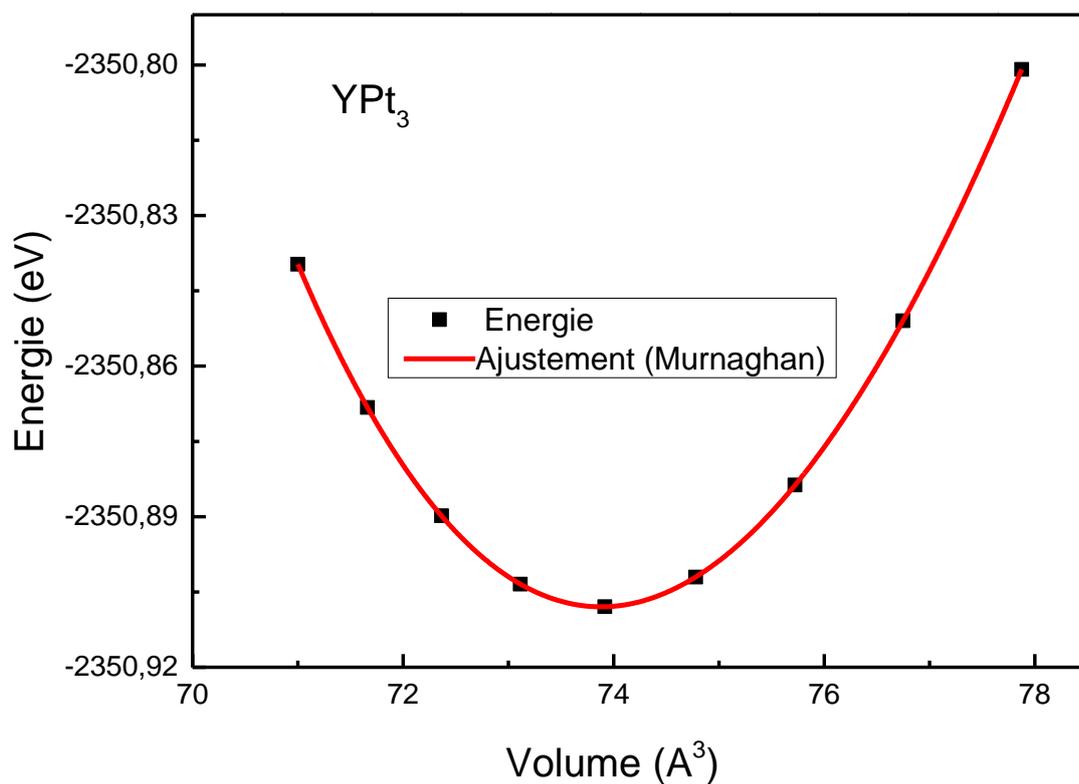


Figure III.5 : Energie en fonction de volume YPt₃

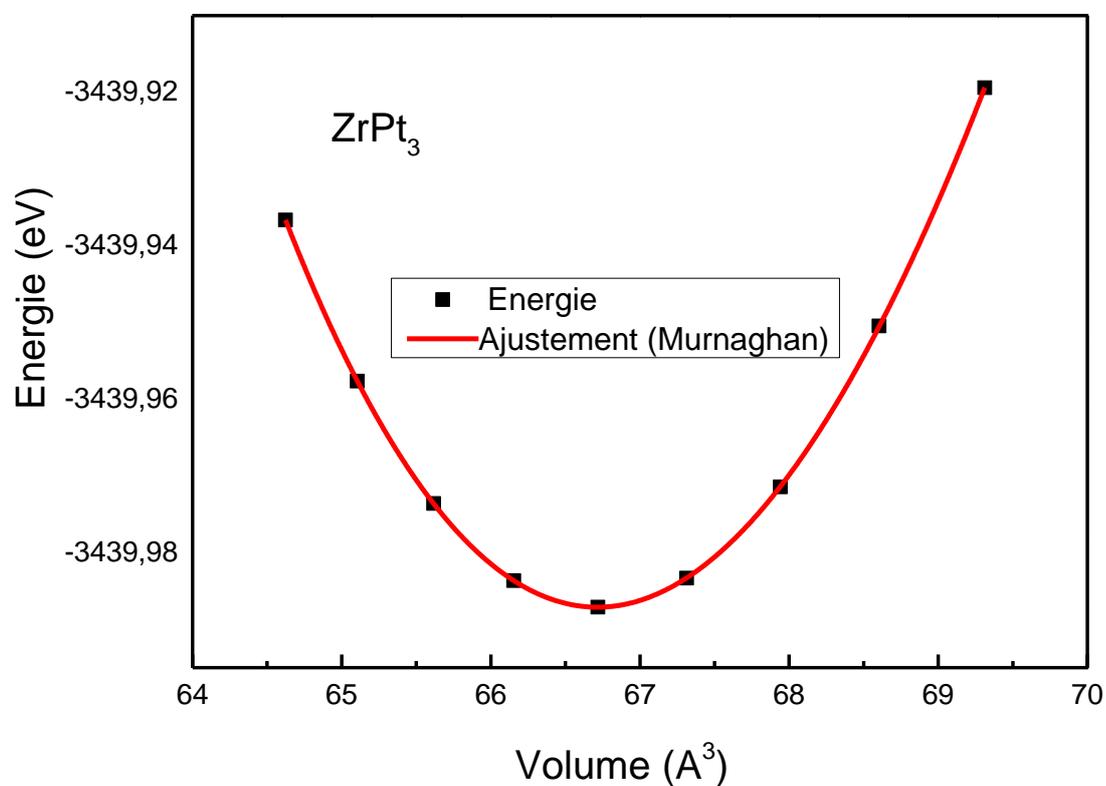


Figure III.6 : Energie en fonction de volume ZrPt₃

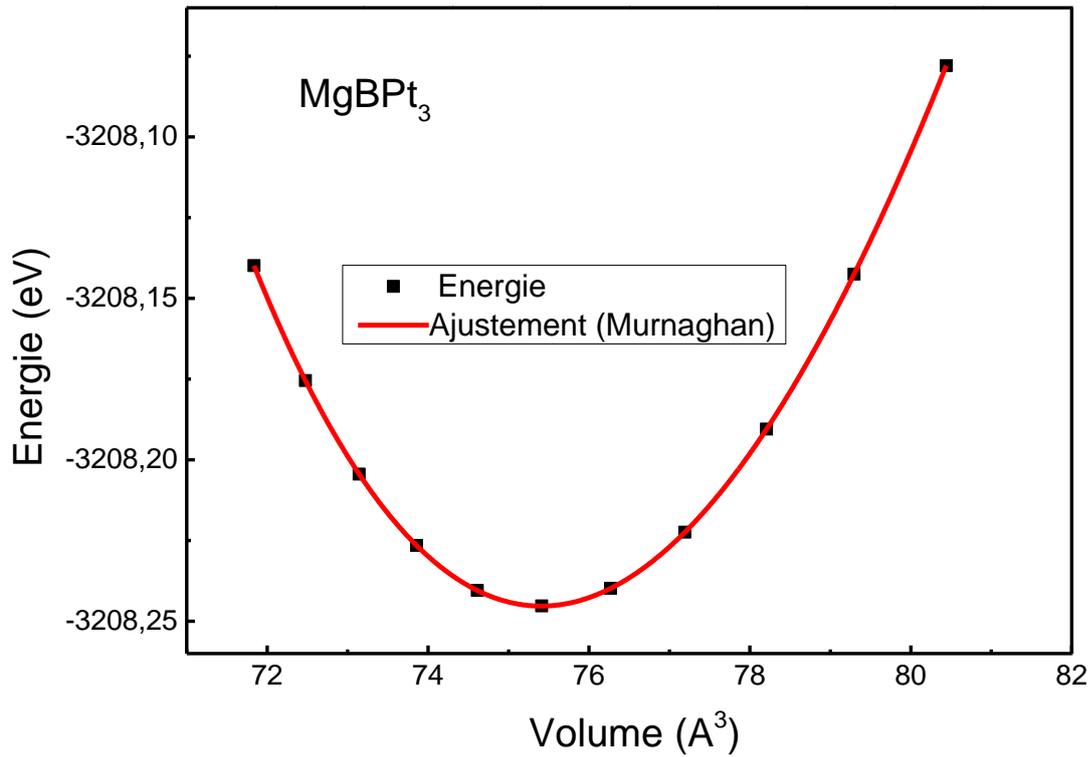


Figure III.7 : Energie en fonction de volume MgBPt₃

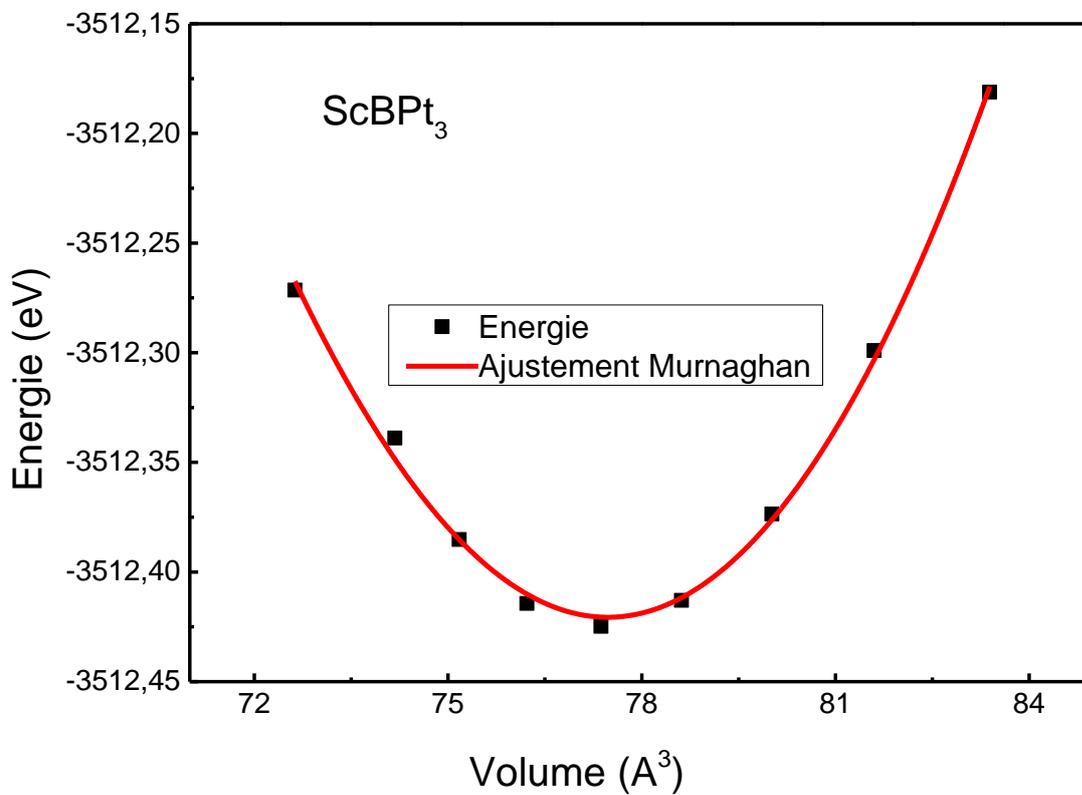


Figure III.8 : Energie en fonction de volume ScBPt₃

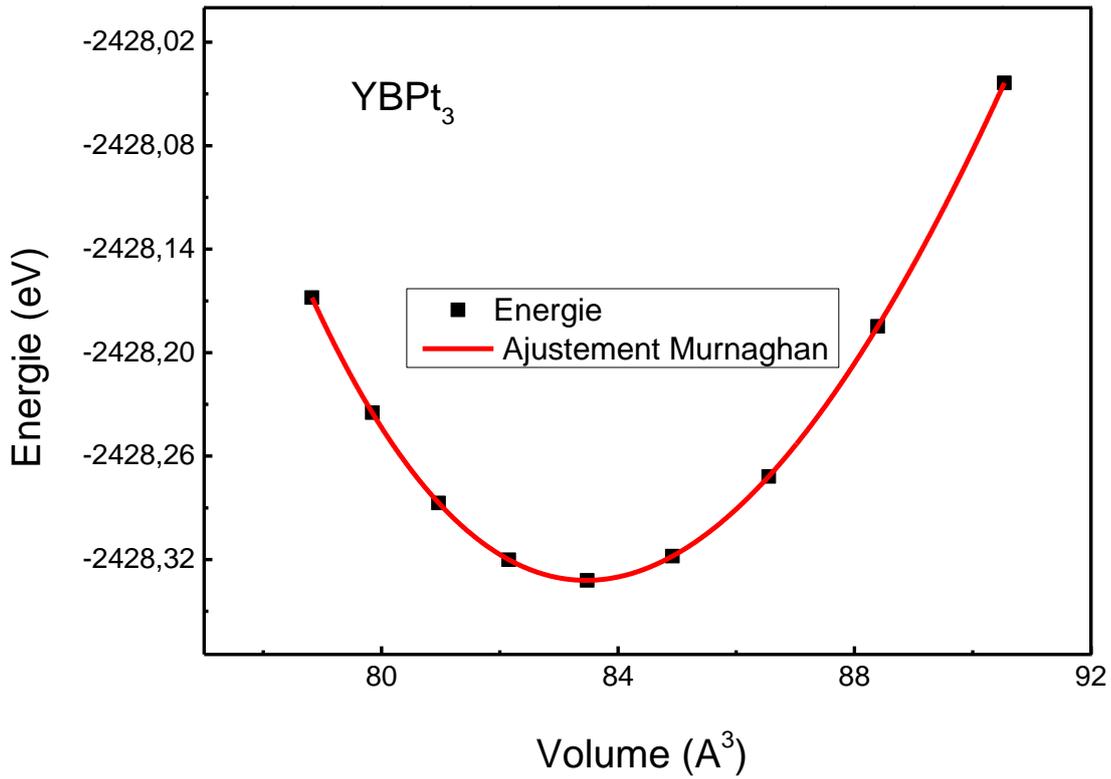


Figure III.9 : Energie en fonction de volume YBPt₃

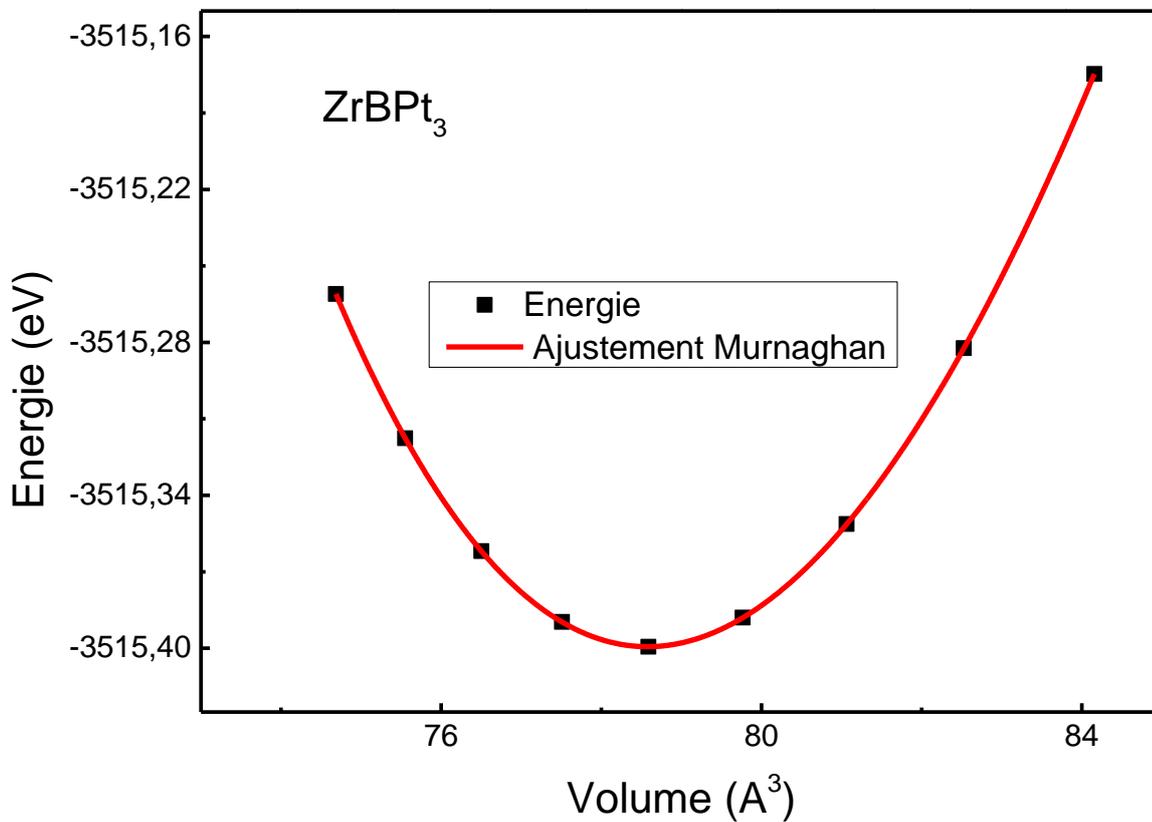


Figure III.10 : Energie en fonction de volume ZrBPt₃

5-Propriétés élastiques

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, nous avons calculé leurs constantes élastiques sur la base de la technique de la déformation élastique [9,10]. Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Pour un cristal cubique et pour des raisons de symétrie, seules les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} décrivent la rigidité élastique des matériaux étudiés [15].

Nos résultats pour les constantes C_{ij} , et le module de compression B , le module de cisaillement G , le module de cisaillement tétragonal $G' = (C_{11} - C_{12})/2$, le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie A et le critère de Pugh B/G pour la ductilité ou la fragilité sont résumés dans le tableau III-3 pour les composés APt_3 .

Tableau III.3 : Constantes C_{ij} , module de compression B , module de cisaillement G , module de cisaillement tétragonale, module de Young E , coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et Critère de Pugh B/G .

	Method	MgPt ₃	ScPt ₃		YPt ₃	ZrPt ₃
$C_{11}(GPa)$	Nos cal.	322	371		309	399
			286[7]	350[16]	-	
$C_{44}(GPa)$	Nos cal.	134	139		110	144
			113[7]	72[16]	--	
$C_{12}(GPa)$	Nos cal.	189	194		174	211
			154[7]	194[16]	-	
$B (GPa)$	Nos cal.	235	253		219	274
	Autre cal.		221[7]	246 [16]	-	
$G (GPa)$	Nos cal.	101	116		90	121
	Autre cal.		94[7]	74 [16]	-	
$G' (GPa)$	Nos cal.	66.5	88		67	94
	Autre cal.		66[7]	78[16]		
$CP (GPa)$	Nos cal.	55	55		64	67
$E (GPa)$	Nos cal.	264	301		237	316
	Autre cal.		245 [7]	203[16]		
ν	Nos cal.	0.3106	0.3011		0.3192	0.3075
	Autre cal.		0.302[7]	0.360[16]		
A	Nos cal.	2.015	1.5706		1.6296	1.53
	Autre cal.					
B/G	Nos cal.	2.3	2.18		2.43	2.2644
	autre cal.		2.0[7]	3.33 [16]		

Les conditions de stabilité mécanique du système cubique à 0 GPa sont [15]:

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad \text{(III-3)}$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{(III-4)}$$

$$C_{44} > 0 \quad \text{(III-5)}$$

Ces conditions sont bien satisfaites par les valeurs rapportées dans le tableau III-3 pour les composés binaires, voir la figure III.11. Elles assurent la stabilité mécanique des composés précédemment synthétisés. Nos résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par F. Birch [9]. La constante élastique C_{11} reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, la valeur la plus haute (la plus basse) est celle de $ZrPt_3$ (YPt_3). Le module de cisaillement C_{44} change de 144 GPa pour $ZrPt_3$ à 110 GPa pour YPt_3 en passant par $ScPt_3$ 139 GPa vers $MgPt_3$ 134 GPa. Les constants élastiques monocristallins augmentent linéairement avec l'augmentation de la pression jusqu'à 50 GPa.

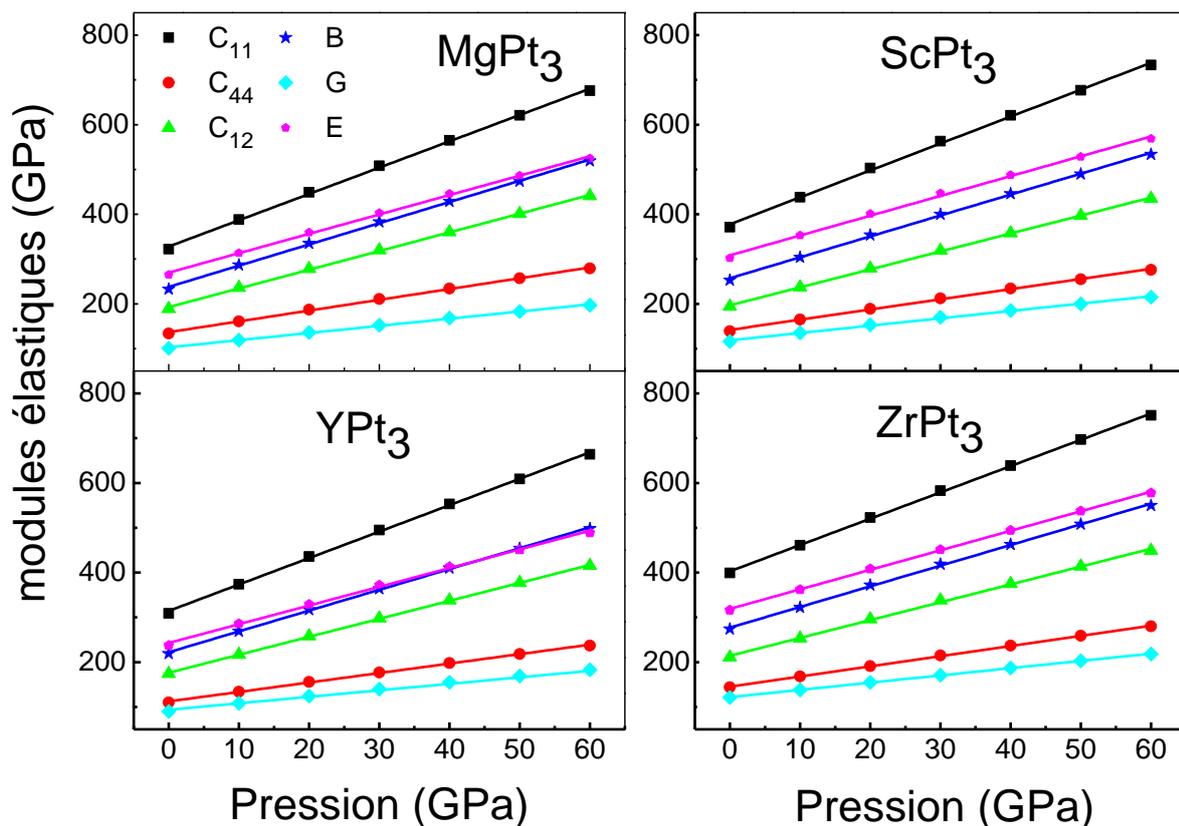


Figure III.11: Effet de la pression sur les modules d'élasticité d' APt_3 avec $A = Mg, Sc, Y$ et Zr .

III-5.1-Stabilité mécanique sous pression

Nous avons examiné la dépendance de C_{ij} sous l'effet de la pression hydrostatique externe jusqu'à 50 GPa, les critères de stabilité mécanique sont :

$$M1 = C_{11} + 2C_{12} + P > 0 \quad (\text{III-6})$$

$$M2 = C_{44} - P > 0 \quad (\text{III-7})$$

$$M3 = C_{11} - C_{12} - 2P > 0 \quad (\text{III-8})$$

L'évolution de ces critères de stabilités en fonction de la pression est illustrée dans les figures III.12-15. Selon les critères de stabilité mécanique, ces composés restent stables jusqu'à 50 GPa et aucun changement de phase n'est rencontré. Il apparait que le critère M1 est en croissance rapide comparé à M2 et M3 pour les composés APt_3 , ce qui montre encore fois la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales.

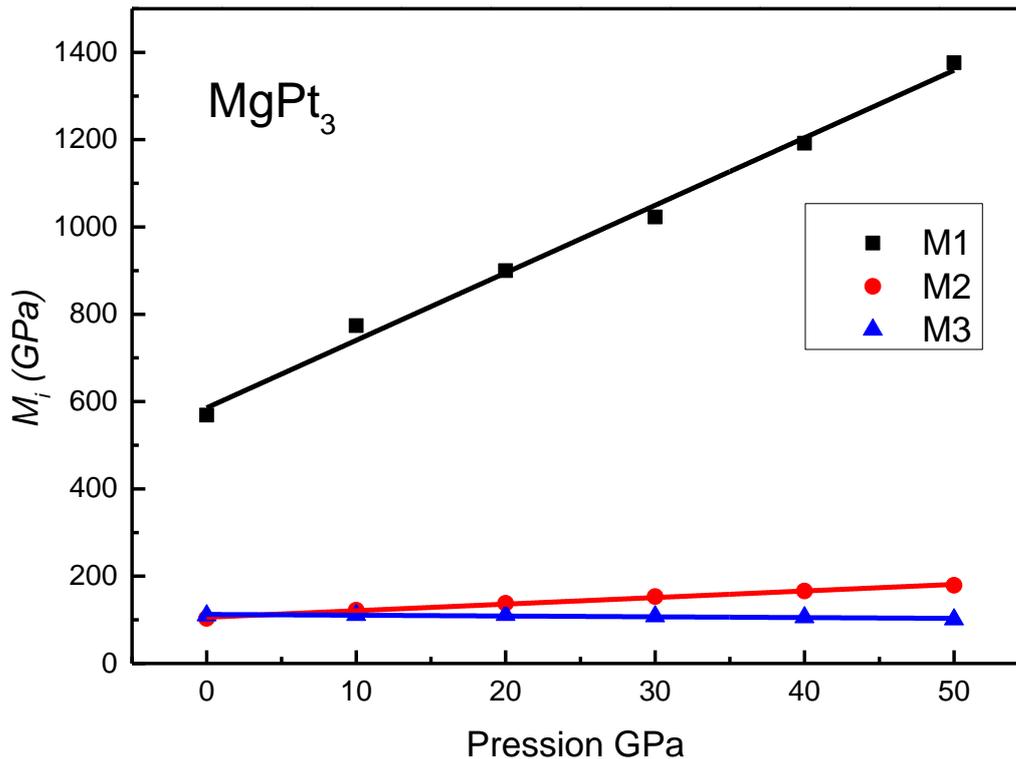


Figure III.12 : L'évolution des conditions de stabilité mécanique M1, M2 et M3 en fonction de la pression pour MgPt_3

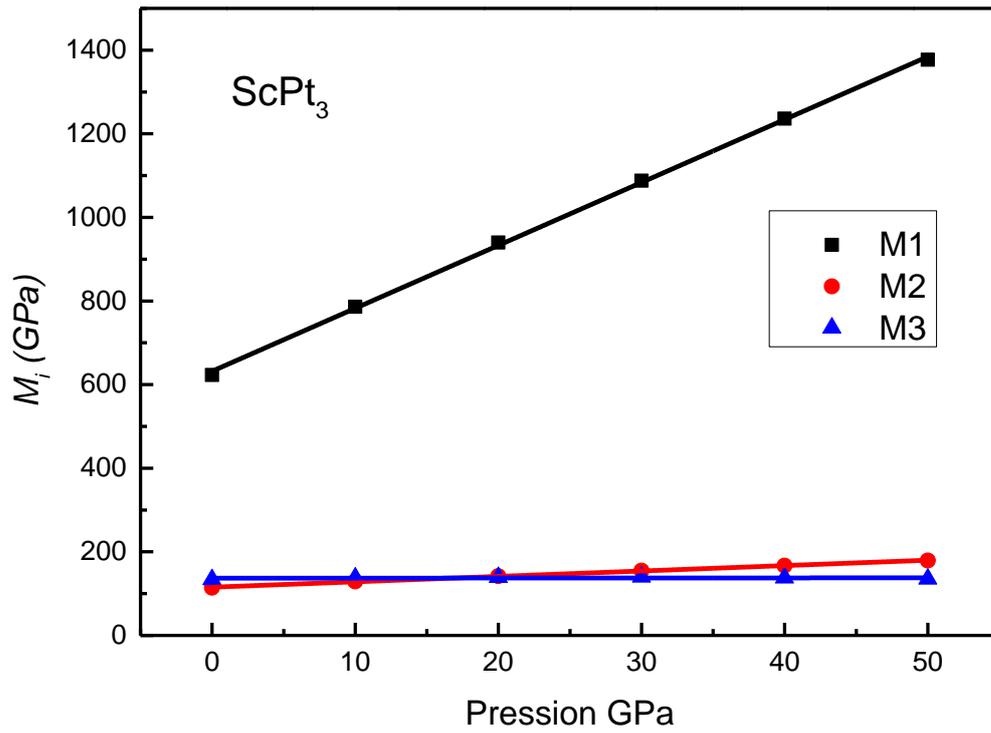


Figure III.13 : L'évolution des conditions de stabilité mécanique M1, M2 et M3 en fonction de la pression pour ScPt₃

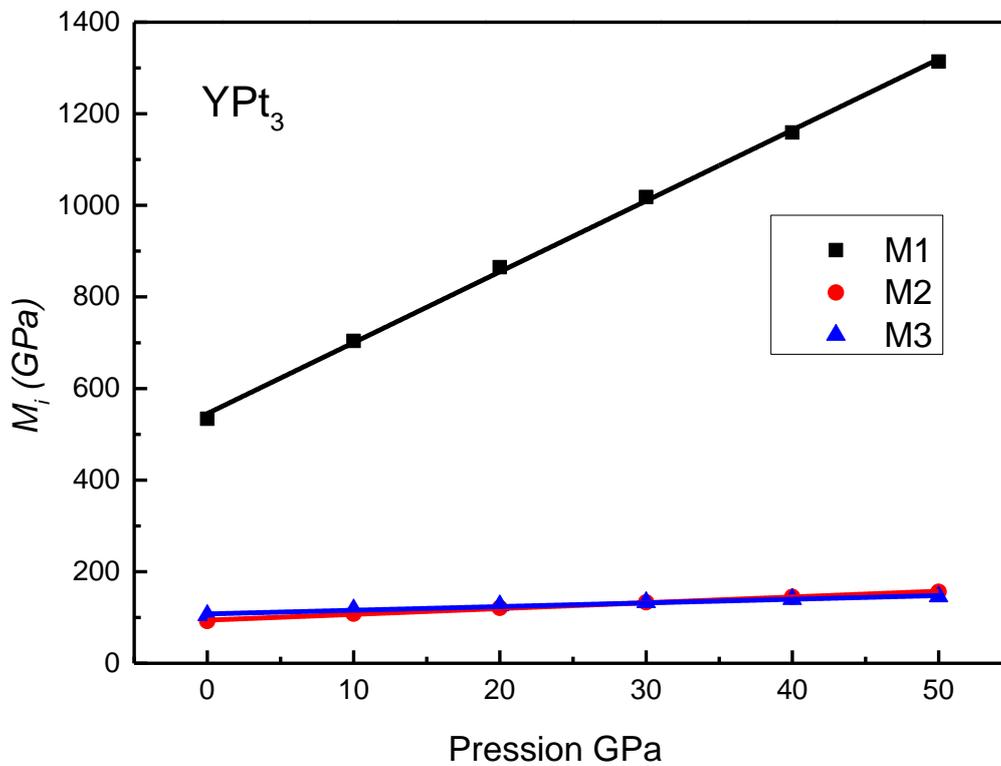


Figure III.14 : L'évolution des conditions de stabilité mécanique M1, M2 et M3 en fonction de la pression pour YPt₃

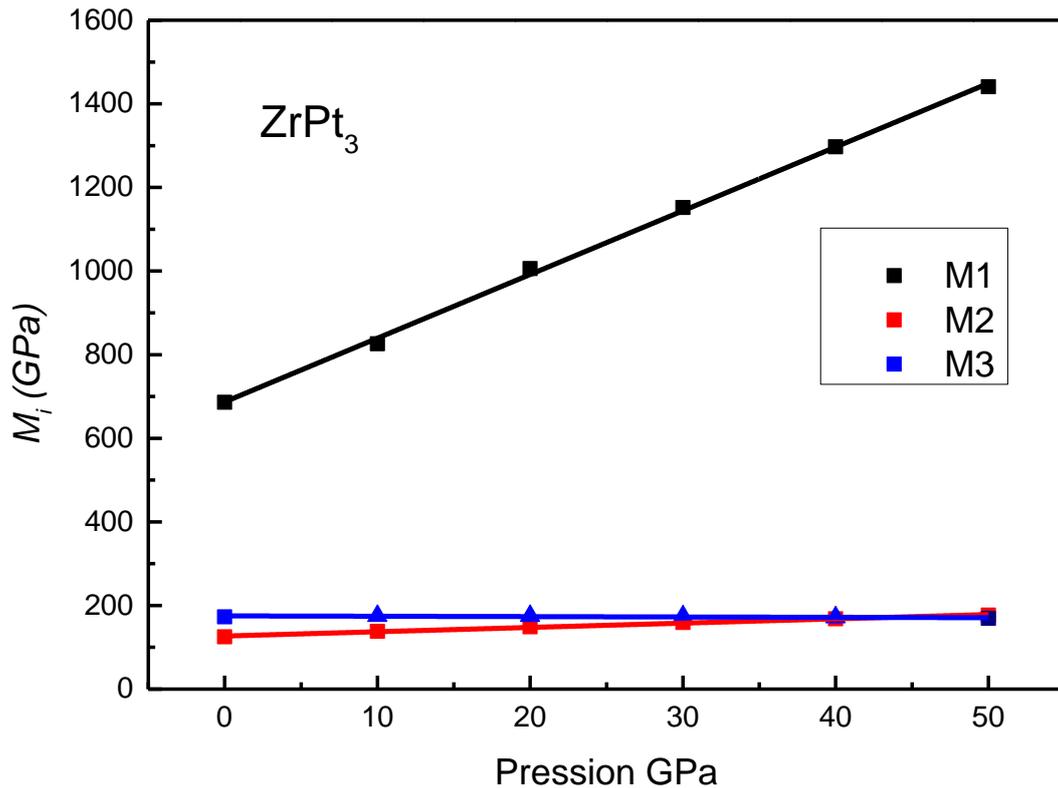


Figure III.15 : L'évolution des conditions de stabilité mécanique $M1$, $M2$ et $M3$ en fonction de la pression pour $ZrPt_3$

En insérant l'atome B dans les sites interstitiels $X(1/2,1/2,1/2)$ de $AXPt_3$, ($A = Mg, Sc, Y$ et Zr) nous avons procédé au calcul des constantes élastiques C_{ij} de ces composés ternaires. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-4 où l'on peut voir que ces composés ne sont pas stables, ceci est clairement démontré par la composante de cisaillement C_{44} dont les valeurs apparaissent négatives, voir aussi la figure III.16 où nous avons présenté l'effet de la pression sur les constantes élastiques des composés $ABPt_3$.

Tableau III.4 : Les constantes élastiques C_{ij} des composés ternaires $ABPt_3$ ($A=Mg, Sc, Y, Zr$)

	C_{11} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{12} (GPa)
MgBPt₃	299	-26	121
ScBPt₃	299	-26	137
YBPt₃	267	-02	137
ZrBPt₃	320	-32	152

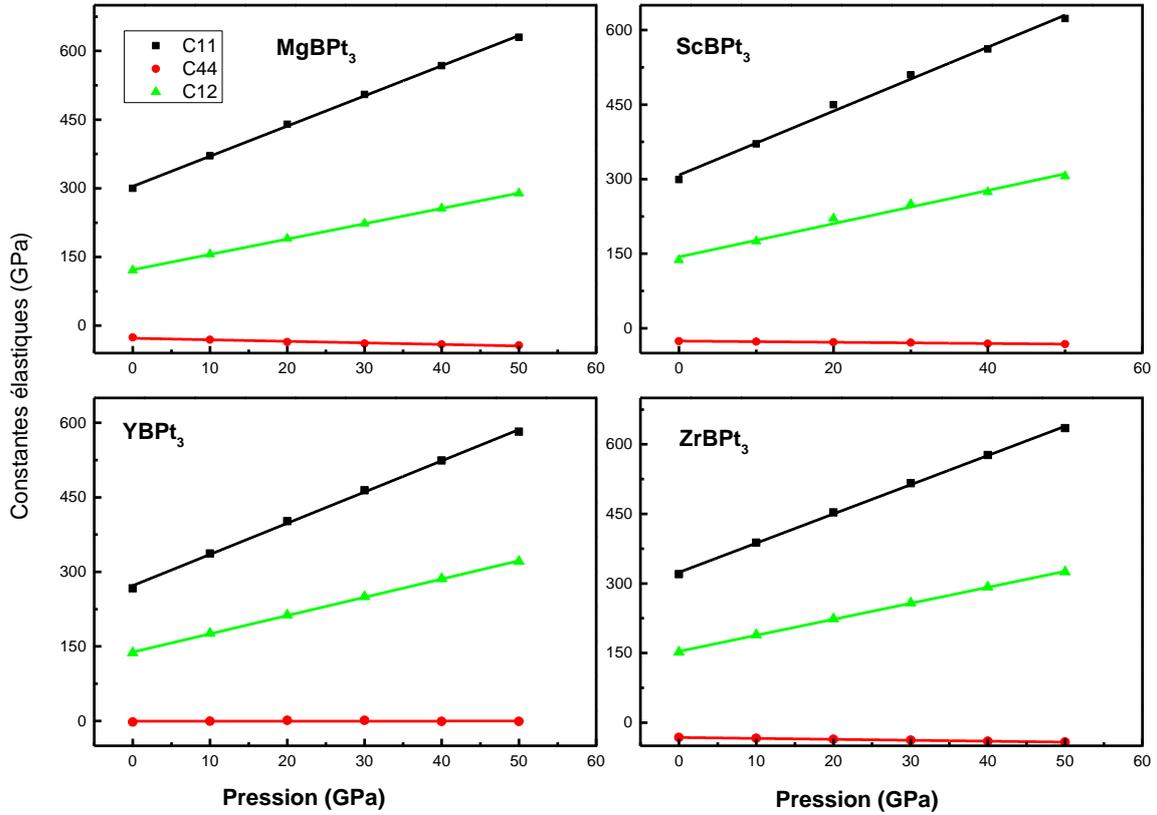


Figure III.16: Effet de la pression sur les constantes élastiques des composés $ABPt_3$ avec $A = Mg, Sc, Y$ et Zr

Il y a deux méthodes d'approximation pour calculer les modules d'élasticité polycristallins, à savoir, la méthode de Voigt et la méthode de Reuss. Ces deux méthodes fournissent la limite supérieure (Voigt) et inférieure (Reuss) aux modules élastiques polycristallins (voir les équations II.66 et II.68). Dans le présent travail, les modules d'élasticité polycristallins sont présentés en utilisant seulement l'hypothèse de Hill, qui est définie comme la moyenne arithmétique des approximations de Voigt et de Reuss [11,17].

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (III-9)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (III-10)$$

Le module d'élasticité ou module de compression B donne des informations sur la résistance aux variations de volume (à forme constante). Cependant, le module de cisaillement G fournit des informations sur la résistance au changement de forme (à volume constant) [17]. Le module de compression prend des valeurs comprises entre 219 GPa pour YPt_3 et 274 GPa pour $ZrPt_3$.

Tout d'abord, nous notons l'excellent accord du module B et les constantes C_{11} et C_{12} que nous avons calculés avec les résultats théoriques de Razumovski et al [16], mais il est environ 10% plus élevé que celui rapporté par Aarikan et al [7]. D'après nos résultats, nous observons une diminution du module de compression en allant de (Sc \rightarrow Y), mais il augmente de (Y \rightarrow Zr). Ces résultats concordent avec la relation entre le paramètre de maille et le module de compression ($B \propto 1/V$) [18,20].

Le module de cisaillement G (qui présente la résistance au changement de forme) est d'environ 50% inférieure à la résistance à la variation de volume B . La plus grande résistance à la déformation par cisaillement (G ou G') est celle de $ZrPt_3$, d'ailleurs la suite $B > G > G'$ démontre clairement que le module de cisaillement tétragonal G' présente la limite inférieure de la stabilité mécanique de ces composés. Nos résultats pour $ScPt_3$ sont plus élevés que ceux rapportés dans [7, 16].

Le module d'Young E décrit le comportement d'un matériau par rapport à une contrainte unidirectionnelle et également donne une mesure de la rigidité.

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

$ZrPt_3$ présente la rigidité la plus élevée, cependant YPt_3 présente la plus faible. Les seules données disponibles sur $ScPt_3$ pour le module d'Young montrent que nos résultats sont respectivement de 18% et 34% supérieurs à ceux rapportés dans [7,16], cette différence s'explique par l'utilisation de LDA qui est bien connue sous-estime les paramètres du réseau et surestime les constantes élastiques [1]. L'effet de la pression, jusqu'à 50 GPa, sur le module de compression B , le module de cisaillement G et le module d'Young E est présenté sur la figure III.11. D'après nos résultats, B et E augmentent linéairement plus vite que G qui augmente légèrement avec une pression croissante.

La pression de Cauchy $CP=C_{12}-C_{44}-2P$ [28], nous donne quelques informations sur le type de la liaison atomique dans le cristal, CP est négative (positive) pour une liaison

covalente (métallique) prédominante [6]. Comme indiqué dans le tableau III.3, les présents composés ont des valeurs CP positives qui est une caractéristique de la liaison métallique. Ce résultat est en accord avec celui rapporté par Haines et al [21].

Dans le cas d'un matériau cubique, le coefficient de Poisson permet de relier le module de cisaillement G au module de compression B par :

$$v = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III-12})$$

Et permet de relier aussi les coefficients de lamé par :

$$v = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (\text{III-13})$$

La valeur $v = 0,25$, est une valeur typique du coefficient de Poisson pour la liaison ionique, les valeurs autour de 0,33 sont un indicatif de liaison métallique. Les valeurs obtenues sont supérieures à 0,3 (tableau III.3), ce qui suppose à nouveau la présence de liaisons métalliques dans ces composés.

L'anisotropie élastique A est liée avec les constantes élastiques par :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III-14})$$

Pour les matériaux isotropes $A = 1$, cependant toute déviation de A par rapport à l'unité suppose une anisotropie élastique [15]. Les facteurs d'anisotropie calculés sont plus grands que l'unité (tableau III.3), alors nos composés sont tous anisotropes élastiquement et on peut s'attendre à la présence d'une liaison directionnelle dans ces composés.

Dans le cadre de la classification des composés comme matériaux fragiles ou ductiles, on a calculé le rapport B/G qui exprime la malléabilité d'un matériau. Avec la valeur critique qui sépare les comportements ductile ou fragile égale à 1.75 (fragile < 1.75 < ductile) [22], nos valeurs calculées de B/G pour les composés étudiés sont supérieures à la valeur critique séparant la fragilité de la ductilité, ce qui est en bon accord avec la faible résistance à la déformation tangentielle (de cisaillement).

III-5.2-Vitesses d'ondes élastiques

La résolution de l'équation de Christoffel [34], (équation III.15) nous permet d'évaluer les vitesses d'ondes élastiques des matériaux étudiés suivant les directions principales [100], [110] et [111] de la maille cristalline à l'aide des constantes élastiques C_{ij} qui sont données par les équations III-16-18, selon les directions (transversale ou longitudinale).

$$(C_{ijkl}n_jn_k - \rho V^2 \delta_{il})u_l = 0 \quad \text{(III-15)}$$

Où :

C_{ijkl} est le tenseur des constantes élastiques.

n est la direction de propagation des ondes.

ρ est la densité du matériau.

V est la vitesse de l'onde.

u est la polarisation de l'onde.

La solution de cette équation nous donne :

Une vitesse longitudinale parallèle à la direction de propagation (v_l).

Deux vitesses transversales (V_{t1} et V_{t2}) perpendiculaires à n .

Pour un système cubique, les vitesses d'ondes se propageant suivant les directions principales [100], [110] et [111] sont données par les relations suivantes :

$$\text{suisant [100]} \quad V_l^{100} = \sqrt{C_{11}/\rho}, \text{ et } V_t^{100} = \sqrt{C_{44}/\rho}, \quad \text{(III-16)}$$

$$\begin{aligned} \text{suisant [110]} \quad V_l^{110} &= \sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2\rho} \\ V_{t1}^{110} &= \sqrt{C_{44}/\rho} \end{aligned} \quad \text{(III-17)}$$

$$\begin{aligned} \text{suisant [111]} \quad V_l^{111} &= \sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3\rho} \\ V_{t1}^{111} &= \sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho} \end{aligned} \quad \text{(III-18)}$$

Les valeurs calculées pour les vitesses d'ondes élastiques des composés APt_3 sont données dans le tableau III.5.

Notons que les ondes longitudinales sont plus rapides selon la direction [111] comparé aux directions [100] et [110], confirmant que [111] est la direction la plus rigide. Les ondes transversales se propagent plus rapidement suivant les directions [100] et elles sont plus lentes selon la direction [110].

Tableau III.5 : Les vitesses des ondes élastiques (en m/s) suivant les différentes directions de propagation principales.

	V_L^{100}	V_t^{100}	V_L^{110}	V_{t1}^{110}	V_{t2}^{110}	V_L^{111}	V_t^{111}
MgPt₃	4352	2807	4786	2807	1977	4822	2288
ScPt₃	4657	2851	4964	2851	2274	5062	2481
YPt₃	4263	2543	4547	2543	1992	4624	2191
ZrPt₃	4734	2844	5022	2844	2298	5114	2493

6-Propriétés thermodynamiques

Sur la base du modèle de Debye [23], nous avons calculé la température de Debye θ_D à partir des vitesses longitudinales V_l et transversales V_t des ondes élastiques, en utilisant la moyenne des vitesses du son V_m , selon la relation suivante [27,37]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{III-17})$$

Où h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, ρ est la densité, n est le nombre d'atomes par unité de volume, M est la masse moléculaire. La vitesse moyenne du son en fonction des vitesses longitudinale V_l et transversale V_t est donnée par l'équation:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-\left(\frac{1}{3}\right)} \quad (\text{III-19})$$

Les vitesses de propagation du son sont obtenues en utilisant le module de cisaillement G et le module de compressibilité B à partir des équations suivantes [23, 25]:

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{III-20})$$

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad \text{(III-21)}$$

Les valeurs de la température de Debye Θ_D , la densité volumique ρ , les vitesses de propagation du son longitudinale V_l et transversale V_t , la vitesse moyenne V_m et la température de fusion T_m sont résumées dans le tableau III-6.

On peut constater la décroissance des valeurs calculées des vitesses de propagation acoustiques (V_l, V_t et V_m) et la température de fusion T_m suivant l'ordre $YPt_3 < MgPt_3 < ScPt_3 < ZrPt_3$ sauf pour la température de Debye Θ_D , ou on trouve la valeur du composé $ScPt_3$ supérieure à celle de $ZrPt_3$. On peut noter aussi que notre calcul de Θ_D pour $ScPt_3$ est en accord avec celui rapporté par N. Arikani [7].

Tableau III.6: Densité, vitesses du son, température de Debye et la température de fusion des composés APt_3 ($A=Mg, Sc, Y$ et Zr).

	Method	MgPt ₃	ScPt ₃	YPt ₃	ZrPt ₃
ρ (gcm^{-3})	Nos calc.	17.085	17.1768	16.9763	17.8227
V_l (ms^{-1})	Nos calc.	4638	4871	4468	4942
V_t (ms^{-1})	Nos calc.	2431	2598	2302	2605
V_m (ms^{-1})	Nos calc.	2719	2903	2578	2913
Θ_D (K)	Nos calc. Autre cal.	330	349 398 ^[7]	302	346
$T_m \pm 300$ K	Nos calc.	2456	2745	2379	2911

L'effet de la température et de la pression sur le module de compression B

Les courbes des figures III.17-20 montrent le comportement du module de compressibilité des composés APt_3 ($A=Mg, Sc, Y$ et Zr) sous l'effet de la température et la pression. Nous avons tracé la variation de B en fonction de la température pour trois valeurs de pression différentes 0, 20 et 40 GPa figures III.17a-20a. On peut remarquer facilement à partir de ces figures que B décroît légèrement en fonction de la température.

Pour des températures $T \geq 200$ K, le module de compressibilité B décroît linéairement avec l'augmentation de la température. Dans les figures III.17b-20b, nous avons tracé la variation de B en fonction de la pression pour trois valeurs de la température (0 k, 300 k, 1500 k), le module de compression augmente linéairement avec l'augmentation de la pression quelque soit la valeur de la température T , et cela pour tous les composés de APt_3 . Comme résultat, le module de compression à haute température maintient la même séquence, le $ZrPt_3$ possède le module de compression le plus élevé et le YPt_3 possède le plus bas comme le montre le tableau III.7.

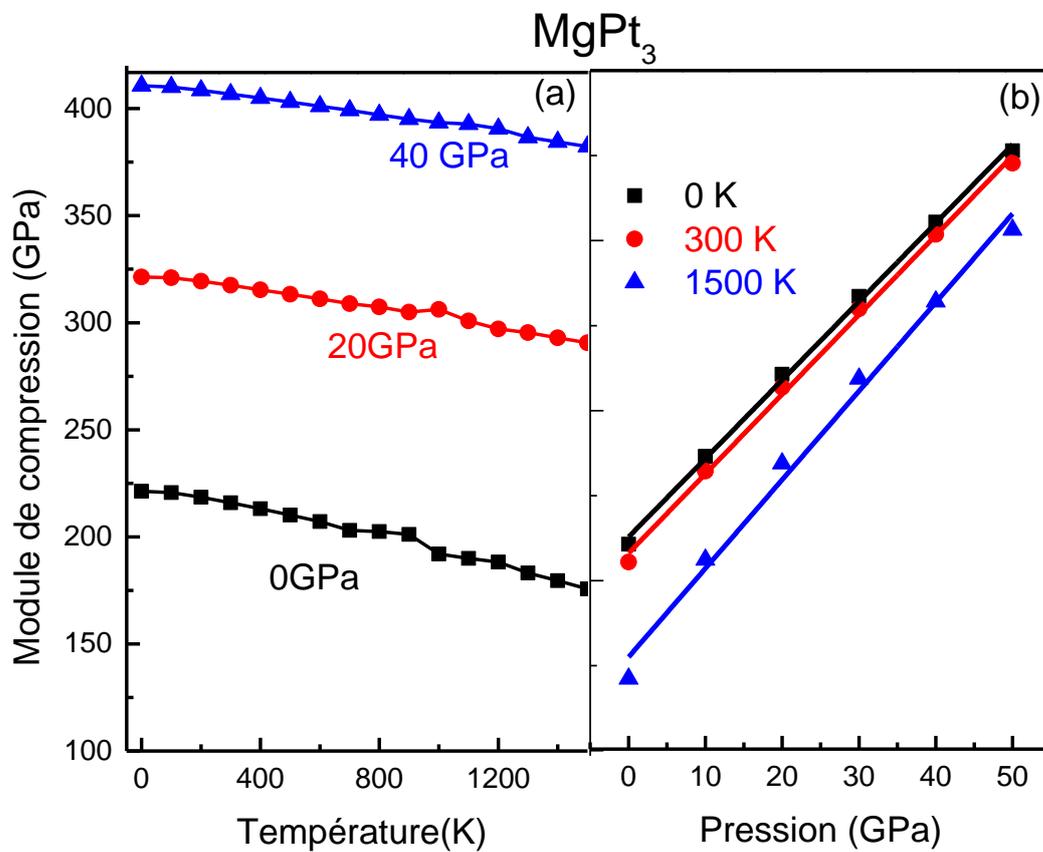


Figure III.17 : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour $MgPt_3$.

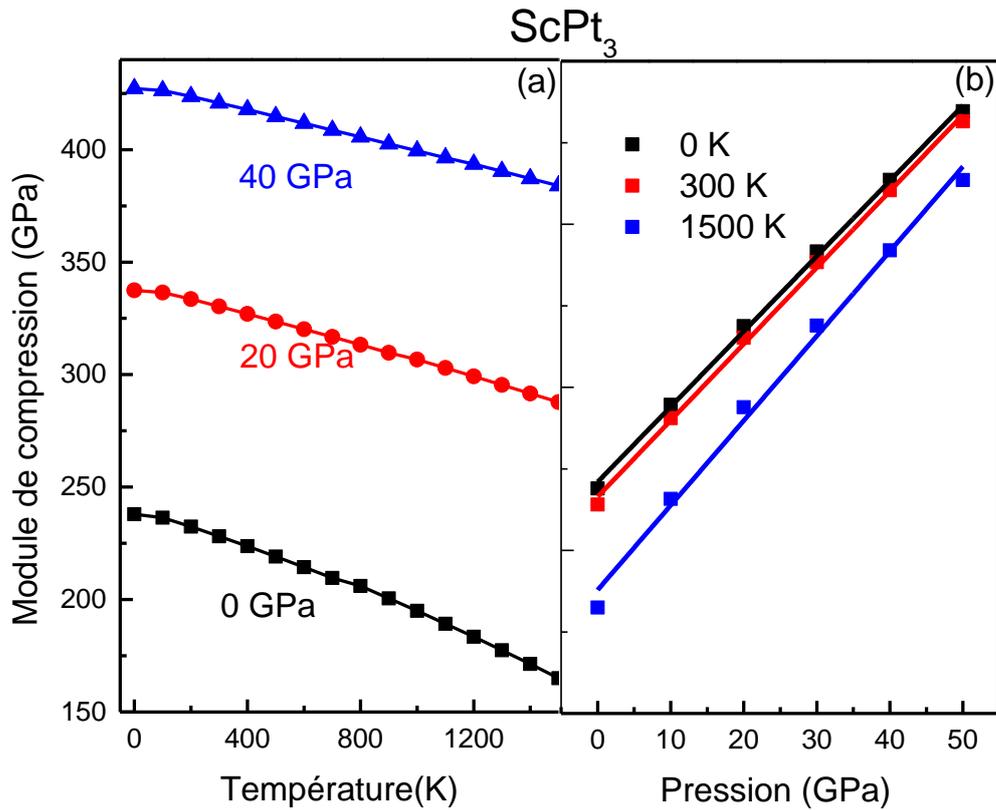


Figure III.18 : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour ScPt₃.

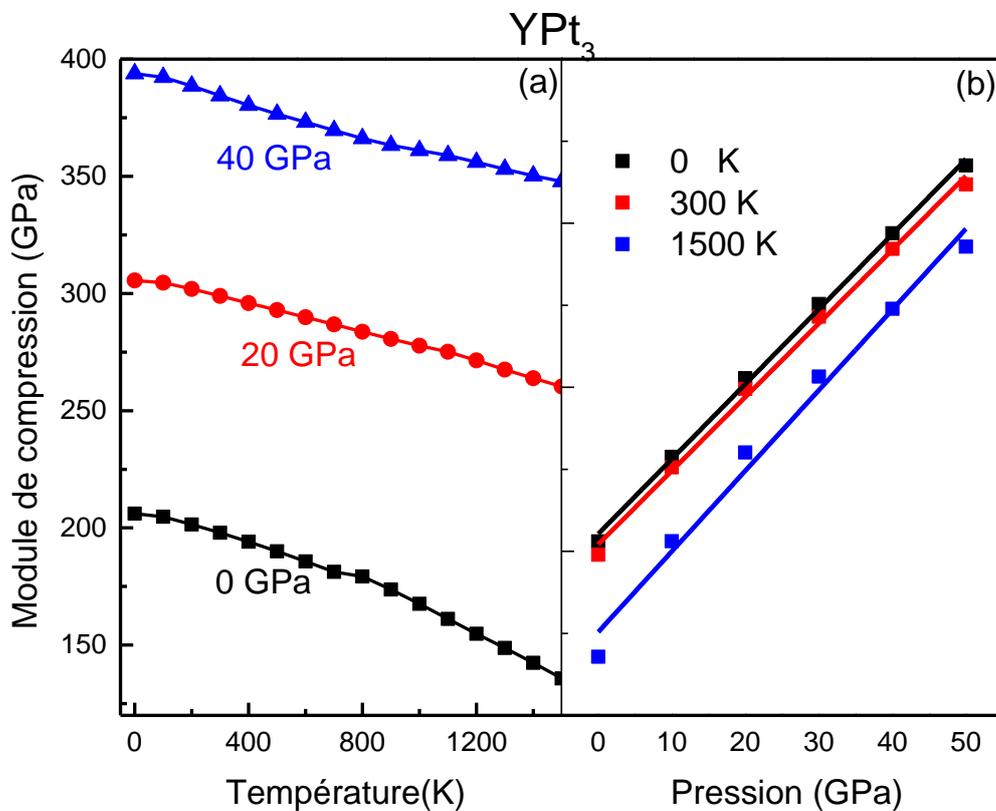


Figure III.19 : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour YPt₃.

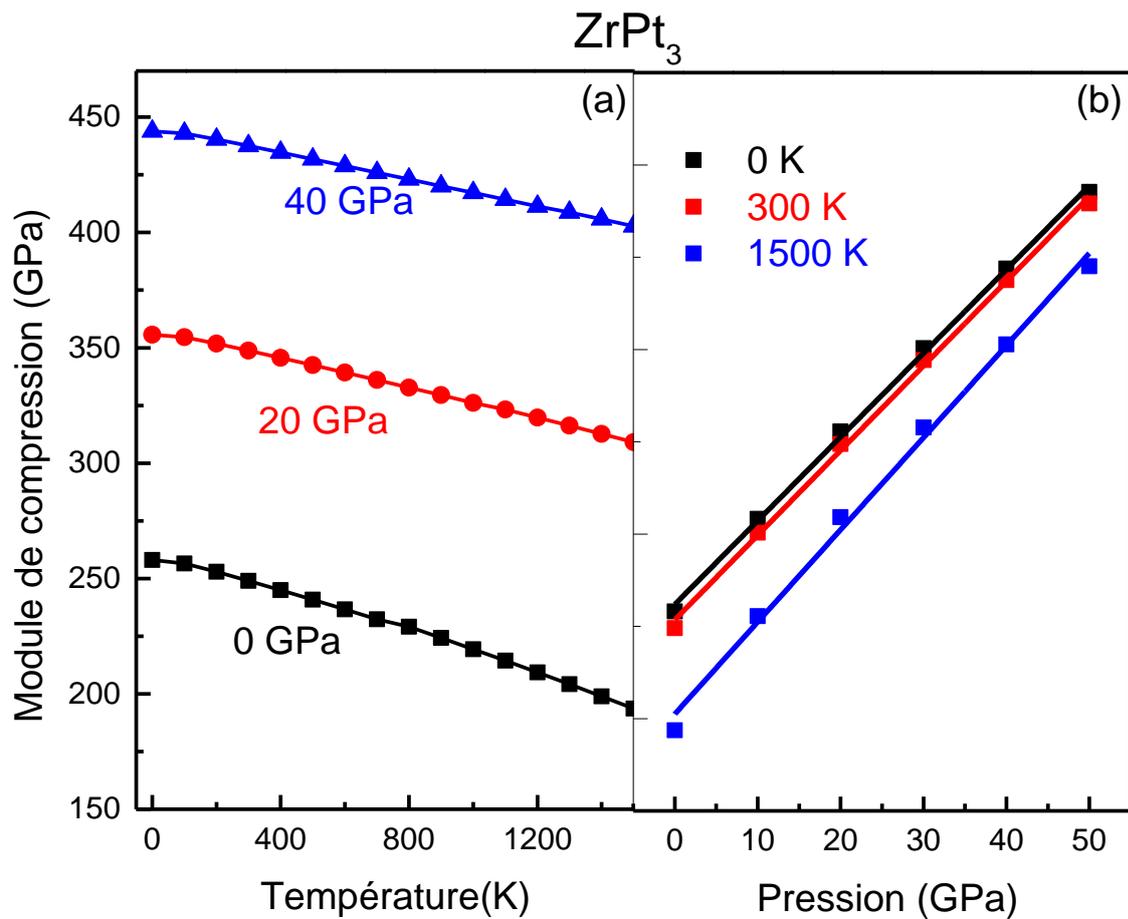


Figure III.20 : Effet de la température et de la pression sur le module de compression pour $ZrPt_3$.

La pression et la température sont des facteurs importants dans le développement de nouveaux matériaux fonctionnels. Afin d'examiner les présents composés en fonction de la pression et de la température croissantes, nous avons utilisé le modèle de Debye quasi-harmonique à partir duquel de nombreuses études ont été réalisées, les détails des calculs sont bien expliqués dans [23-27].

Nous avons d'abord étudié la dépendance à la pression du volume normalisé à une température donnée de 0, 300 et 1500 K, figure III.21. Pour 0 et 300 K, l'effet de pression sur le volume de la cellule unitaire est presque identique. Cependant, pour une température élevée de 1500 K, le volume normalisé diminue rapidement avec l'augmentation de la pression. YPt_3 présente la contraction la plus élevée (18%), tandis que $ZrPt_3$ présente la plus faible (15%).

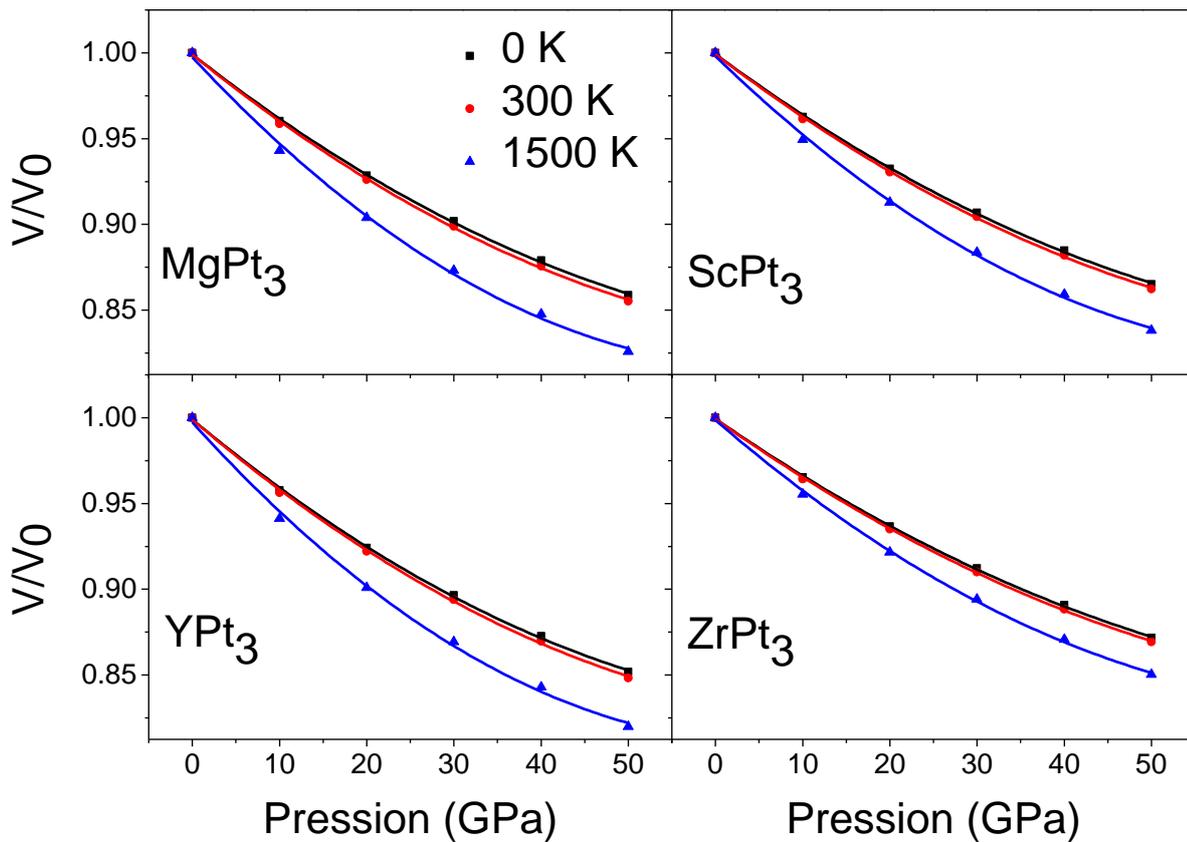


Figure III.21: Volume normalisé à diverses températures en fonction de la pression pour APt_3 avec $A = Mg, Sc, Y$ et Zr .

La température de Debye Θ_D est un paramètre essentiel dans l'étude des propriétés physiques des matériaux, elle peut être liée aux constantes élastiques et à la température de fusion d'un matériau [23]. Nous présentons la dépendance à la pression de la température de Debye à 0, 300 et 1500 K sur la figure III-22. Voir aussi le tableau III.7.

Nous avons résumé, sur le tableau III.7, les valeurs de Θ_D à des pressions de 0 et 50 GPa et à des températures de 0, 300 et 1500 K. Les valeurs de Θ_D pour $ScPt_3$ et $ZrPt_3$ sont très proches, YPt_3 a la valeur la plus faible. A 0 GPa, l'augmentation de la température jusqu'à 1500K, réduit la température de Debye Θ_D d'environ 15, 12, 14, 10% pour $MgPt_3$, $ScPt_3$, YPt_3 et $ZrPt_3$ respectivement.

Tableau III.7: Résumé des résultats obtenus pour le volume cellulaire unitaire V_{uc} , module de compression B , dilatation thermique volumique α_v , paramètre thermique Gruneisen γ_{th} , capacités calorifiques (C_v et C_p) et la température de Debye à des pressions et températures choisies.

Comp.	T (K)	P (GPa)	V_{uc} (Å) ³	B (GPa)	α_v (10^{-5} K^{-1})	γ_{th}	C_v (J/mol.K)	C_p (J/mol.K)	Θ_D (K)
MgPt₃	0	0	422.6	211	0.0	2.5	0.0	0.0	324
		50	363	452	0.0	1.9	0.0	0.0	452
	300	0	425.29	210	3.04	2.5	94.35	96.5	319
		50	363.74	445	1.17	1.9	89.36	89.9	450
	1500	0	445	142	5.08	2.9	99.60	121.7	280
		50	369	406	1.45	1.9	99.35	103.6	437
ScPt₃	0	0	434.6	237	0.0	2.5	0.0	0.0	341
		50	376	469	0.0	1.9	0.0	0.0	468
	300	0	436.9	228	2.69	2.5	93.75	95.6	336
		50	376.8	463	1.09	1.9	88.66	89.2	466
	1500	0	455	164	4.18	2.8	99.57	117.2	302
		50	382.4	427	1.34	1.9	99.31	103.2	453
YPt₃	0	0	470.3	206	0.0	2.5	0.0	0.0	311
		50	400.6	435	0.0	1.8	0.0	0.0	441
	300	0	473	197	2.92	2.5	94.74	96.9	306
		50	401.3	423	1.10	1.8	89.82	90.3	439
	1500	0	494.7	135	4.74	2.9	99.61	120.2	271
		50	418.3	347	1.54	1.9	99.36	104.0	428
ZrPt₃	0	0	449.5	258	0.0	2.4	0.0	0.0	335
		50	391.9	485	0.0	1.8	0.0	0.0	449
	300	0	451.6	249	2.32	2.4	93.94	95.5	331
		50	392.6	479	1.00	1.8	89.47	89.9	448
	1500	0	467	193	3.30	2.6	99.56	112.8	303
		50	397.9	445	1.21	1.9	99.35	102.8	436

D'un autre côté, comme indiqué sur la figure III-22 et pour T inférieure à 300 k, la température de Debye Θ_D est presque identique sur la gamme considérée. On observe aussi que Θ_D augmente rapidement avec la pression, ZrPt₃ a le taux de dépendance à la pression le plus bas, alors que le composé YPt₃ possède le taux le plus élevé.

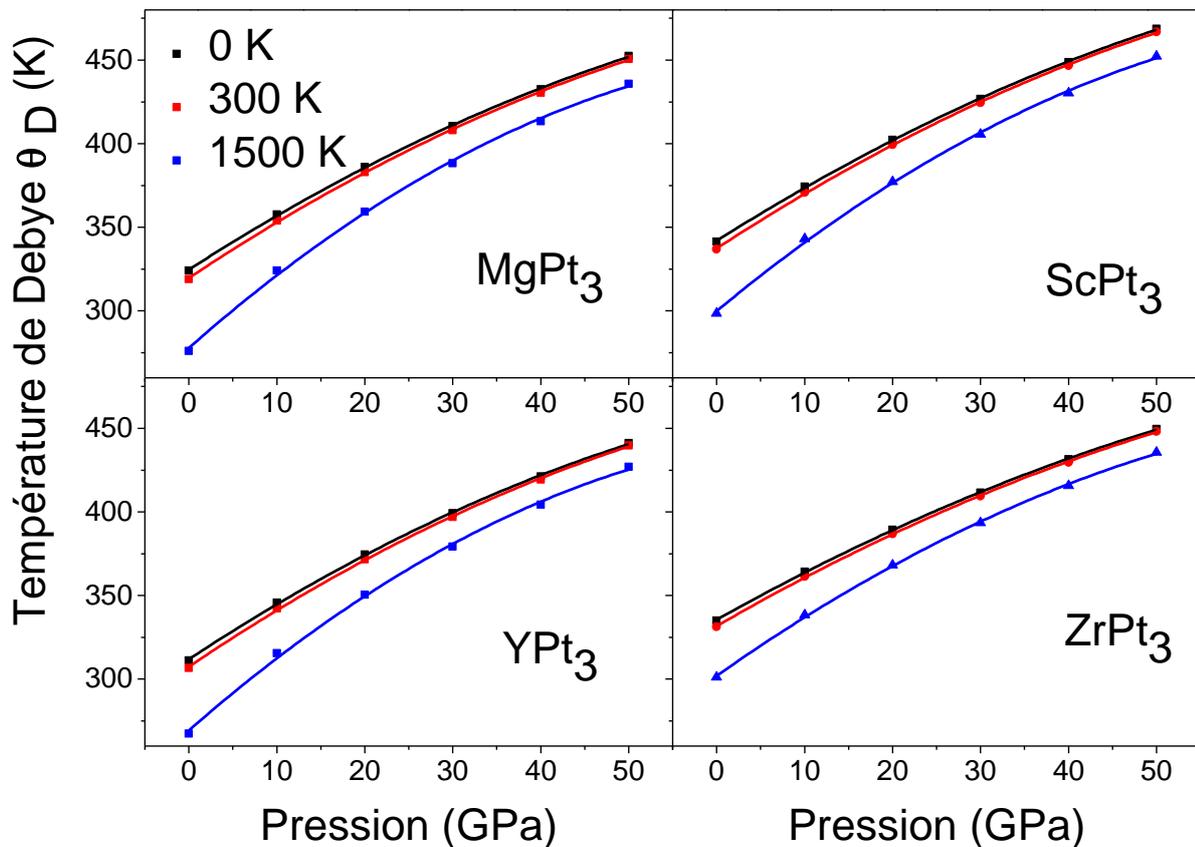


Figure III.22: Température de Debye à diverses températures en fonction de la pression pour APt_3 avec $A = Mg, Sc, Y$ et Zr .

Le coefficient d'expansion volumique α_v sous l'effet de la température est présenté dans les figures.III.23-24 à des pressions différentes (10, 30, 50 GPa) pour les composés APt_3 . Ces figures affichent un comportement identique pour le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température.

Pour des températures inférieures à 500 K, l'expansion est très rapide pour toutes les valeurs de pression (10, 30 et 50 GPa) et pour T supérieure à 500 K l'expansion devient très faible et atteint une valeur de saturation. Ce point de saturation dépend fortement de la pression extérieure. $MgPt_3$ ($ZrPt_3$) possède le facteur d'expansion de volume le plus élevé (le plus bas), voir tableau III.7.

A 10 GPa et pour 1500 K le point de saturation est autour de $3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$. Il se réduit de 50% ($1.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$) à une pression de 50 GPa.

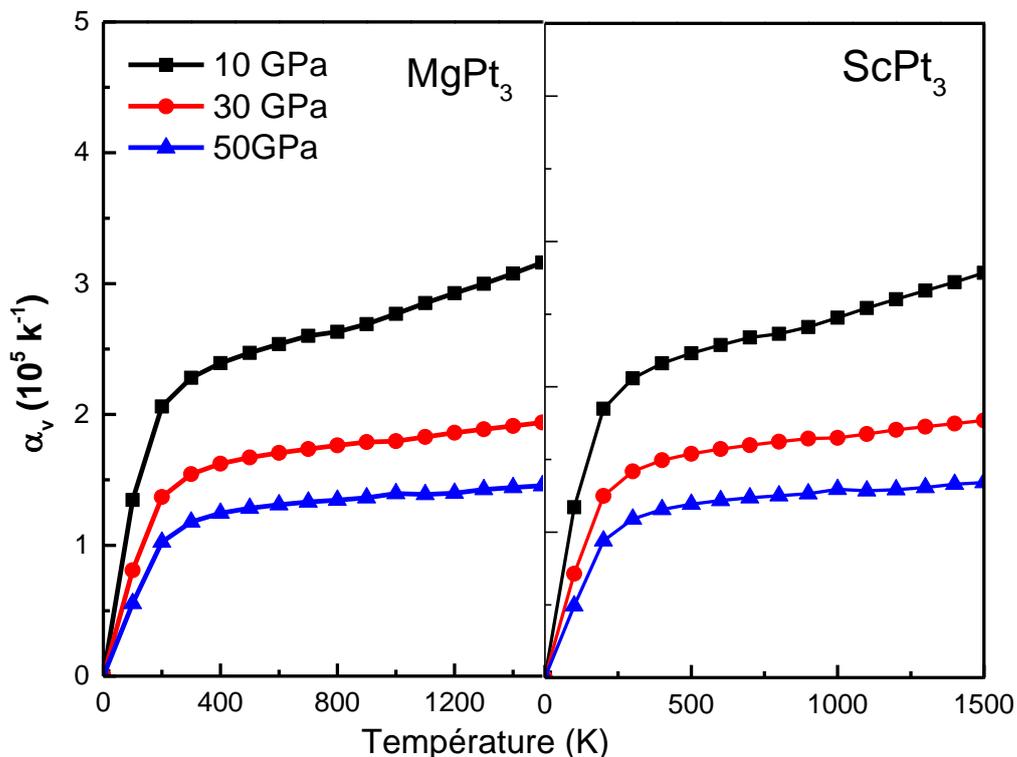


Figure III.23: Variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température à différentes pressions ; 10, 30 et 50 GPa pour MgPt_3 et ScPt_3 .

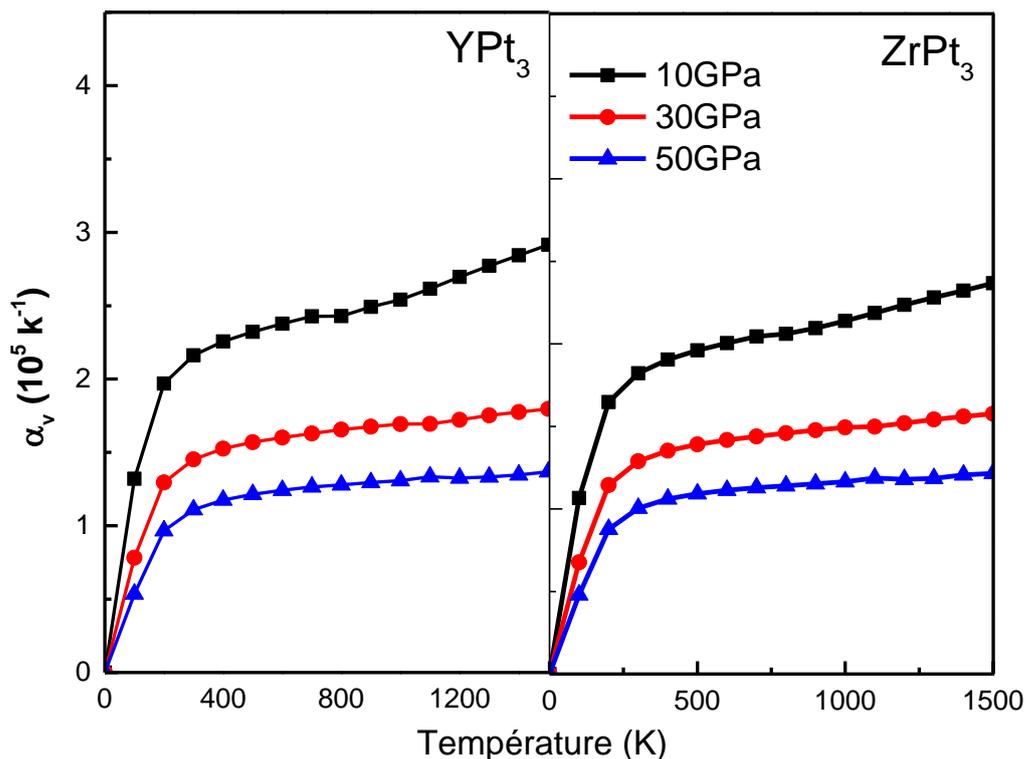


Figure III.24: Variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température à différentes pressions ; 10, 30 et 50 GPa pour YPt_3 et ZrPt_3 .

Le paramètre thermique de Gruneisen γ_{th} exprime l'effet de la température sur les propriétés vibratoires du cristal. A une pression nulle et pour une température inférieure à 300K, le paramètre thermique de Gruneisen γ_{th} est d'environ 2,5 et augmente d'environ 16, 12, 16 et 8% à 1500K pour MgPt₃, ScPt₃, YPt₃ et ZrPt₃ respectivement. Cependant, il diminue d'environ 25% à la pression de 50 GPa pour tous les composés qui sont à l'étude.

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à des pressions données (0, 20 et 40 GPa) est présentée sur les figures III.25a-28a respectivement pour MgPt₃, ScPt₃, YPt₃ et ZrPt₃. Il apparaît que C_v affiche le même comportement sous pression et température pour tous les composés. A basse température, la capacité thermique augmente suivant la fonction :

$$C_{V=} C_{P=} \alpha T + \beta T^3 \quad (\text{III-22})$$

La capacité calorifique à volume constant C_v montrée en figure, révèle deux comportements différents dans la gamme considérée :

-Pour une température inférieure ou égale à 500 K, C_v augmente rapidement avec la température T.

-A haute température, elle augmente lentement, et converge vers la limite de Dulong-Petit : $C_v = 3 nR$ [23] et devient constante avec 97.05 (J/mol.K). En plus elle est indépendante de la pression extérieure appliquée.

Pour la capacité thermique à pression constante C_p , les figures.III.25b-28b montrent une croissance très rapide (en T^3) pour les basses températures. Dans des conditions normales (0 GPa et 300 K), la capacité thermique à pression constante C_p est d'environ 97,5 (J/mol.K) pour tous les composés. À température élevée, C_p augmente à 121.7, 117.2, 120.2 et 112.8 (J/mol.K) pour MgPt₃, ScPt₃, YPt₃ et ZrPt₃ respectivement. Ces valeurs diminuent par 14, 12, 13 et 9% à haute pression.

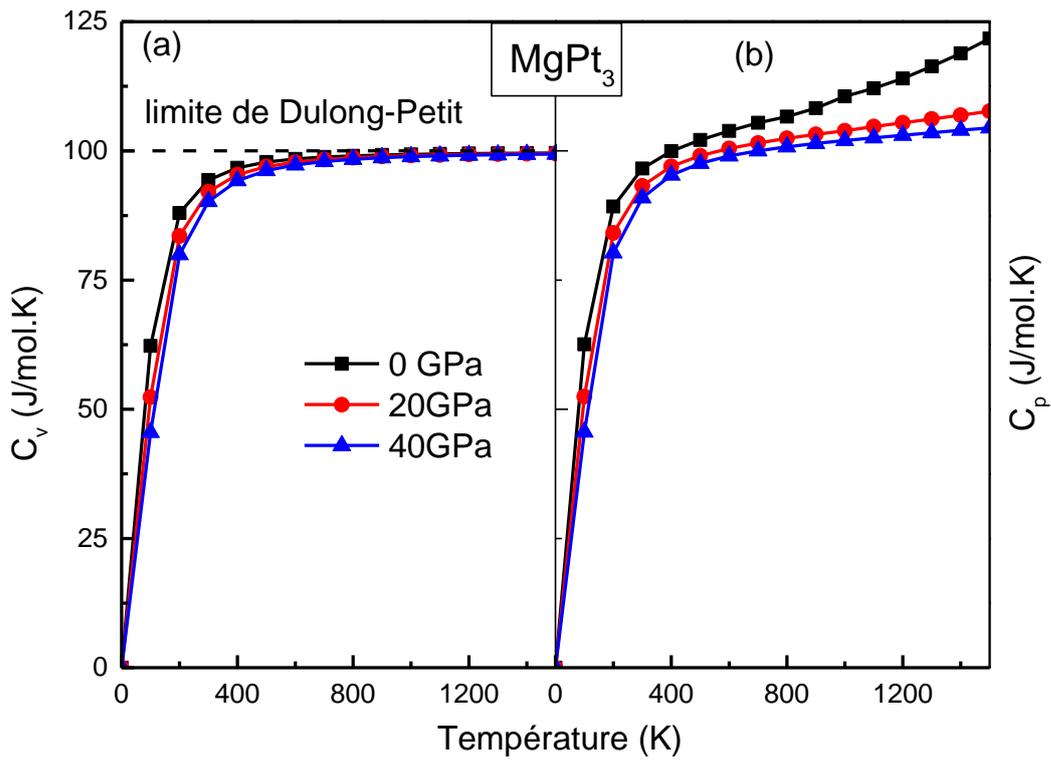


Figure III.25: Capacités calorifiques C_v et C_p à différentes pressions en fonction de la température pour MgPt₃.

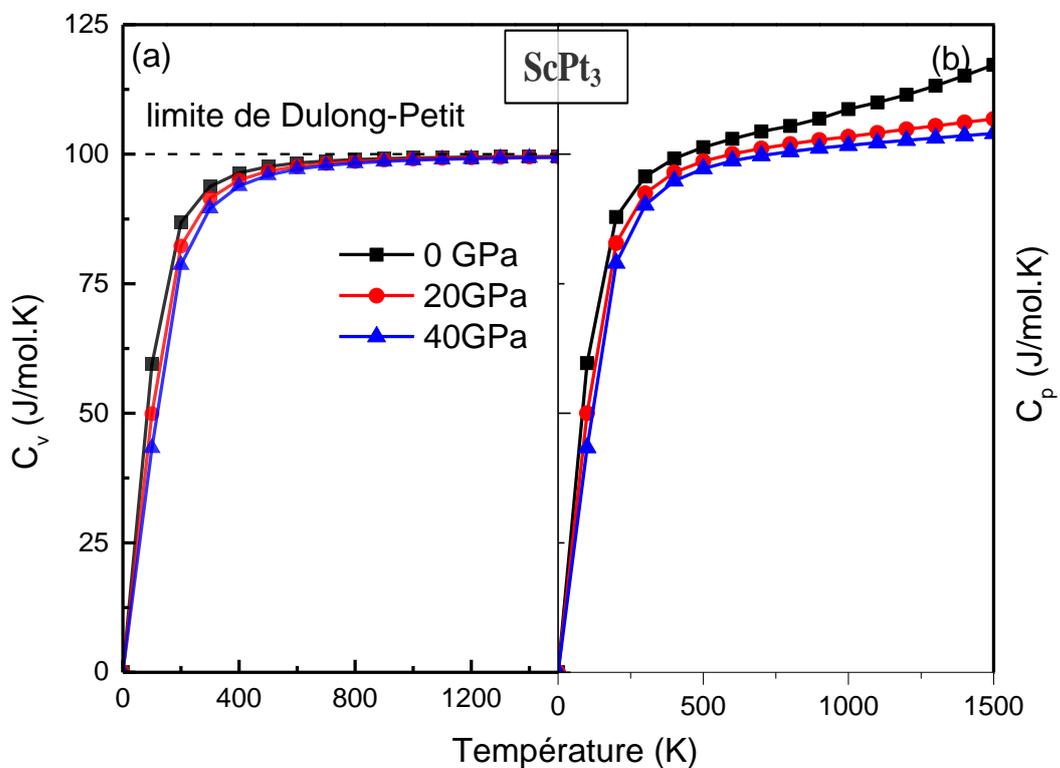


Figure III.26: Capacités calorifiques C_v et C_p à différentes pressions en fonction de la température pour ScPt₃.

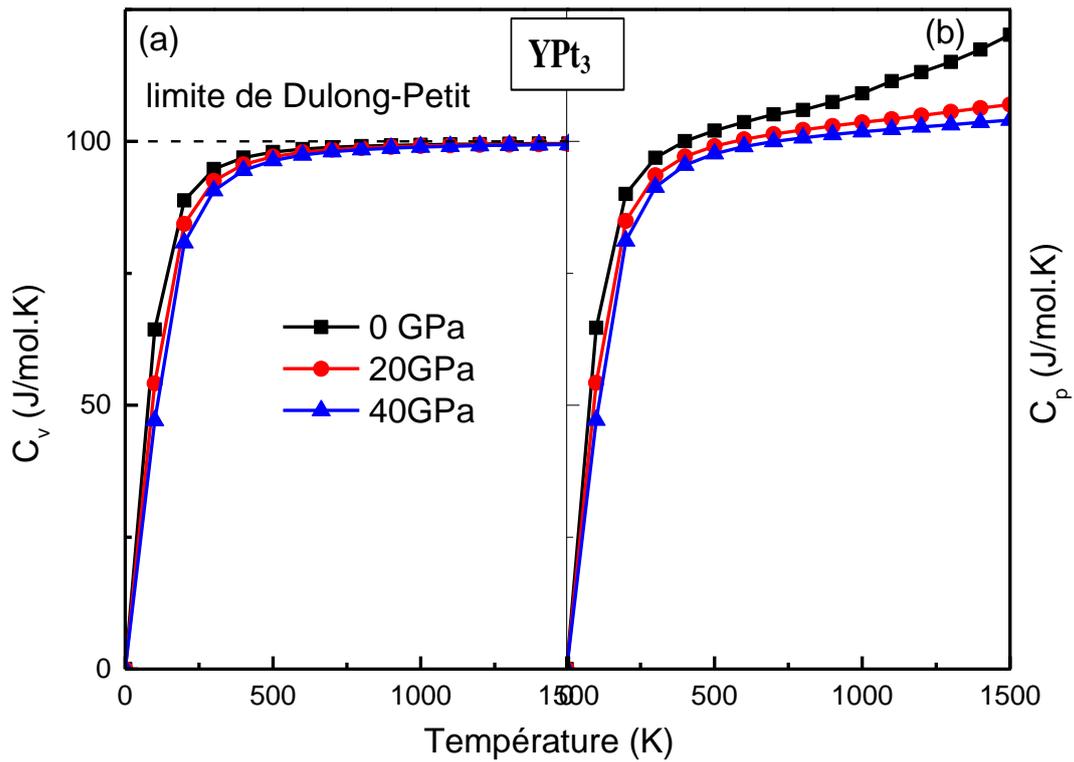


Figure III.27: Capacités calorifiques C_v et C_p à différentes pressions en fonction de la température pour YPt_3 .

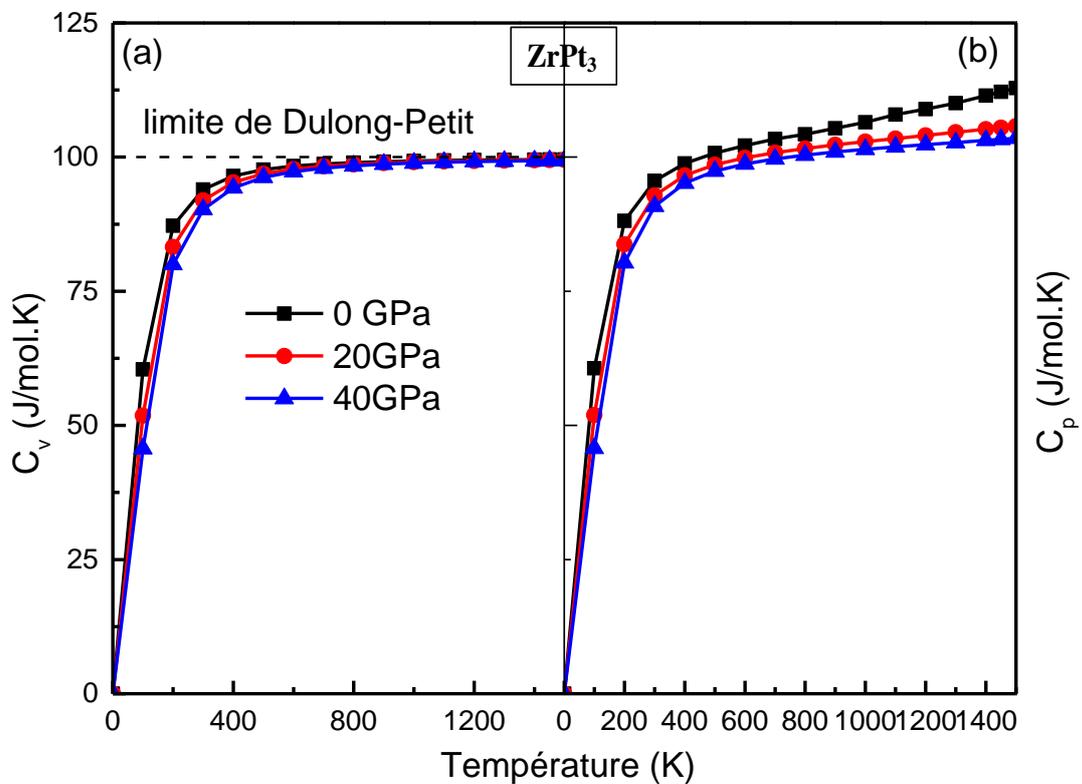


Figure III.28: Capacités calorifiques C_v et C_p à différentes pressions en fonction de la température pour $ZrPt_3$.

7-Propriétés électroniques

Afin d'obtenir plus d'informations sur les propriétés électroniques et la rigidité de la liaison à partir des caractéristiques électroniques [12,29], nous avons calculé la structure de bande électronique selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin, la densité des états et la distribution de la densité de charge.

On peut estimer qu'il n'y a pas d'écart à l'échelle de Fermi E_F , au voisinage de E_F , il existe un chevauchement important entre la bande de valence et la bande de conduction [35,36]. Comme résultats, ces composés peuvent être considérés comme des matériaux conducteurs électriques.

D'après les figures III.29 -30, la structure de la bande de valence de $MgPt_3$ est dérivée à partir des électrons de l'état de Pt-d et de quelques états de Mg-p, Pt-(s, p). Pour les autres composés APt_3 avec $A = Sc, Y$ et Zr , la bande de valence est tirée essentiellement des électrons Pt-d et A-d et une petite quantité d'électrons s et p des atomes Pt et A. A l'échelle de Fermi, les électrons Pt-d sont majoritaires à l'exception de $ZrPt_3$ où la contribution des électrons Zr-d est supérieure par rapport aux électrons Pt-d. La bande de conduction de $MgPt_3$ est construite à partir des états Mg- (s, p) et Pt- (s, p). Cependant, pour les composés APt_3 avec $A = Sc, Y$ et Zr , les états A-d constituent la partie trou de la bande de conduction, avec une faible contribution des états Pt-d.

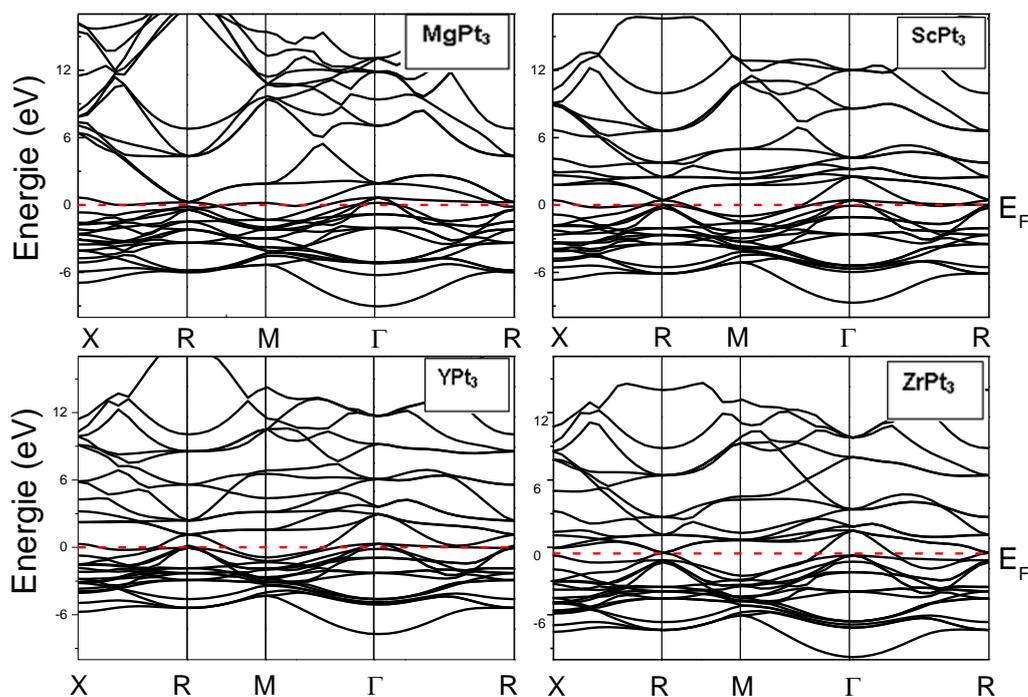


Figure III.29: La structure de bande pour APt_3 avec $A = Mg, Sc, Y$ et Zr .

Pour déterminer l'origine des différentes parties qui se présentent dans le spectre de structure de bandes électroniques de APt_3 , nous avons calculé les densités d'états électroniques totales (TDOS : Total Density Of State) ainsi que les densités d'états partiels (PDOS : Partiel Density Of State) que nous avons présentées sur figures III.30-32. Notre calcul donne une densité d'états au niveau de *Fermi* non nulle, $N_{EF} = 3.99, 3.09, 3.22, 0.9$ (Etats/maille. eV) pour les composés $MgPt_3, ScPt_3, YPt_3$ et $ZrPt_3$ respectivement. Les contributions des atomes ($A=Mg, Sc, Y$ et Zr) au niveau de Fermi de la densité totale sont de l'ordre de 1.67 %, 9.06 %, 14.28 % et 44.9 % pour $MgPt_3, ScPt_3, YPt_3$ et $ZrPt_3$ respectivement (voir tableau III.9). De plus l'emplacement du niveau de Fermi proche du minimum de la densité d'état totale conduit à une bonne stabilité de ces composés [30,31,32]. Il y a une région importante étendue de -8.5 eV jusqu'au niveau de Fermi, constituée des électrons *d* de l'atome Pt dans $MgPt_3, ScPt_3$ et YPt_3 avec une faible contribution d'électrons de *s, p* dans le composé $ZrPt_3$.

L'analyse des densités d'états partielles nous permet de discuter les liaisons présentes dans un composé [35]. Différents états d'hybridation sont observés sur les figures III.31-32, faible hybridation entre les atomes Mg-s et Pt-d. Hybridation forte entre les atomes A-d ($A = Sc, Y$ et Zr) et Pt-d.

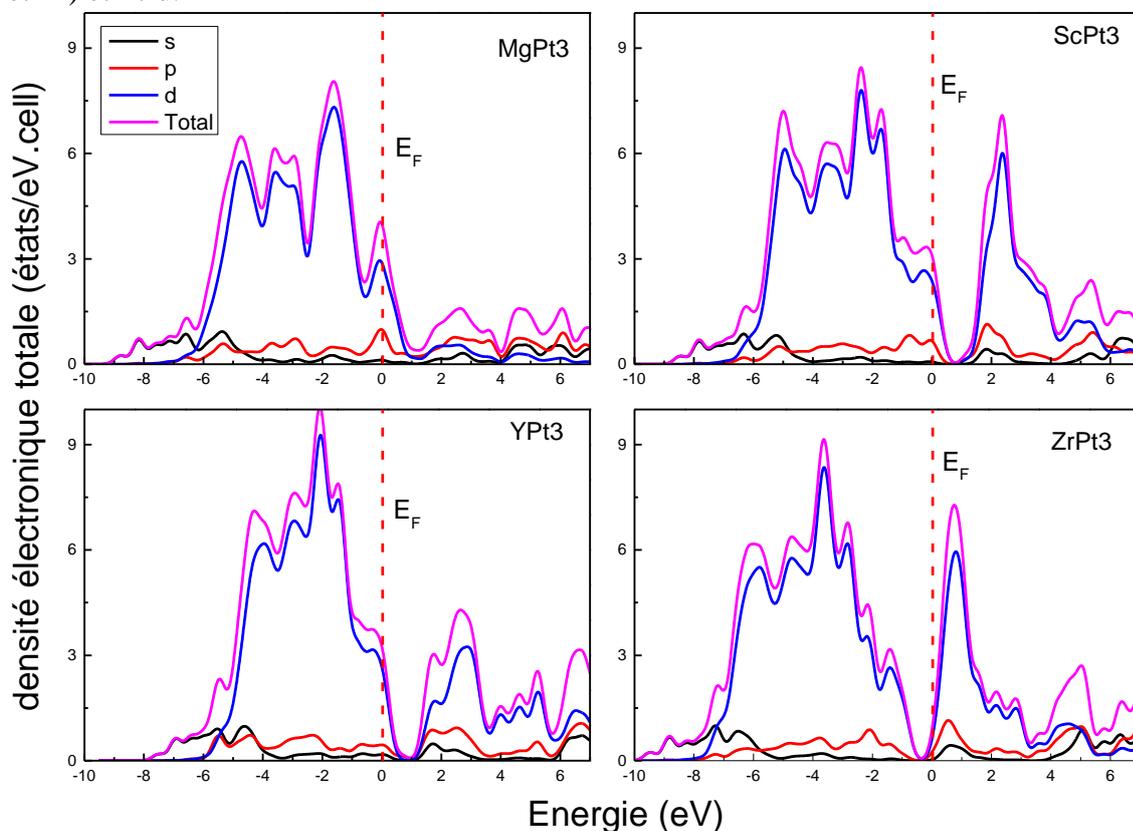


Figure III.30: Les densités d'états totales (TDOS) pour APt_3 avec $A = Mg, Sc, Y$ et Zr .

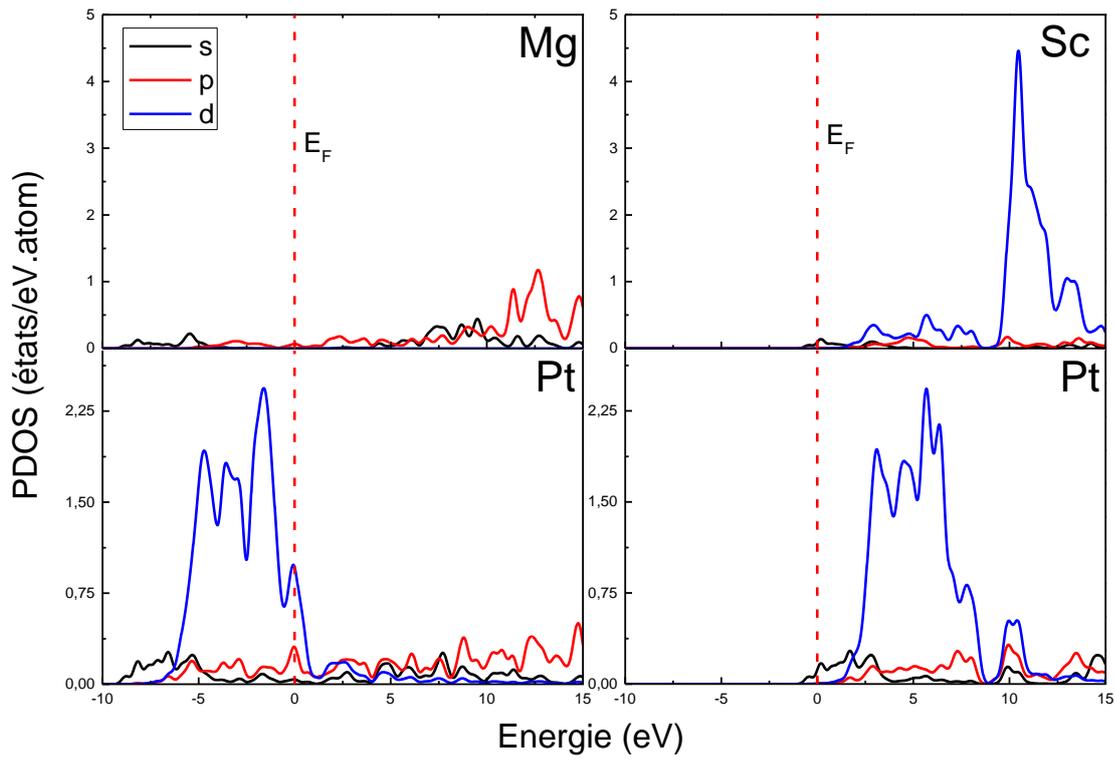


Figure III.31: Les densités d'états partielles (PDOS) pour $MgPt_3$ et $ScPt_3$.

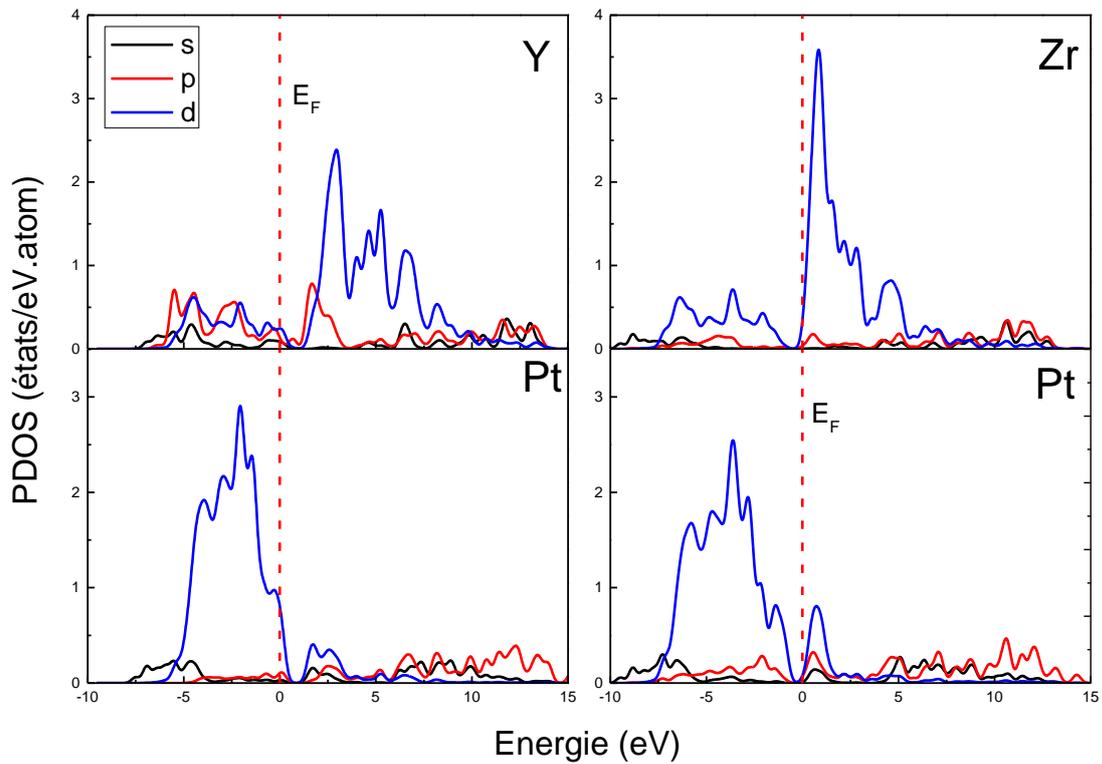


Figure III.32: Les densités d'états partielles (PDOS) pour YPt_3 et $ZrPt_3$

Tableau III.8 : La longueur de la liaison et la population de chevauchement pour les voisins les plus proches dans APt_3 avec $A = Mg, Sc, Y$ et Zr .

<i>Compounds</i>	<i>Bonds</i>	<i>Bond length (Å)</i>	<i>Population (e)</i>	<i>Charge (e)</i>
MgPt₃	Pt—Pt	2.75616	0.94	Mg: 2.05 Pt: -0.68
	Pt—Mg	2.75616	-1.58	
ScPt₃	Pt—Pt	2.78284	0.9	Sc: 1.23 Pt: -0.41
	Pt—Sc	2.78284	-0.14	
YPt₃	Pt—Pt	2.85748	1.13	Y : 1.55 Pt : -0.52
	Pt—Y	2.85748	-0.63	
ZrPt₃	Pt—Pt	2.81434	0.76	Zr : 1.11 Pt : -0.37
	Pt—Zr	2.81434	0.07	

Pour donner une bonne compréhension de la liaison dans ces composés, nous avons calculé la population de chevauchement pour les plus proches voisins dans le cristal, tableau III.8. Les valeurs positives expriment les états liants entre les atomes, tandis que les valeurs négatives sont liées aux états anti-liants [31, 32]. Les calculs actuels révèlent une population chevauchante positive entre les liaisons Pt-Pt, alors les liaisons actuelles sont en état liants. De plus, la valeur de chevauchement élevée indique un degré élevé de covalence dans la liaison [31,32], toutes les liaisons entre les atomes A- Pt ($A = Mg, Sc, Y$) sont en état anti-liant, ce qui revient à affaiblir la rigidité du cristal, à l'exception de $ZrPt_3$ où les liaisons Zr-Pt sont en états liants, selon les valeurs rapportées dans le tableau III.8. Pour YPt_3 les liaisons Pt-Pt sont les plus fortes.

Dans le tableau III.8, nous avons présenté la charge atomique calculée [31,32]. On peut voir l'atome Pt gagner des électrons des atomes A. Pour le composé $MgPt_3$, l'atome Mg transfère une charge égale 2.05 e où Pt reçoit une charge 0.68 e , et ainsi de suite pour tous les

composés. Ce transfert de charge peut s'expliquer par la différence d'électronégativité des éléments Mg, Sc, Y et Zr. (1.31 pour Mg, 1.36 pour Sc, 1.22 pour Y, 1.33 pour Zr, et 2.28 pour Pt). En conséquence, des liaisons ioniques apparaîtront entre les atomes Pt et A.

La longueur des liaisons observée est presque la même pour tous les composés avec une légère augmentation 3.5 % proportionnelle à l'augmentation des lignes du tableau périodiques pour les composés A = Mg, Sc, Y et Zr).

Tableau III.9 : Densités d'états totales (TDOS) et atomiques (PDOS) au niveau de Fermi $N(E_F)$ (en états/eV/maille) pour APt_3 (A=Mg, Sc, Y et Zr) à 0GPa.

	$N(A)$	$N(Pt)$	$N(totale)$
MgPt₃	0.06	1.29	3.99
ScPt₃	0.28	0.93	3.09
YPt₃	0.46	0.93	3.22
ZrPt₃	0.40	0.16	0.9

Pour obtenir une étude plus approfondie des propriétés des liaisons, nous avons calculé les densités de charge de valence dans les plans (002) et (110) telles que présentées dans les panneaux supérieur et inférieur de la figure III.33 respectivement. Les électrons sont partagés entre les atomes de Pt, on peut observer que les liaisons Pt-Pt sont très fortes et de nature covalente. Les liaisons A-Pt (A = Mg, Sc, Y et Zr) sont moins fortes et de nature ionique. Ces résultats sont en accord avec les différentes hybridations observés sur les figures III.31-32.

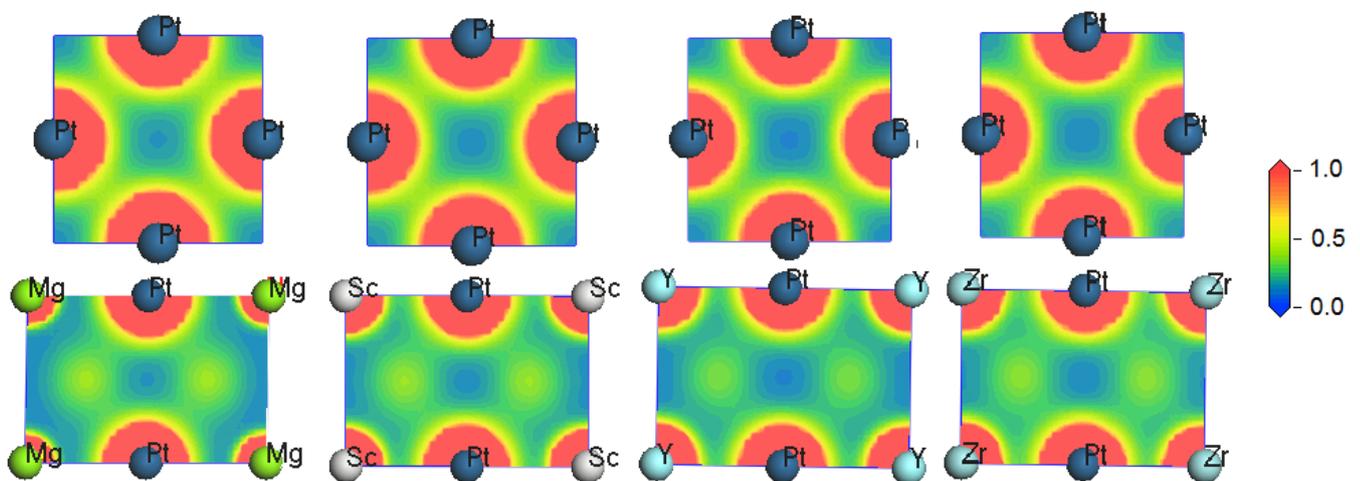


Figure III.33 : La densité de charge électronique pour APt_3 avec A = Mg, Sc, Y et Zr.

8-Conclusion

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, élastiques, thermique et électroniques des composés binaires APt_3 et également l'effet de l'introduction de l'atome interstitiel B sur les composés ternaires $ABPt_3$, où (A= Mg, Sc, Y et Zr). Les résultats obtenus sont résumés comme suit:

Dans les conditions normales de pression et de température ($T=273$ k, $P=1$ atm) les matériaux ternaires $ABPt_3$ ne sont pas stables, donc ils ne sont pas réalisables dans la nature.

Pour les composés binaires APt_3 :

- ✓ Les paramètres de réseau calculés sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques précédentes.
- ✓ Les constantes élastiques des monocristaux C_{ij} sont en accord satisfaisant avec les seules données théoriques disponibles pour $ScPt_3$.
- ✓ La stabilité des composés binaires dans les conditions normales est vérifiée.
- ✓ Parmi les composés APt_3 , $ZrPt_3$ possède les valeurs les plus élevées des modules de compression, de cisaillement et d'Young.
- ✓ Les valeurs obtenues de la pression de Cauchy et du coefficient de Poisson suggèrent le caractère métallique de ces composés.
- ✓ Les valeurs calculées du facteur de Pugh suggère une bonne malléabilité de ces composés.
- ✓ Pour des températures supérieures à 300K, le module de compression et la température de Debye diminuent lentement avec l'augmentation de la température.
- ✓ Selon cette étude, les constantes élastiques et leurs paramètres associés diminuent (augmentent) en augmentant le nombre atomique dans la même colonne (ligne) du tableau périodique.
- ✓ A haute température, $ZrPt_3$ maintient sa grande résistance aux variations de volume par rapport à la pression extérieure.

- ✓ L'expansion thermique du volume diminue dans la séquence MgPt₃, ScPt₃, YPt₃ et ZrPt₃.
- ✓ Le paramètre thermique de Gruneisen γ_{th} diminue d'environ 25% à haute pression pour tous les composés.
- ✓ Dans des conditions normales de pression et de température (0 GPa et 300 K), la capacité calorifique à volume constant C_v de MgPt₃, ScPt₃, YPt₃ et ZrPt₃ est d'environ 94 (J/mol.K) et atteint sa valeur limite à haute température. Cependant, à haute pression et haute température (50 GPa et 1500 K), la valeur de la capacité thermique à pression constante C_p est d'environ 103 (J / mol.K) pour tous les composés étudiés.
- ✓ L'analyse de la structure de bande confirme que ces composés sont des conducteurs électriques.
- ✓ A partir des hybridations observées sur les courbes des PDOS et la distribution des charges électriques, le mécanisme de liaison de ces composés est basé sur A-d et Pt-d.
- ✓ A partir de l'analyse de Mulliken de la population de chevauchement, de la densité de charge de valence et du transfert de charges, nous avons confirmé la coexistence de liaisons covalentes, ioniques et métalliques dans ces composés.

9- Références bibliographiques

- [1] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules*, Cambridge University Press, 2006.
- [2] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. A 140 (1965)1133-1138.
- [3] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. J. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys., 64 (1992) 1045-1097.
- [4] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [5] R. E. Schaack, M. Avdeev, W. L. Lee, G. Lawes, H. W. Zandbergen, J. D. Jorgensen, N. P. Ong, A. P. Ramirez, and R. J. Cava, *Formation of transition metal boride and carbide perovskites related to superconducting MgCNi₃*. J. Solid State Chem. 177 (2004) 1244-1251.
- [6] Efthimios Kaxiras, *Atomic and Electronic Structure of Solids*, Cambridge University Press, New York, NY, 2003.
- [7] N. Arıkan, A. İyigör, A. Candan, S. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, C. Uğur, *Structural, elastic, electronic and phonon properties of scandium-based compounds ScX₃ (X = Ir, Pd, Pt and Rh): An ab initio study*. Comput. Mater. Sci. 79 (2013) 703-709.
- [8] Nikita Acharya, Bushra Fatima, and Sankar P. Sanyal, *Structural and electronic properties of ScPt₃ and YPt₃ intermetallic compounds*, J. Metastable Nanocrystall. Mater. 28 (2016), pp. 12–15.
- [9] F. Birch, *Finite elastic strain of cubic crystals*, Phys. Rev. 71 (1974), pp. 809–824.
- [10] E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [11] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [12] J.J. Gilman, *Electronic Basis of the Strength of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [13] K.T. Jacob, K.P. Abraham, and S. Ramachandran, *Gibbs energies of formation of intermetallic phases in the systems Pt-Mg, Pt-Ca, and Pt-Ba and some applications*, Metall. Trans. B 21B (1990), pp. 521–527.
- [14] P. J. Meschter and W. L. Worrell, *An investigation of high temperature thermodynamic properties in Pt-Zr and Pt-Hf systems*, Metall. Trans. A 8 (1977), pp. 503–509.

- [15] J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, D. Wolf. *Crystal instabilities at finite strain*. Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 4182–4185.
- [16] V. I. Razumovski, E. I. Isaev, A. V. Ruban, P. A. Korzhavyi, *Ab initio calculations of elastic properties of Pt–Sc alloys*. Intermetallics 16 (2008) 982-986.
- [17] V. Milman, and, M. C. Warren, *Elastic properties of TiB₂ and MgB₂*, J. Phys.: Condens. Matter, 13, (2001) 5585-5595.
- [18] M. L. Cohen, *Calculation of bulk moduli of diamond and zinblendes solids* . Phys. Rev. B 32 (1985) 7988-7991.
- [19] A. Benamer, A. Roumili, Y. Medkour, D. Maouche 3ème conference Internationale des énergies renouvelables CIER-2015 Proceedings of Engineering and Technology – PET.
- [20] V. V. Bannikov, I. R. Shein, A. L. Ivanovskii, *Elastic properties of antiperovskite-type Ni-rich nitrides MNi₃ (M=Zn, Cd, Mg, Al, Ga, In, Sn, Sb, Pd, Cu, Ag and Pt) as predicted from first-principles calculations*. Physica B 405 (2010) 4615-4619.
- [21] J. Haines, J. M. Léger, and G. Bocquillon, *synthesis and design of superhard materials*. Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1–23.
- [22] S.F. Pugh, *Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. Philos. Mag. 45 (1954) 823-843.
- [23] J. P. Poirier, *Introduction to the physics of the earth's interior*, Cambridge University Press, Second edition 2000.
- [24] I. Johnston, G. Keeler, R. Rollins, S. Spicklemire, Solid State Physics Simulations, The Consortium for Upper-Level Physics Software, Jhon Wiley, New York, 1996.
- [25] P. Ravindran, L. Fast., P. A. Korzhavyi., B. Johansson., J. Wills, O. Eriksson. (1998) J. Appl. Phys. 84.4891.
- [26] Ming-Bang Lv, Y. Cheng , Yuan-Yuan Qi , Guang-Fu Ji , Chang-Ge Piao, (2012) Physica B 407, 778.
- [27] M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*, Comp. Phys. Commun. 158 (2004), pp. 57–72.
- [28] Yun-Dong Guo, Ze-Jin Yang, Qing-He Gao, Zi-Jiang Liu and Wei Dai, *The phase transition, and elastic and thermodynamic properties of CaS derived from first-principles calculations*, J. Phys. Condens. Matter 20 (2008) 115203 (7pp).
- [29] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, and J.M. Schneider, *Ab initio of M₂AlN (M = Ti, V, Cr)*, J.Phys. Condens. Matter 17 (2005), p. L15–L19.

- [30] G. Hug, *Electronic structures of and composition gaps among the ternary carbides Ti₂MC*, Phys. Rev. B 74(2006) 184113.
- [31] M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, and M.C. Payne, *Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials*, Phys. Rev. B 54 (1996), pp. 16317–16320.
- [32] M.D. Segall, *Population analysis in plane wave electronic structure calculations*, Mol. Phys. 89 (1996), pp. 571–575.
- [33] S.K. Dhar, S.K. Malik, and R. Vijayaraghavan, Bor on addition to RPd₃ compounds (R = rare earth), Mater. Res. Bull. 16 (1981), pp. 1557 – 1560.
- [34] B.B. Karki, L. Stixrude, S.J.Clark, M.C.Warren, G.J. Ackland, J. Crain, Am. Mineral,82 (1997) 51.
- [35] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin (1967) Solid State Physics, Saunders College Publishing, Philadelphia.
- [36] R. E. Hummel (2000), ‘*Electronic properties of materials*’ Springer- Verlag New York, Inc. New York.
- [37] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, and R. Franco, *Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: Applications to MgF₂ and Al₂O₃*, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996), pp. 245–255.

الملخص :

قمنا في هذه الأطروحة بدراسة الخصائص البنيوية، المرورية، الحرارية و الالكترونية باستعمال طريقة حساب المبادئ الأولية للمركبات الثنائية ذات الهيكل البنيوي المكعب من الشكل APt_3 (Antiperovskite) حيث $(A=Mg)$ من المعادن القلوية و $(A= Sc, Y \text{ et } Zr)$ من المعادن الانتقالية. من أجل هذا قمنا بإجراء حسابات المبادئ الأولية بطريقة الموجة المستوية و الكمون الكاذب (PW-PP) و المدمجة في برنامج CASTEP الذي يعتمد على مبدأ نظرية دالة تابع الكثافة (DFT) في إيجاد حلول معادلة شرودينغر وباستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) لوصف الترابط بين الالكترونات. قمنا بحساب ثابت الشبكة ، معاملات المرونة (C_{ij}) و تأثير الضغط الهيدروستاتيكي (حتى 50 GPa). كما تم عرض نموذج ديبي Debye باحتساب درجة حرارة ديبي θ_D . تطرقنا كذلك الى الخصائص الإلكترونية: مستويات الطاقة ، و كثافة الحالات (DOS) وكذا التوزيع الإلكتروني.

نتائج الخواص الفيزيائية المتحصل عليها موافقة تقريبا للنتائج التجريبية و النظرية المتاحة لدينا ، و من أهم هذه النتائج التي تشير الى أن هذه المواد تمتلك صفة المعادن. كما أنها تتمتع باستقرار جيد في درجات حرارة مرتفعة. كما تطرقنا أثناء بحثنا كذلك الى دراسة المركبات $ABPt_3$ وذلك بإضافة عنصر البور B الذي يعتبر من العناصر الغير معدنية. وقد تبين بعد دراسة الخواص المرورية أن هذه المركبات غير مستقرة ميكانيكيا.

Résumé :

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques, thermiques et électroniques, des composés intermétalliques binaires de la forme APt_3 qui se cristallisent dans la structure cubique où $(A = Mg)$ un métal alcalin et $(A = Sc, Y \text{ et } Zr)$ des métaux de transition. Nous avons utilisé la méthode de calcul des ondes planes et du pseudo-potentiel (PP-PW) implémentée dans le code CASTEP qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PW91). Nous avons calculé les paramètres structuraux, les coefficients élastiques (C_{ij}) , les modules d'élasticité et nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique (jusqu'à 50 GPa). Le modèle de Debye a été présenté en calculant la température de Debye θ_D . Nous avons également abordé les propriétés électroniques: la structure de bande, la densité d'état (DOS) ainsi que la distribution électronique.

Les résultats des propriétés physiques obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles. L'un des résultats les plus importants étant que ces matériaux présentent un caractère métallique. Ils ont également une bonne stabilité à haute température.

Au cours de notre travail de recherche, nous avons étudié les composés $ABPt_3$ en insérant l'élément de l'atome Bore B, qui est considéré comme un élément non métallique. Après l'étude des propriétés élastiques, il s'est avéré qu'ils sont mécaniquement instables.

Summary:

In this thesis work, we have studied the structural, elastic, thermal and electronic properties of binary intermetallic compounds of the APt_3 form that crystallize in the cubic structure where $(A = Mg)$ an alkali metal and $(A = Sc, Y \text{ and } Zr)$ transition metals. We used the plane-wave and pseudo-potential (PP-PW) calculation method implemented in the CASTEP code, which is based on density functional theory (DFT) by treating the energy of exchange and correlation by the generalized gradient approximation (GGA-PW91). We calculated the structural parameters, the elastic coefficients (C_{ij}) , the modulus of elasticity and we studied the effect of the hydrostatic pressure (up to 50 GPa). The Debye model was presented by calculating the Debye temperature θ_D . We also discussed the electronic properties: the band structure, the density of state (DOS) as well as the electronic distribution.

The results of the physical properties obtained are in agreement with the experimental and theoretical results available. One of the most important results is that these materials have a metallic character. They also have good high temperature stability.

During our research work, we studied the $ABPt_3$ compounds by inserting the element of the Bore B atom, which is considered a non-metallic element. After the study of the elastic properties, it has been found that these compounds are mechanically unstable.