

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ferhat Abbas Sétif 1



THESE

Présentée à la faculté des Sciences
Département de Physique
Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Physique du solide

Présentée par:

ZEGRAR FARIDA

THÈME

Etude par la théorie de la fonctionnelle de la densité des propriétés physiques des composés intermétalliques dans le système Ni-Ga

Soutenue publiquement le 12 /12 /2020 Devant le jury formé de :

Président	Roumili Abdelkarim	Prof. Université de Sétif 1
Rapporteur	Boucetta Saïd	Prof. Université de Sétif 1
Examineur	Ayache rachid	Prof. Université de Batna 2
Examineur	Kahoul Abdelhalim	Prof. Université de B.B.A
Invité	Chihi Tayeb	MCA. Université de Sétif 1

Remerciements

*Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui m'a offert la puissance, la volonté et la santé pour mener ce travail.*

Je tiens à remercier vivement mon encadreur M. Saïd BOUCETTA professeur à l'université de Ferhat Abbas à Sétif 1, et lui énoncer ma gratitude, pour son soutien, pour sa patience durant toutes les années de préparation de la thèse, son aide utile, ses indications réalistes et sa vision précise qui m'ont beaucoup aidé à réaliser cette thèse.

J'adresse également mes sincères remerciements à Messieurs Fares ZERARGA, Mounir REFFAS et Amer SAOUDI qui m'ont beaucoup aidé et soutenu.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Abdelmadjid BOUHEMADOU, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif

Je tiens à remercier les membres du jury, Monsieur. Roumili Abdelkarim Monsieur. Chihi Tayeb, professeurs à université de Sétif 1, Monsieur. Kahoul Abdelhalim, professeur à université de B.B.A et Monsieur. Ayache Rachid, professeur à université de Batna 2 qui ont accepté de juger et examiner ce travail.

Je tiens aussi à remercier mes collègues : Nadhira BIOUD, Mebarek BOUKELKOUL, Khelifa HADDADI.

Enfin, mes grands remerciements, à mon père RABAH et ma mère, à mon mari et mes enfants, à mes frères et sœurs, pour leur encouragement et leur soutien.

Dédicace

Je dédie ce travail.

A mon père

A ma mère

A mon mari et à mes fils

A mes frères et à mes sœurs

Résumé

Nous avons effectué une étude *ab initio* en utilisant la méthode du pseudo potentiel et onde plane (PP-PW) basée sur la DFT afin de déterminer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés intermétalliques NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄. L'énergie d'échanges et de corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé GGA et l'approximation de la densité local LDA. Nous avons calculé le paramètre de maille, le module de compression et sa dérivée, les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.

Les constants élastiques ont été calculées. Les propriétés mécaniques sont déterminé à l'aide des paramètres mécaniques (le module de Young E , le module de cisaillement G , le module de compression B , le facteur d'anisotropie A et le coefficient de poisson ν). L'étude des propriétés élastiques a été complétée par le calcul des vitesses d'ondes acoustiques isotropes et la température de Debye. Nos calculs de la structure de bandes électroniques montre la nature métallique de ces composés. Les propriétés thermodynamiques sont calculées à l'aide de programme de Gibbs. On a traité l'effet de la températures à différent pression sur les paramètres thermiques telle que le paramètre de maille a , le module de compression B , la capacité calorifique C_p et C_v , le coefficient de dilatation α et la températures de Debye θ_D .

Abstract

We have performed a theoretical study using the plane-wave pseudopotential approach (PP-PW) based on the density functional theory (DFT) to determine the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of NiGa, Ni₃Ga, and Ni₃Ga₄ compounds. The exchange and correlation potential is treated by the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA). We have calculated the lattice parameter, the bulk modulus and its derivative. Our results are in good agreement with published data. Single crystal elastic stiffness's (C_{ij}) were calculated. The mechanical properties are determined by elastic modulus (Young's modulus E , shear modulus G , the bulk modulus B , anisotropy factor and Poisson's ratio ν), the elastic properties have been completed by calculating the isotropic acoustic waves velocities and Debye temperature. The electronic band structure calculations suggest that these compounds are metallic nature. The thermodynamic properties are calculated using the Gibbs program. We have studied the effect of temperature at various pressure values on the thermic properties such as the lattice constant. The bulk modulus, heat capacities C_p and C_v , coefficient of thermal expansion α and Debye temperature θ_D .

ملخص

قمنا بدراسة الخواص البنيوية، المرنة، الالكترونية، الديناميكية والحرارية للمركبات Ni_3Ga ، Ni_3Ga_4 و Ni_3Ga باستخدام طريقة الكمون الوهمي مع الموجة المستوية (PP-PW) في إطار نظرية تابعة الطاقة (DFT) مع تقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب الكثافة المحلية (LDA) لقد قمنا بحساب ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقه وكانت النتائج جد متطابقة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة لدينا. تم أيضا حساب ثوابت المرونة (C_{ij}) و المعاملات الميكانيكية (معامل يونغ E ، معامل الانضغاط B ، معامل الإجهاد G ، معامل زينر A ومعامل بواسون ν)، و باستخدام ثوابت المرونة تم حساب درجة حرارة ديبياي θ_D . نتائج حساب البنية الالكترونية وكثافة الحالات بينت الطبيعة المعدنية لهذه المركبات الخواص الديناميكية والحرارية، تمت دراستها باستخدام برنامج قييز Gibbs. كما تمت دراسة تأثير تغير درجة الحرارة على المعاملات الحرارية مثل ثابت الشبكة α ، معامل الانضغاط B ، السعة الحرارية C_p و C_v ، معامل التمدد الحراري α ودرجة حرارة ديبياي θ_D

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

1.1 Introduction 2

Première Partie: Cadre Théorique

Chapitre 1: Matériaux

1.1 Introduction.....9
1.2 Le nickel.....9
 1.2.1 Propriétés atomiques.....9
 1.2.2 Structure cristalline.....10
 1.2.3 Propriétés physiques.....10
 1.2.4 Alliage à base de nickel.....10
 1.2.5 L'usage de nickel.....10
1.3 Le gallium.....11
 1.3.1 Propriétés atomiques.....11
 1.3.2 Structure cristalline.....12
 1.3.3 Propriétés physiques.....12
 1.3.4 Alliage à base de gallium.....12
 1.3.5 L'usage de gallium.....12
1.4 Les intermétalliques.....13
 1.4.1 Généralités.....13
 1.4.2 Propriétés physiques et applications des intermétalliques.....14
1.5 Le système Ni-Ga.....14
 1.5.1. Caractéristiques et applications du système Ni-Ga.....14
 1.5.2 Etude thermodynamique de système Ni-Ga.....15
 1.5.2.1 Revue de littératures.....15
 1.5.2.2 Diagramme de phase.....17
 1.5.3 Structure électroniques.....21
Références bibliographiques.....22

Chapitre 2: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1 Introduction.....28
2.2 L'équation de Schrödinger.....28
 2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....30
 2.2.2 Approximation Hartree-Fock.....31

2.3 Théorie de la fonctionnelle de La densité(DFT).....	33
2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	34
2.3.2 Les équations de Kohn-Sham.....	35
2.3.3 L'approximation de la densité local (LDA).....	37
2.3.4 L'approximation des gradients généralisée(GGA).....	39
2.3.5 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	39
Références bibliographiques.....	41

Chapitre 3: Onde plane et pseudopotentiel

3.1 Introduction.....	43
3.2 Pseudopotentiel.....	43
3.2.1 Pseudopotentiel à norme conservée.....	45
3.2.2 Pseudopotentiel ultrasof.....	47
3.3 Théorème de Block.....	49
3.4 Développement sur une base d'ondes planes.....	50
3.5 Échantillonnage de la zone de Brillouin.....	52
3.6 Energie de coupure.....	52
Références bibliographiques.....	55

Deuxième Partie: Résultats et Discussion

Chapitre 4: Propriétés structurales et électroniques

4.1 Propriétés structurales.....	57
4.1.1 Introduction.....	57
4.1.2 Méthode du calcul.....	57
4.1.3 Paramètres du calcul.....	57
4.1.4 Résultats du calcul.....	59
4.2 Propriétés électroniques.....	64
4.2.1 Introduction.....	64
4.2.2 Structure des bandes.....	64
4.2.3 Densité d'états.....	66
✓ La densité d'états de composé NiGa.....	67
✓ La densité d'états de composé Ni ₃ Ga.....	68
✓ La densité d'états de composé Ni ₃ Ga ₄	69

Chapitre 5: Propriétés élastiques

5.1 Propriétés élastiques.....	71
5.1.1 Élasticité.....	71
5.1.2 Résultats du calcul.....	73
5.1.3 Effet de la pression sur les C_{ij}	75
5.2 Propriétés mécaniques.....	77
5.2.1 Caractéristiques mécaniques du matériau.....	77
5.2.2 Modules d'élasticités.....	78
5.2.2.1 Module de Young.....	78
5.2.2.2 Module de cisaillement.....	79
5.2.2.3 Module de compressibilité.....	79
5.2.3 Facteur d'anisotropie.....	80
5.2.4 Coefficient de Poisson.....	81

Chapitre 6: Propriétés thermodynamiques

6. Propriétés thermodynamiques.....	85
6.1. Introduction.....	85
6.2 Model de Debye.....	86
6.3 Température de Debye.....	86
6.4 Modèle quasi harmonique de Debye.....	88
6.4.1 L'obtention des paramètres.....	90
6.4.2 Implémentation de modèle.....	92
6.5 Effet de la température et la pression sur les paramètres thermodynamiques.....	92
6.5.1 L'effet de la température et de la pression sur le paramètre de réseau.....	92
6.5.2 Effet de la température sur le module de compressibilité.....	95
6.5.3 Effet de la pression et de la température sur le coefficient de dilatation.....	97
6.5.4 Effet de la pression et de la température sur la capacité calorifique.....	99
6.5.5 Effet de la pression et de la température sur Température de Debye θ_D	104
Références bibliographiques.....	106
Conclusion générale.....	109

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Diagramme de phase de système Ni-Ga d'après les references [57,58,59]	20
Figure 1.2: Diagramme de phase de système Ni-Ga d'après la reference [6]	20
Figure 2.1: Schéma de cycle auto-chèrent pour la résolution des équations de Kohn-Sham	40
Figure 3.1: Le potentiel et la fonction d'onde totale (all electrons) en contenu et le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde en pointillé, le rayon de cut-off r_c	44
Figure 4.1 : Structure cristalline NiGa	59
Figure 4.2 : Structure cristalline de Ni ₃ Ga	59
Figure 4.3 : Structure cristalline de Ni ₃ Ga ₄	59
Figure 4.4 : Variation relative du volume en fonction de la pression de composé NiGa	60
Figure 4.5: Variation relative du volume en fonction de la pression de composé Ni ₃ Ga	60
Figure 4.6 : variation relative du volume en fonction de la pression de composé Ni ₃ Ga ₄	61
Figure 4.7 : Structure de bande de Ni ₃ Ga ₄	65
Figure 4.8 : Structure de bande de Ni ₃ Ga	65
Figure 4.9 : Structure de bande de NiGa	65
Figure 4.10 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) de composé NiGa	67
Figure 4.11: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) de composé Ni ₃ Ga	68
Figure 4.12: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) de composé Ni ₃ Ga ₄	69
Figure 5.1 : Variation de C_{ij} en fonction de la pression pour le composé NiGa	76
Figure 5.2 : Variation de C_{ij} en fonction de la pression pour le composé Ni ₃ Ga	76
Figure 5.3: Variation de C_{ij} en fonction de la pression pour le composé Ni ₃ Ga ₄	77

Figure 6.1 : Variation de paramètre de réseau en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé NiGa	93
Figure 6.2 : Variation de paramètre de réseau en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé Ni ₃ Ga	94
Figure 6.3 : Variation de paramètre de réseau en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé Ni ₃ Ga ₄	94
Figure 6.4: Variation de module de compression en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé NiGa	95
Figure 6.5: Variation de module de compression en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé Ni ₃ Ga	96
Figure 6.6: Variation de module de compression en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé Ni ₃ Ga ₄	96
Figure 6.7: Variation de la dilatation thermique en fonction de la température à des pressions différentes de composé NiGa	98
Figure 6.8: Variation de la dilatation thermique en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni ₃ Ga	98
Figure 6.9: Variation de la dilatation thermique en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni ₃ Ga ₄	102
Figure 6.10: Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à des pressions différentes de composé NiGa	99
Figure 6.11: Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni ₃ Ga	101
Figure 6.12: Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni ₃ Ga ₄	102
Figure 6.13: Variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température à des pressions différentes de composé NiGa	102
Figure 6.14: Variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni ₃ Ga	103
Figure 6.15: Variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni ₃ Ga ₄	103
Figure 6.16 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression à des pressions différentes de composé NiGa	104

Figure 6.17 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression à des pressions différentes de composé NiGa	105
Figure 6.18 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression à des pressions différentes de composé NiGa	105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Paramètres structurales des composés de système Ni-Ga	19
Tableau 4.1: Les structure et les positions atomiques des composés NiGa, Ni ₃ Ga et Ni ₃ Ga ₄ .	58
Tableau 4.2: Paramètre de maille, module de compressibilité et sa dérivée des composés : NiGa, Ni ₃ Ga, Ni ₃ Ga ₄	62
Tableau 5.1 : Les constantes élastiques C_{ij} en GPa des composés NiGa, Ni ₃ Ga et Ni ₃ Ga ₄	74
Tableau 5.2: Valeurs de modules de compressibilité B (GPa), l'anisotropie A , module de cisaillement G (GPa) , module de Young E (GPa), le coefficient de poisson ν et le rapport B/G . des composés NiGa, Ni ₃ Ga et Ni ₃ Ga ₄	82
Tableau 5.3: La densité ρ , la vitesse transversale, longitudinale et moyenne du son (v_t , v_l and v_m , respectivement, en m.s ⁻¹), et la température de Debye θ_D (K), calculées des composés NiGa, Ni ₃ Ga et Ni ₃ Ga ₄	88

Introduction générale

1.1 Introduction :

Les matériaux ont toujours joué un rôle central dans le développement des différentes civilisations. Les premiers pas de l'humanité ont été marqués par l'âge de la pierre, du cuivre, du bronze et du fer. Ces différentes périodes archéologiques sont ainsi désignées par rapport au matériau principal utilisé dans la fabrication d'outils, d'armes et d'autres ustensiles.

Aujourd'hui une grande diversité de matériaux (alliages métalliques, plastiques, matériaux avancés, ...) contribue à nos besoins sociaux (habitat, communication, loisirs, ...)

Les matériaux sont à la base de toutes les mutations technologiques que nous connaissons. En effet, tous les équipements modernes (machines, véhicules, avions, équipements électroniques, ordinateurs...) ne seraient pas possibles sans la maîtrise et le développement des matériaux nouveaux.

Ce développement s'est accéléré durant les XX^{ème} et XXI^{ème} siècles grâce aux connaissances scientifiques acquises sur la nature des liens unissant les éléments structuraux des matériaux et leurs propriétés. Ces connaissances sont le fruit d'un passé chargé de découvertes, particulièrement en métallurgie et en sciences fondamentales (physiques et chimie)

Récemment, les composés du système Ni-Ga, ont reçu une attention particulière en raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulières. Certaines nouvelles phases de ce système présentent des intérêts et des applications potentielles dans les matériaux structuraux à haute température en raison de la nature de ses structures électroniques et atomiques tels que le composé NiGa et Ni₃Ga.

Le système Ni-Ga comprend un composé, intermétallique de structure CsCl, NiGa qui se caractérise par un domaine d'homogénéité considérable en composition, cette homogénéité s'élargit notablement avec la température jusqu'à 900 °C. En tant que matériaux structuraux à haute température, une attention particulière a été portée aux propriétés mécaniques des composés cubiques centrés de structure B₂ en raison de leur température de fusion élevée, de bonne résistance au fluage et de leur résistance à l'oxydation supérieures.

Une nouvelle phase qui appartienne au système Ni-Ga : Le composé Ni_3Ga . Cette phase découverte par Pearson comme étant surstructure ordonnée de la solution solide de nickel [1-3] de type Cu_3Au . Ce composé est l'un des plus intéressants parmi les phases L_{12} avec des caractéristiques typiques du groupe entier des composés L_{12} [4], les Ni_3Ga appartiennent à la classe des intermétalliques qui ont été examinés en raison de leurs applications techniques attrayantes, qui traitent d'excellentes propriétés mécaniques et de la résistance à la corrosion. Une des caractéristiques impressionnantes de Ni_3Ga est également la tendance à être ordonnée à longue distance [5.6].

Ni_3Ga_4 , un autre composé appartienne de système Ni-Ga. La phase Ni_3Ga_4 a mis par Ellner [7], elle dérive de NiGa par surstructure. La mesure des intensités par le système de diffractomètre à quatre cercles montre que les positions des atomes de composé Ni_3Ga_4 sont dérivés du composé Ni_3ZnGa_3 [8]. Ni_3Ga_4 . Malheureusement ce composé n'est pas disponible pour de nombreuses recherches et études, ce qui rend leurs applications limitées.

Le monde des matériaux présente une extraordinaire diversité d'architectures (cristaux, verres, mousses, gels) et de comportements physiques (métaux, isolants, semi-conducteurs, supraconducteurs). La physique de la matière condensée cherche à comprendre leurs propriétés. Le comprendre de ces propriétés signifie un voyage fascinant qui, partant des formes organisées que prend la matière à l'échelle macroscopique nous entraîne jusqu'à ses constituants intimes, à l'échelle de l'atome.

Comment pénétrer au cœur de tous ces matériaux pour en comprendre la structure et les propriétés ? C'est l'invention d'instruments nouveaux et de techniques expérimentales toujours plus sophistiquées qui le permet.

Aujourd'hui, les progrès technologie a introduit des nouvelles techniques de calculs et des simulations numériques pour comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques des matériaux. Ils sont fondés sur les principes de la mécanique quantique.

Les méthodes *ab initio* est l'un des simulations numériques qui permettent de décrire le comportement énergétique des matériaux à partir des premiers principes. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode appropriée à la modélisation des solides et qui est aussi la base de la plupart des calculs modernes de structure électronique des matériaux. Les fondements de cette théorie ont été posés par son maître d'œuvre, Walter Kohn, dans deux articles élaborés entre 1963 et 1965 avec Pierre Hohenberg et Lu Sham. Cette théorie est, en fait, l'aboutissement d'une assez longue tradition de pensée (à laquelle a beaucoup contribué John Slater, en particulier) qui cherche à prendre en compte les effets des interactions entre électrons par l'intermédiaire d'un *potentiel effectif* qui vient s'ajouter au potentiel créé par les ions du cristal. La force de la théorie de la fonctionnelle de densité, c'est que ce potentiel effectif n'est pas conçu comme une *approximation* du problème, mais comme une représentation exacte de la densité de charge en un point donné du solide. Cette densité de charge est une fonction d'une seule coordonnée spatiale, donc bien plus simple que la fonction d'onde complète du système.

Différentes approximations sont mises en œuvre en DFT dans son application numérique. Une approximation consiste à utiliser des pseudopotentiels : cette technique nécessite de séparer les électrons de cœur, qui sont traités dans l'approximation de cœur gelé, les électrons de valence qui sont traités explicitement. Une autre approximation induite par la DFT est l'utilisation d'une fonctionnelle donnant l'énergie d'échange et de corrélation, pour laquelle différentes approximations sont possibles. Nous avons utilisé l'approximation LDA (approximation de la densité locale) et GGA (approximation de gradient généralisé)

Le présent manuscrit comporte deux parties. La première partie est théorique, elle est divisée en trois chapitres. Le premier chapitre parle des concepts généraux sur les éléments Ni et Ga. Nous avons aussi parlé du système Ni-Ga telles que les caractéristiques et les applications qui sont importantes pour ce système et les composés dérivant de ce système et ces alliages ainsi que diverses recherches et travaux menés à leur sujet.

Dans le deuxième chapitre, nous définissons les concepts de la base de la DFT ainsi que les différentes approximations en particulier l'approximation LDA et GGA.

Le troisième chapitre présente la technique de pseudopotentiel que nous avons adoptée dans le calcul et le développement des fonctions d'onde sur la base d'ondes planes, d'où le formalisme " pseudopotentiel + ondes planes "

La deuxième partie comporte trois chapitres. Chaque chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus à partir des calculs effectués sur les différentes propriétés : structurales, élastiques, mécanique, électronique et thermodynamiques de nos composés.

Au final, ce travail se termine par une conclusion générale.

- [1] W. B. Pearson, *Nature (London)*, 173 (1964) 364.
- [2] W. B. Pearson et D. M. Rimeck, *Canad. J. Phys.*, 35 (1957) 1228.
- [3] W. B. Pearson et L. T. Thompson, *Canad. J. Phys.*, 35 (1957) 349.
- [4] J.H. Westbrook, R.L. Fleischer, *Intermetallic Compounds: Principles and Practices*, Wiley, New York, 1995.
- [5] O. Semenova, W. Yuan, R. Krachler, H. Ipser, *Scripta Mater.* 42 (2000) 567–572.
- [6] W. Yuan, O. Diwald, A. Mikula, H. Ipser, *Z. Metallk.* 91 (2000) 448–454.
- [7] M. Ellner, *J. Less-Common Met.*, 19 (1969) 294.
- [8] N. Sarah, T. Rajasekharan and K. Schubert, 2. *Metallkd.* 72 (1981) 732.

Première partie

Cadre théorique

Chapitre 1
Matériaux

1.1 Introduction

Le but de cette thèse est d'étudier quelques composés intermétalliques du système Ni-Ga, mais il est utile et souhaitable de fournir au lecteur un aperçu complet de tous les composés de ce système présents dans les littératures. D'abord, nous introduisons des concepts généraux sur les éléments constitutifs de ces composés intermétalliques ; le nickel et le gallium.

1.2 Le nickel

1.2.1 Propriétés atomiques

De numéro atomique 28, et de symbole Ni. Le nickel est un élément un des éléments de transition du bloc d, le plus léger du groupe 10. Il présente deux configurations électroniques d'énergies qui sont très proches en énergie : $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ et $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$ [1,2]. Les manuels de chimie indiquent la configuration électronique du nickel comme étant $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$, étayée par les données expérimentales. Mais la moyenne des niveaux d'énergie correspondant à la configuration irrégulière $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$ [3] est légèrement inférieure à celle de la configuration régulière, de sorte qu'on retient également la configuration irrégulière pour les calculs sur le nickel. Le nickel possède 31 isotopes de nombre de masse variant entre 48 et 78, ainsi que sept isomères nucléaires. Il existe dans la nature sous la forme de cinq isotopes stables ou quasi stables : ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni et ^{64}Ni .

On résume d'autres propriétés atomiques dans le tableau suivant :

Propriétés atomiques de l'élément	
Masse atomique	58,6934 ± 0,0002 u [4]
Rayon atomique (calc)	135 pm (149 pm)
Rayon de covalence	124 ± 4 pm [5]
Rayon de van der Waals	163 pm
État(s) d'oxydation	2, 3
Électronégativité (Pauling)	1,91
Oxyde	faiblement basique

1.2.2 Structure cristalline

Le nickel existe sous deux variétés allotropiques, le Ni_{α} hexagonale instable et le Ni_{β} cubiques à face centrée, la variété la plus stable, avec un paramètre de maille cristallin $a = 0.352$ nm. Cette structure cristalline est stable jusqu'aux pressions d'au moins 70 GPa.

1.2.3 Propriétés physiques

Le nickel est un métal Blanc légèrement jaunâtre, moins blanc que l'argent, mais plus brillant que le platine, qui explique l'une de ses utilisations pour les pièces de monnaie. Sa densité, un peu moindre que celle du cuivre, dépend toutefois de l'état sous lequel on l'a obtenu : les nombres donnés par les différents observateurs varient entre 8,3 et 9,2 g/cm³. Il fait partie du groupe des métaux non ferreux [6]. Le nickel est classé comme métal de transition, c'est un corps solide assez dur, le plus dur des métaux après le chrome, tenace, ductile, malléable, en particulier plus malléable que cobalt, des points de fusion et d'ébullition sont : 1455 °C, 2913 °C respectivement. Métal moins fusible que le fer mais plus fusible que le chrome. Pour les métallurgistes, les propriétés mécaniques du nickel sont voisines de celles du fer. Il se laisse laminier et étirer en fils assez fins. Le nickel est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Le nickel paramagnétique est ferromagnétique aux températures ordinaires, seuls, trois autres éléments possèdent cette propriété : le fer, le cobalt, et le gadolinium. Sa température de curie est de 355⁰C, ce qui signifie que le nickel solide est non magnétique au-dessus de cette température [7]. En pratique, le champ magnétique s'atténue dès 250 °C.

1.2.4 Alliage à base de nickel

Le nickel peut s'allier en principe avec tous les métaux, sauf avec le plomb, l'argent, le thorium et les métaux alcalins. Les alliages de Ni les plus courants sont avec les métaux Fe, Cr, Mn, Cu, Co, Zn, Al, etc. et les non-métaux comme le Si.

1.2.5 L'usage de nickel

Le nickel n'est que très rarement utilisé pur. Cependant, il est présent dans de nombreux produits du quotidien sous forme d'alliages, c'est-à-dire de mélanges de métaux, on en distingue trois catégories : les alliages fer-nickel, utilisés pour leurs propriétés physiques dans les écrans cathodiques, physique des laser cryogénie, etc. Les

alliages cuivre-nickel présentent une bonne résistance à la corrosion en milieu acide ou marin, ainsi qu'une bonne aptitude à la mise en forme et au soudage et les superalliages ; famille d'alliages de composition complexe, à base de nickel (ou de cobalt), présentant une excellente résistance à la corrosion sèche à haute température et de très bonnes propriétés mécaniques (limite élastique élevée, résistance au fluage), ils sont utilisés comme résistance chauffante (grille-pain, chaudières, ou encore sèche-cheveux).

Grâce à sa résistance à l'oxydation et à la corrosion, il est utilisé dans les pièces de monnaie, pour le placage du fer, du cuivre, du laiton. Le nickel sert à fabriquer des aimants, des écrans magnétiques.

Les sels de nickel sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, l'industrie chimique, la galvanoplastie, il est aussi utilisé pour la cathode des piles alcalines Ni-MnO et des accumulateurs alcalins Ni-Cd, Ni-MH, et Ni-Zn.

1.3 Le gallium

1.3.1 Propriétés atomiques

Le gallium est un métal rare proche de l'aluminium, de numéro atomique 31, de symbole Ga, et de masse atomique égale à 69.723u. Le gallium est un élément chimique naturel argenté, il appartient au groupe 13 du tableau périodique, sa configuration électronique : $[Ar] 3d^{10}4s^24p^1$. Le gallium possède 31 isotopes connus, de nombre de masse variant de 56 à 86, ainsi que trois isomères nucléaires parmi ces isotopes, deux sont stables, ^{69}Ga et ^{71}Ga .

Le tableau ci-dessous résume d'autres propriétés atomiques

Propriétés atomiques de l'élément	
Masse atomique	69,723 ± 0,001 u [8]
Rayon atomique (calc)	130 pm (136pm)
Rayon de covalence	122 ± 3 pm [9]
Rayon de van der Waals	187 pm
État(s) d'oxydation	3
Électronégativité (Pauling)	1,81
Oxyde	Amphotère

1.3.2 Structure cristalline

Le gallium ne cristallise pas dans l'une quelconque des simples structures cristallines. La phase stable dans des conditions normales est orthorhombique avec 8 atomes dans la conventionnelle cellule unitaire, les paramètres de maille : $a=4.5186 \text{ \AA}$, $b=7.6570 \text{ \AA}$, $c=4.5258 \text{ \AA}$ et il peut se trouver dans des autres phases métastables comme fonction de la température et de la pression.

1.3.3 Propriétés physiques

Le gallium est un métal blanc argenté et mou, de masse volumique $5,904 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (solide, $29.6 \text{ }^\circ\text{C}$). Il appartient à la famille des métaux pauvres. Le gallium se brise comme le verre quand il est solide. Lorsqu'il se solidifie, le volume du gallium peut augmenter de 3%. Il peut corroder les autres métaux par diffusion dans leur réseau métallique. Comme son point de fusion est de $29.8 \text{ }^\circ\text{C}$, lui permet de fondre dans la main, mais il bout à $2204 \text{ }^\circ\text{C}$, lui conférant la plus grande plage d'état liquide de tous les éléments. Le gallium peut y être maintenu liquide grâce au phénomène de surfusion. Le gallium est diamagnétique à l'état solide, mais devient paramagnétique à l'état liquide.

1.3.4 Alliages à base de gallium

Il est rarement présent à l'état pur, on le trouve plus souvent sous forme d'alliage avec des métaux améliorant les propriétés physiques et mécaniques. Parmi ces alliages il y a l'alliage du gallium avec l'arséniure, l'alliage du gallium avec l'indium et l'étain, l'alliage du gallium avec le nickel et le phosphore, l'alliage du gallium avec le plutonium, il est ainsi un élément dans les alliages magnétiques à mémoire de forme tel que l'alliage Mn-Ni-Ga etc. Les alliages du gallium ont un grand intérêt dans diverses industries et surtout dans l'industrie des semi-conducteurs.

1.3.5 L'usage de gallium

La principale utilisation du gallium est la fabrication de divers matériaux semi-conducteurs. On peut notamment citer parmi les semi-conducteurs binaires III-V l'arséniure de gallium (GaAs), l'antimoniure de gallium (GaSb), le phosphure de gallium (GaP) et le nitrure de gallium (GaN), sont des semiconducteurs typiques et ils sont utilisés pour les transistors, les diodes et d'autres composants électroniques à grande mobilité d'électrons. En particulier, des diodes électroluminescentes de différentes

couleurs. L'arséniure de gallium est utilisé notamment pour réaliser des diodes laser, des cellules photovoltaïques et des fenêtres optiques. L'isotope 71 du gallium (qui forme 40% du gallium naturel) a la propriété unique de capter les neutrinos, pour donner le germanium-71, dont on détecte le rayonnement bêta, et il détecte aussi les neutrinos émis par le soleil. Le gallium est aussi généralement la source d'ions utilisée dans la sonde ionique focalisée. Grâce à sa grande plage de température dans laquelle est liquide ainsi que la faible pression de vapeur, le gallium utilise dans la construction des thermomètres. Le gallium liquide peut être utilisé en tant que matériaux d'électrode liquide pour mesurer le volume de gaz à des températures plus élevées. Le gallium a une grande mouillabilité et une bonne réflectivité et est donc utilisé comme revêtement pour les miroirs.

1.4 Les intermétalliques

1.4.1 Généralités

Un composé intermétallique, ou semi-métallique, est l'association de métaux ou de métalloïdes entre eux par une liaison chimique. Le composé existe à une composition précise (composé stœchiométrique) ou dans un domaine de composition (composé non-stœchiométrique) défini et distinct des domaines de solutions solides basés sur les éléments purs. Ils se forment également sous certaines conditions de pression et de la température. Les composés intermétalliques se forment lorsque les atomes de l'alliage ont une forte différence d'électronégativité ; la densité électronique devient alors hétérogène, la liaison n'est plus métallique mais devient partiellement covalente ou ionique. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué.

Dans le composé intermétallique différentes espèces atomiques occupent des sites de réseau désignés différemment et sont généralement maintenues ensemble par des liaisons fortes, de telles liaisons fortes entre différentes espèces atomiques se traduisent par des propriétés attractives du composé intermétallique, telle que le module et la rétention de la résistance en fonction de la température.

Les différentes propriétés des intermétalliques (chimique, physique, mécanique, cristallographiques, etc.) sont en discontinuité avec celles des éléments qui le constituent.

1.4.2 Propriétés physiques et applications des intermétalliques

L'étude des composés intermétalliques est l'un des sujets les plus importants de la science des matériaux en raison de leur application technique en tant que matériaux structuraux à haute température [10,11]. De nombreux composés intermétalliques sont particulièrement intéressants et ont créé plusieurs applications pratiques dans l'industrie telles que les semi-conducteurs, les supraconducteurs et l'aérospatiale [12] en raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulières, telles que la supraconductivité et la stabilité chimique dans les atmosphères corrosives, haute résistance mécanique à haute température ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation grâce à la structure ordonnée. La structure ordonnée présente des propriétés supérieures à température élevée [13] en raison de la surstructure ordonnée à longue distance qui réduit la mobilité de dislocations et les processus de diffusion à des températures élevées. Cette propriété les rend idéal pour des applications spéciales comme les couches de revêtement dans les turbines à gaz et les moteurs à réaction. Certains des composés intermétalliques ont été récemment proposés comme supports de stockage d'une haute densité d'informations magnétiques ou magnéto-optiques [14,15] et de nouveaux actionneurs à haute température [16,17]. D'autres composés intermétalliques (ex : TiNi et TiCo) possèdent des propriétés remarquables en tant qu'alliage à mémoire de forme et matériaux de stockage d'hydrogène [18].

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'étude des propriétés mécaniques des composés intermétalliques, ils ont été étudiés principalement à partir de leurs implications théoriques et de leurs exigences, pour comprendre les propriétés mécaniques des composés intermétalliques conférant comme phases secondaires de nombreux alliages utilisés comme matériaux structuraux. À la suite de ces efforts diverses propriétés et des caractéristiques mécaniques intéressantes ont été découvertes (ex : déformation, dislocations de super-réseaux, ductilité, etc.), et nouveaux travaux non seulement sur le Ni₃Al et les composés L₁₂, mais également sur certains composés qui sont intéressants pour les applications aérospatiales.

1.5 Le système Ni-Ga

1.5.1 Caractéristiques et applications du système Ni-Ga

Les composés du système Ni-Ga ont fait l'objet de nombreuses attentions en raison de leurs propriétés physiques et chimiques particulières. Le système binaire Ni-Ga est un

composant important de différents systèmes présentent un intérêt technologique d'ordre supérieure, tels que les systèmes Ni-Ga-As et Ni-Ga-Sb. Ces systèmes présentent un intérêt lors de l'application de nickel en tant que matériau de contact pour les composés semi-conducteurs GaAs et GaSb, on trouve aussi que le système Ni-Ga-Sn est également utile lors de l'ajout d'une petite quantité de Ga aux alliages de soudure à base de Sn, Ce système a une grande signification technique et théorique pour une raison que les éléments nickel, gallium et l'étain sont des éléments entrant dans différents matériaux de soudure sans plomb. Pour les applications d'interconnexions miniatures, les systèmes de matériaux innovants à base d'alliages de gallium offrent des alternatives potentiellement attrayantes par rapport aux matériaux de liaison couramment utilisés, tels que les soudures à basse température et les adhésifs conducteurs, ils sont utilisés dans les traitements des semiconducteurs, fabrication des miroirs, et pour les amalgames dentaires [19-24]. Certains alliages à base de Ni-Ga tels que Ga-Ni-Mn, Ga-Ni-Fe, Cu-Ga-Ni ou Ga-Ni-Co, sont également bien connus en raison de leur effet de mémoire de forme [25-27], et ces alliages constituent la base de la formation des différents alliages à mémoire de forme multicomposants tels que Ni-Cu-Mn-Ga [28], [29], et Ni-Mn-Fe-Cu-Ga [30]. Ainsi, d'autres alliages dans ce groupe de matériaux, tels que Ga-Ni-Me (Me=Pb, Pd, Sb, Sc, Si, Sn, Ta, Te, Ti, V, Zn, Zr), sont décrits scientifiquement et largement examinés [31].

1.5.2 Etude thermodynamique de système Ni-Ga

1.5.2.1 Revue de littératures

Ces dernières années, le système Ni-Ga est devenu l'un des recherches intensives. Des informations et des travaux antérieurs sur les différentes phases binaires de système Ni-Ga sont disponibles chez de nombreux chercheurs et expérimentateurs, des exemples sur ces travaux ; Hellner [32] a réalisé la première étude du système Ni-Ga au moyen d'une analyse thermique, microscopique et diffraction X, et a déclaré que la solution solide s'étendait à 28 % de gallium en atomes à température 1211 °C, et six phases sont décelées. Pearson [33] a identifié que la phase L_{12} -Ni₃Ga représentait une superstructure ordonnée de la solution solide Fcc-Ni de type Cu₃Au. Pearson et Rimek [34] ont révisé le diagramme de phase Ni-Ga dans la plage de composition comprise entre 0 at % Ga - 35 at % Ga et ont constaté que la solubilité maximale de Ga dans la solution solide de Fcc était d'environ 24.3 at % Ga à 1212°C. Feschotte et Eggimann

[35] ont proposé un diagramme de phase Ni-Ga par analyse thermique différentielle, diffraction de rayon X, analyse microscopique, microanalyseur à sonde électronique (EPMA) et la métallographie, dans lequel les températures de transformations différaient des rapports de Hellner [32]. Ipsier et al [36] a déterminé la limite de la phase du solution solide B_2_NiGa à l'aide de la méthode DTA indiquant une gamme d'homogénéité plus large dans la partie riche en gallium par rapport aux réf [35] et dans leurs travaux les plus récents concernant la modélisation thermodynamique du diagramme de phase, Ipsier a évalué le système binaire sur toute la plage de composition, par une approche combinée de Calphad et expérimentale. Les phases considérées étaient ; γ -Ni(fcc), γ' - $Ni_3Ga(L12)$, β - $NiGa(B2)$, δ - Ni_5Ga_3 , Ni_3Ga_4 , Ni_2Ga_3 , $NiGa_4$ et ϵ - $Ni_{13}Ga_9$. Micke et al [37] a réexaminé les relations entre les phases dans la partie riche en Ni du système Ni-Ga en utilisant DTA et la technique du couple de diffusion. Ikeda et al [38] a examiné la plage d'homogénéité de $L_{12}_Ni_3Ga$ par EPMA, qui a également montré que sa plage de composition était plus étroite que celle dans la réf [35], en particulier du côté riche en Ga. Récemment, Ducher et al [39] ont mesuré l'équilibre de phase dont la plage de composition de Ga de 0 at % Ga à 60 at % Ga de système Ni-Ga et les réactions qui se produisent entre les phases par EPMA, XRD et calorimétrie différentiel à balayage (DSC). Schemetterer et al [40] a établi une nouvelle version de la partie riche en Ga du système Ni-Ga par DTA, XRD et EPMA. Le composé le plus riche en Ga, $NiGa_4$ n'a pas été trouvé en tant que tel. Au lieu de cela, l'existence de Ni_3Ga_7 déjà décrite précédemment dans littérature a été confirmée, en plus il a adressé d'autre phase riche en Ga ; $NiGa_5$, Ni_3Ga_7 , Ni_3Ga_4 et Ni_2Ga_3 et Il a déclaré que la réaction péritectique $B_2_NiGa + \text{liquide} \leftrightarrow Ni_2Ga_3$ s'est produite à 950 °C, ce qui est conforme aux données publiées précédemment par Feschotte et Egimann [35], et Ipsier et al [36] mais il était supérieur de plus de 50 °C à la valeur de réf [32]. En outre, Schemetterer et al a découvert une nouvelle phase $NiGa_5$, riche en Ga mais aucune preuve définitive ne peut être fournie pour vérifier que cette phase est stable. Et il y a d'autres travaux ont été réalisés par Zheng et al. [41], Guerin and Guivarc'h [42], Le Clanche et al. [43], Wang et al. [44]. Ces données, cependant, se réfèrent encore principalement à la partie riche en Ni du système.

En ce qui concerne la partie riche en Gallium de diagramme de phase, plusieurs études ont été réalisées dans ce domaine, en particulier pour traiter l'incertitudes autour des 70-80 at % Ga, impliquant l'existence des phases $NiGa_4$ et Ni_3Ga_7 [45-55]. Les travaux

de Haussmann et al [56] axés sur le traitement de cette question dans la région comprise entre 70-80 at % Ga, ils ont confirmé que la phase riche en gallium était Ni_3Ga_7 au lieu de la phase NiGa_4 . Les détails de la stabilité du système Ni-Ga restent peu incertains, en particulier dans une composition proche de 100 % atome en Ga.

1.5.2.2 Diagramme de phase

Le diagramme de phase de système Ni-Ga est basé principalement sur celui de Hellner [32]. Modifié à la lumière des études effectuées par Schubert et ses collègues [57, 58, 59]. Le diagramme de phase est représenté sur la figure 1, en plus de la solution solide α (Fcc-Ni), huit phases intermédiaires ont été rapportées ; la phase α' ($\text{L12-Ni}_3\text{Ga}$) possède la structure cubique type AuCu_3 , a été découverte par Pearson [60 - 62] comme étant une surstructure ordonnée de la solution solide α de nickel. La phase β (B2-NiGa), basé sur la structure CsCl, dont le domaine d'homogénéité s'élargit notablement avec la température, jusqu'à 900°C [35], la fusion congruente est décelée à 1220°C [63, 32] et à 1215°C d'après la réf [35]. La phase γ (Ni_3Ga_2), étroite, se forme de manière péritectoidale à 949°C , possède un hexagone partiellement remplis, de structure cristalline de type $\text{B8}_{1.5}$ [35], c'est une structure intermédiaire entre B8_1 (NiAs) et B8_2 (Ni_2In). La phase γ' ($\text{Ni}_{13}\text{Ga}_9$) était à l'origine un super-réseau de la structure $\text{B8}_{1.5}$ [58], il est légèrement riche en gallium et possède une structure cristalline monoclinique très complexe [64]. De plus, En 790°C , la phase γ (Ni_3Ga_2) subit une transition vers la phase γ' ($\text{Ni}_{13}\text{Ga}_9$) qui montre une superstructure ordonnée de la structure de type B_8 , dans cette transformation. La phase $\text{Ni}_{13}\text{Ga}_9$ est stable à basses températures et la phase Ni_3Ga_2 est stable à haute température.

Du côté riche en gallium ; Ni_2Ga_3 , c'est une phase isomorphe, étroite, hexagonale, type Ni_2Al , se forme péritectique à 895°C [58,32] et à 950°C d'après la réf [32, 35]. La phase NiGa_4 , c'est une phase stœchiométrique, possède la structure cubique (type $\text{Cu}_5\text{Zn}_8\text{-D8}_2$) et qui fond de manière péritectique à 363°C [32, 35] et non 252°C selon [32]. Dans le domaine central de diagramme de phase, Ellner [65] a mis une phase nouvelle Ni_3Ga_4 , structure cubique, dérivant par surstructure : il trouve par analyse thermique qu'elle se décompose à 528°C en formant NiGa riche en Ga (54 at %) et Ni_2Ga_3 .

Un peu plus tard, Bhan et Schubert [57] ont trouvé dans le domaine attribué à Ni_2Ga une structure du type Pt_5Ga_3 , orthorhombique, se forme de manière péritectoidale à 741°C et est donc plus précisément noté δ (Ni_5Ga_3) plutôt que par la formule Ni_2Ga

utilisée ailleurs. Pour rappel, la phase Ni_2Ga a été déclarée par Hellner et laves [32,63] (structure A6) étroite à 36 at % Ga, décomposée au-dessus de 685°C. En plus de ces phases, Ducher et al [66] ont rapporté la phase $\text{Ni}_{13}\text{Ga}_7$, comme une phase de solution solide avec une structure B8_1 -hexagonale et qui se stabilise au-dessus de 720 °C.

Récemment, la plupart des études expérimentales du diagramme de phase Ni-Ga ont été réalisées par Ducher et al [67], ils ont clarifié un certain nombre d'incertitudes présentes dans la littérature [47,32,33,35,57,59,61,62,63,68-71] sur lesquelles la compilation de diagramme de phase réalisée par Lee et Nash [72] était fondée. Ils se sont concentrés uniquement sur la partie riche en Ni, par conséquent, différentes incertitudes subsistaient dans la partie riche en Ga.

Schemetterer et al [40] a établi Une nouvelle version du diagramme de phase Ni-Ga sur la base de l'analyse de dix échantillons de la partie riche en Ga par DTA, diffraction de rayons X sur poudre et EPMA. Deux différences significatives par rapport à la dernière version du diagramme de phase ont été confirmée

1-La phase avec la teneur en Ga la plus élevée jusqu'à présent désignée NiGa_4 a été changé en Ni_3Ga_7 conformément aux mesures EPMA.

2- La température de la décomposition péritectique de Ni_2Ga_3 a été changée à 950 °C.

Ainsi, dans le diagramme de phase de Schemetterer et al [40], une nouvelle phase NiGa_5 a été ajoutée qui se cristallise dans la structure de type Ga_5Pd et constitue une phase stable possible.

Une version de diagramme de phase a été calculée (basée sur la méthode CALPHAD) par Gröbner et al. [73] qui n'ont pas pris en compte les résultats expérimentaux de Micke et al [74] et Haeussermann et al [75]. Par conséquent les relations de phase autour de 40 at% Ga ainsi que la partie riche en Ga n'étaient pas en accord avec les données essentielles de la littérature.

Un résumé des phases et de leurs structures, des paramètres de réseau et des températures de stabilités sont donnés dans le tableau suivant:

Tableau 1.1 : Paramètres structurales des composés de système Ni-Ga

La Phase	Type de structure	Groupe d'espace	Paramètre de réseau	Composition at% Ga	Température de stabilité
Ni ₃ Ga	cubic [76] Cu ₃ Au	cP4,L12 <i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	a = 3.585	25	1212 (p) [65]
Ni ₅ Ga ₃	orthorhombic[76] Pt ₅ Ga ₃	oC16 Cmmm	a= 7.51 b= 6.71 c= 3.75	37.5	741 (dp) [65]
Ni ₃ Ga ₂	hexagonal[76]	hP5, B8 _{1,5}	a= 4.00 c= 4.98	40	790>T>949[65]
Ni ₁₃ Ga ₉	monoclinic[77] Pt ₁₃ In ₉	mC44	a=13.822 b=7.894 c=8.478	41.91	< 790 [65]
NiGa	cubic [76] CsCl	cP2, B ₂	a =2.887	50	1220 (c) [65]
Ni ₃ Ga ₄	cubic Ga ₄ Ni ₃ [40,35,65]	cI112 Ia3d	a=11.41 [65]	57.16	542(dp)[35,65,72] 564[40]
Ni ₂ Ga ₃	hexagonal[76] Ni ₂ Al ₃	hP5,D5 ₁₃ <i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	a= 4.054 c= 4.882	60	950 (p) [40,35] 895(p) [65]
NiGa ₄	cubic [76]	cI52,D8 ₂	a= 8.424	80	363 (p) [65,35]
NiGa ₂	Cubic FeS ₂ [32,63]	cP12 205	–	36	685 °C [32,63]
Ni ₃ Ga ₇	cubic Ge ₇ Ir ₃ [75]	cI40,D8f <i>I</i> \bar{m} $\bar{3}$ <i>m</i>	8.43	70-71	369(dp) [40]
Ga ₅ Ni ^a	Tetragonal[40] Ga ₅ Pd	tI24 I 4/m c m	a=6.312 c=9.721	~ 83.3	100-108(dp) [40]
Ni ₁₃ Ga ₇	Hexagonal [67]. NiAs	B8 ₁ <i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> <i>m</i> c	a= 4.005 c=5.018	35-41	720 °C [67].

Les lettres : (c), (p), (dp) désignent : congruente, fusion péritectique, décomposition péritectique.

a= phase métastable

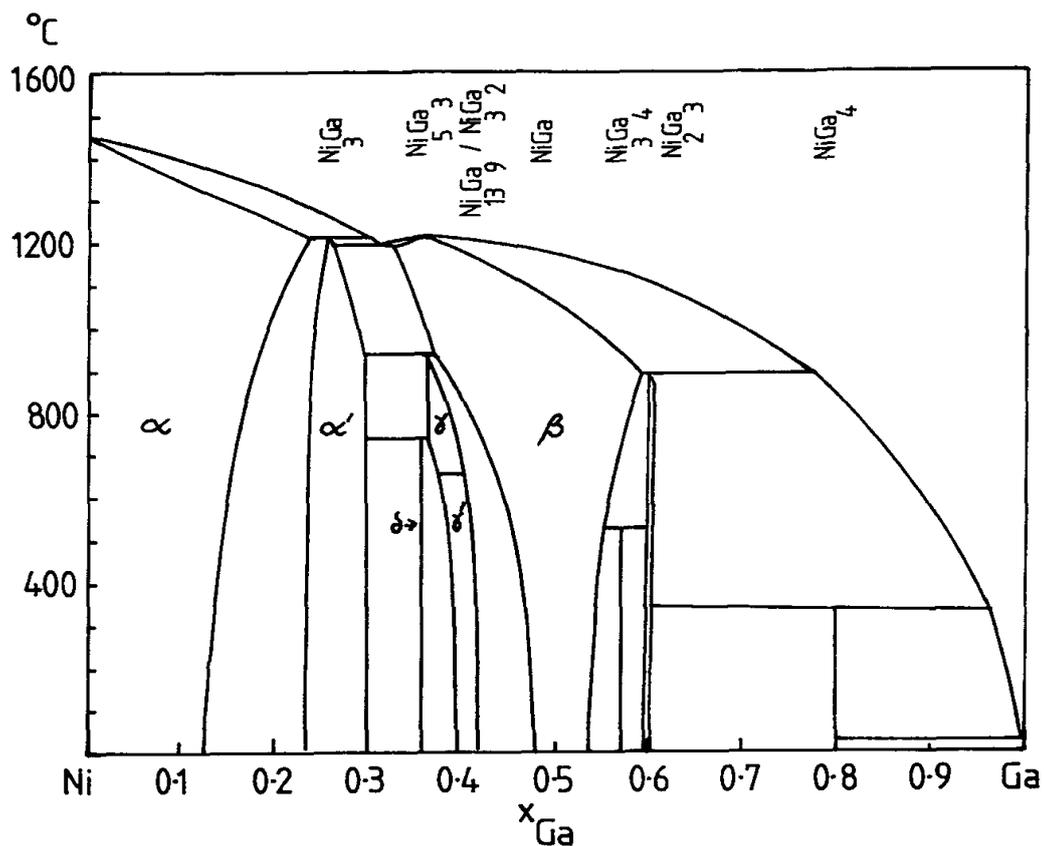


Figure 1.1: Diagramme de phase de système Ni-Ga d'après les references [57,58,59]

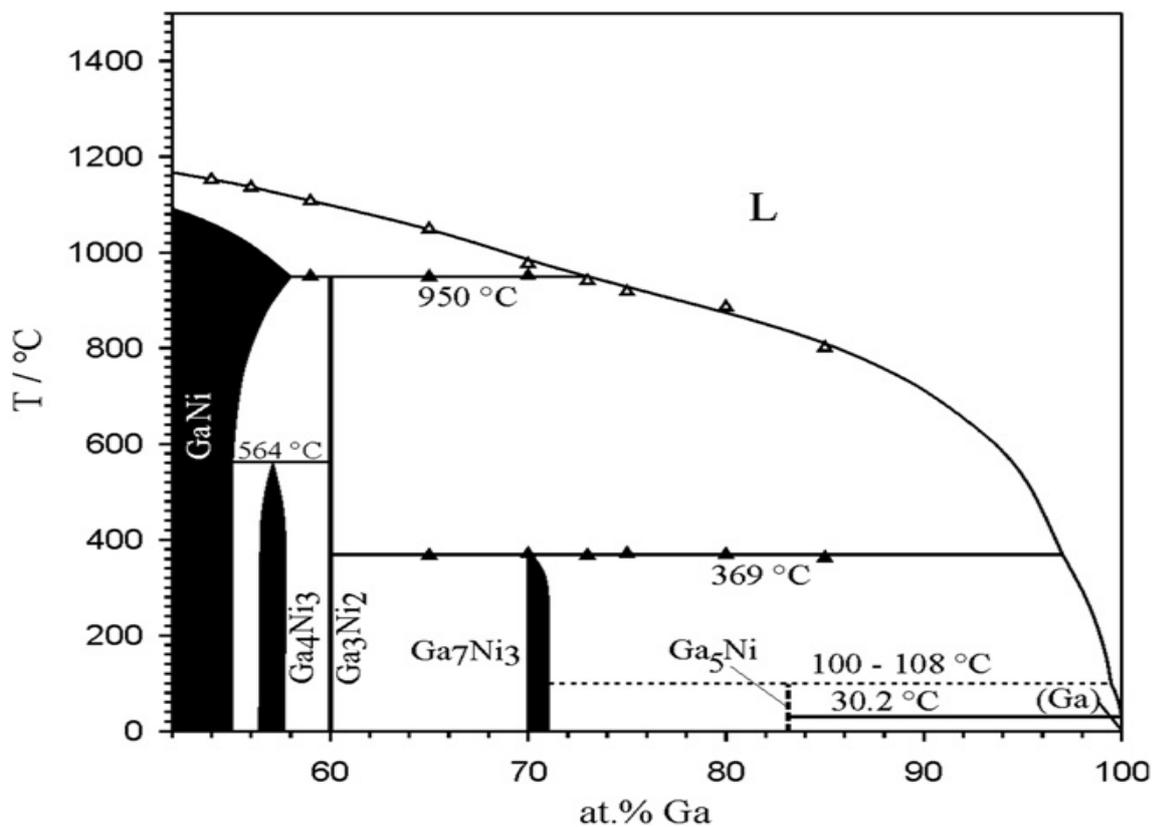


Figure 1.2: Diagramme de phase de système Ni-Ga d'après la reference [6]

1.5.3 Structure électroniques

Les propriétés électroniques de système Ni-G ont été étudiés par plusieurs groupes, une de ces études a été effectuée sur l'effet de corrélation électroniques dans les bandes 3d-Ni dans les composés intermétalliques Ni-Ga [78-85], utilisant comme des techniques expérimentales : spectroscopie des rayons x de photoélectrons (XPS), spectroscopie d'absorption des rayons x (XAS), spectroscopie d'impédance bioélectrique (BIS), spectroscopie de photoémission de résonance (RESPES) aux bords de seuils d'absorption Ni 3p et Ni 2p. La structure électronique du système Ni-Ga a également été étudiée par des mesures de résistivité électrique et de la chaleur spécifique [86]

Récemment, une étude de photoémission de résonance ultraviolet sur NiGa a montré que la bande de valence améliorée par résonance avait à peu près la même intensité que celle de l'élément pur Ni, ce qui indiquait que les interprétations données pour l'étude de la structure électronique de système Ni-Ga sont les mêmes que celles du système Ni-Al [87,88] et puisque Al et Ga ont la même valeur d'électronégativité, les propriétés électroniques des composés de système Ni-Ga doit être similaire aux composés de système Ni-Al. Comme il y a des indices expérimentaux (susceptibilité magnétique [89], densité électronique [90], température supraconductrice [91] et chaleurs de formation des phases intermédiaires [92,93] ainsi que les valeurs des rapports entre rayons atomiques) en faveur d'un transfert de charge entre l'élément IIIB (Al, Ga) et l'élément de transition (Ni), ce qui ajoute une composante ionique à l'énergie de cohésion. Il semble établi que ce transfert se fait de l'élément IIIB (Al, Ga) vers l'élément de transition T(Ni) et que les états électroniques d de ce dernier sont remplis de préférence. D'après le travail de Wenger *et al.* [94] le transfert de charge affectant Al s'opère aux dépens des électrons 3s en faveur des électrons 3p. On pourrait donc admettre un mécanisme semblable pour le gallium.

Puisque les calculs précis de la structure de bandes n'existent que pour des arrangements atomiques simples tels que pour les structures du type CsCl, AuCu₃, il y a toujours un manque de calcul de structure de bande de système Ni-Ga en raison de la complexité des arrangements atomiques de la plupart des composés de ce système.

Références bibliographiques

- [1] Atkins P.W., Jones L. et Laverman L. *Principes de chimie*, 3^e éd. française, de Boeck 2014, (ISBN 978-2-8041-8731-6), p. 730
- [2] Huheey J.E., Keiter E.A. et Keiter A.L., *Chimie inorganique*, de Boeck 1996, (ISBN 2-8041-2112-7), p. 24
- [3] Scerri, Eric R., *The periodic table: its story and its significance*, Oxford University Press, 2007 (ISBN 0-19-530573-6), p. 239–240.
- [4] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, Relié (ISBN 978-1-420-09084-0), 2009, 90^e éd. 2804 p.
- [5] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, « Covalent radii revisited », *Dalton Transactions*, (DOI 10.1039/b801115j), 2008, p. 2832 - 2838
- [6] « Métaux non Ferreux » [archive], sur Fédération des entreprises du recyclage (consulté le 23 octobre 2014)
- [7] Kittel, Charles, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 1996 (ISBN 0-471-14286-7), p. 449.
- [8] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd. Relié (ISBN 978-1-420-09084-0) 2804 p
- [9] Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez,, *Dalton Transactions*, (DOI 10.1039/b801115j) 2008, p. 2832 - 2838
- [10] J. H. WESTBROOK and R. L. FLEISCHER, (Wiley, Chichester, 1994) Vols. 1 and 2.
- [11] G. SAUTHOFF, “Intermetallics” (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995).
- [12] J.H. Westbrook, R.L. Fleischer, *Intermetallic Compounds-Principles and Practices*, Wiley, New York 1995.
- [13] M. Gerl, J. Issi, *Traité des matériaux*, Tome 8, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), (1997).
- [14]. C. YANAR, J. M. K. WIEZOREK and W. A. SOFFA, A. Turchi and A. Gonis (2000) p. 39.
- [15]. M. E. MCHENRY and D. E. LAUGHLIN, *Acta Mater.* 48 (2000) 223.
- [16]. K. TANAKA and K. MORIOKA, *Phil. Mag. A*, in press.

- [17] K. MORIOKA and K. TANAKA, edited by S. Hanada, Z. Zong, S. H. Nam and R. N. Wright (The Japan Institute of Metals, Sendai, 2001) p. 1703
- [18] R. Burch, NB Mason Absorption d'hydrogène par les alliages intermétalliques titane-cobalt et titane –nickel J Chem Soc Faraday trans I, 75 (1979), P. 561-577
- [19] <http://en.wikipedia.org/wiki/Gallium>
- [20] S. Markovski , K. Micke, K. W. Richter, F. J.J. van Loo, H. Ipser, Phase relationships in the ternary Ga–Ni–Sb system, Journal of Alloys and Compounds 302 (2000) 128–136.
- [21] D. Živković, I. Katayama, L. Gomidželović, D. Manasijević, R. Novaković, Comparative thermodynamic study and phase equilibria of the Bi-Ga-Sn ternary system, International Journal of Materials Research 98 (10) (2007) 1025-1030.
- [22] C.X. Zheng, W.X., Tang, D.E. Jesson, Asymmetric coalescence of reactively wetting droplets, Applied Physics Letters, 100 (7) (2012) 071903.
- [23] J.C. Wataha, R.G. Craig, C.T. Hanks, The release of elements of dental casting alloys into cell-culture medium, Journal of Dental Research, 70 (6) (1991) 1014-1018.
- [24] H. Ipser, Basic research on lead-free soldering, J. Min. Metall. Sect. B-Metall. 43 (2) B (2007) 109-112.
- [25] R. Ducher, R. Kainuma, K. Ishida, Phase equilibria in the Ni–Fe–Ga alloy system, Journal of Alloys and Compounds, 463 (2008) 213–219.
- [26] K. Oikawa, T. Ota, Y. Imano, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Phase Equilibria and Phase Transformation of Co-Ni-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy System, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 27(1) (2006) 75-82.
- [27] V.D. Buchelnikov, S.V. Taskaev, M.A. Zagrebin, D.I. Ermakov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, T. Takagi, The phase diagrams of Ni–Mn–Ga alloys in the magnetic field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 313 (2007) 312–316.
- [28] Wang J, Jiang C. Stabilité de phase et propriétés magnétiques des alliages Ni_{50-x}Cu_xMn₃₁Ga₁₉. Intermétalliques. 2013 ; 34 :14-17
- [29] Li Y, Wang J, Jiang C. Etude de Ni-Mn-Ga-Cu sous forme d'alliages à mémoire de forme monophasés à hystérésis large. Materials Science and engineering : A. 2011 ; 528(22-23) :6907-6911.
- [30] Khan M, Gautam B, Pathak A, Dubenko I, Stadler S, Ali S. Transitions intermatensitiques dans les alliages Ni—Mn-Fe-Cu-Ga de Heusler. Journal of Physics : Matière condensée. 2008 ; 20(50) : 505206
- [31] <http://www1.asminternational.org/asmenterprise/apd/BrowseAPD.aspx>

- [32] Hellner E. The Ni–Ga system. *Int J Mater Res.* 1950; 41:480.
- [33] Pearson WB. A nickel–gallium superlattice (Ni₃Ga). *Nature.* 1954; 173:364.
- [34] Pearson WB, Rimek DM. The constitution of nickel–gallium alloys in the region 0–35 atomic % gallium. *Can J Phys.* 1957; 35(10):1228.
- [35] Feschotte F, Eggimann P. Comparison between the cobalt–gallium and nickel–gallium binary systems. *J Less-Common Met.* 1979; 63(1):15.
- [36] Ipser H, Mikula A, Schuster W. Lattice parameter and melting behavior of the ternary B₂-phase in the Co–Ga–Ni system. *Monatsh Chem.* 1989; 120(4):283.
- [37] Micke K, Markovski SL, Ipser H, Loo FJJV. The nickel-rich part of the Ga–Ni phase diagram and the corresponding phase relations in the ternary Ga–Ni–Sb system. *Ber Bunsenges Phys Chem.* 1998; 102(9):1240.
- [38] Ikeda T, Nose Y, Korata T, Numakura H, Koiwa M. The homogeneity ranges of the L1₂-type intermetallic compounds Ni₃Ga and Ni₃Ge. *J Phase Equilib.* 1999; 20(6):626.
- [39] Ducher R, Kainuma R, Ishida K. Phase equilibria in the Ni-rich Portion of the Ni–Ga binary system. *Intermetallics.* 2007; 15(2):148.
- [40] Schmetterer C, Flandorfer H, Lengauer CL, Bros J, Ipser H. The System Ga–Ni: a new investigation of the Ga-rich part. *Intermetallics.* 2010; 18(2):277.
- [41] Zheng XY, Lin JC, Swenson D, Hsieh KC, Chang YA. *Mater Sci Eng B* 1989; 5(1):63.
- [42] Guerin R, Guivarc’h A. *J Appl Phys* 1989; 66(5):2122.
- [43] Le Clanche MC, Deputier S, Jegaden JC, Guerin R, Ballini Y, Guivarc’h A. *J Alloys Compd* 1994; 206:21.
- [44] Wang C, Qiao Z, Xing X, Xie Y. *Trans Nonferrous Met Soc China* 1998; 8(1):126.
- [45] P. Feschotte, P. Eiermann, *J. Less-Common Met.* (1979) 6315.
- [46] E. Hellner, *Z Metallkd.* 41(1950)480-4.
- [47] A.K. Niessen, A.R. Miedema, F.R. De Boer, R. Boom, *Physica B.* 152 (3) (1988)303.
- [48] E. Hellner, F. Laves, *Z Naturforsch Teil. A* 2 (1947)177.
- [49] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K Kelley, *American Society of Metals.* (1973)918.
- [50] D. Swenson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 453(1997)367.
- [51] J.N. Pratt, J.M. Bird, Martosudirjo, *SUSNTI. AD Rep.*, no 786609/8GA 1(1974).

- [52] L. Jingkui, X. Sishen, *Sci. Sin.* 26 (1983)1305.
- [53] T. Yamazaki, K. Terayami, T. Shimazaki, *J Mater Sci Lett.* 16 (1997)1357.
- [54] S.V. Yakovleva, S.T. Rogova, G.Z. Obukhova, R.N. Morzheedova, D.M.Karal'nik, USSR, *Nauchnye Trudy, Gosudarstvennyi Nauchno-Issledovatel'skii Proektnyi Institut Redkometallicheskoï Promyshlennosti* 57(1974)45.
- [55] S. Martosudirjo, J.N. Pratt, *ThermoChim. Acta.* 17(1976)183.
- [56] U. H'aussermann, M. Elding-Pont'en, C. Svensson, C. Lidin, *Chem Eur J.* 102(1998)1240
- [57] S. Bhan and K Schubert, *J. Less Common Met.*, 17, 73(1969)
- [58] M. Ellner, S. Bhan and K Schubert, *J, less-common Met*, 19, 245 (1969)
- [59] M. Ellner, K.J. Best, H. Jacobi, and K Schubert, *J, less-common Met*, 19, 294 (1969)
- [60] W. B. Pearson, *Nature (London)*, 173 (1964) 364.
- [61] W. B. Pearson ET D. M. Rimeck, *Canad. J. Phys.*, 35 (1957) 1228.
- [62] W. B. Pearson et L. T. Thompson, *Canad. J. Phys.*, 35 (1957) 349.
- [63] E. Hellner et F. Laves, *2. Naturforsch. Teil A*, 2 (1947) 177
- [64] P. Villars, and L. D. Calvert, “*Pearson's Handbook of Crystallographic Data for intermediate Phases*”, Vol. 2. American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.
- [65] M. Ellner, *J. Less-Common Met.*, 19 (1969) 294.
- [66] R. Ducher, R. Kainuma, K. Ishida, *J Alloys Comp.* 466(2008)208-213.
- [67] R. Ducher, R. Kainuma, K. Ishida K, *Intermetallics.* 15(2007)148-153.
- [68] Elliott RP. *Constitution of binary alloys. 1st Suppl.* New York: Mc Graw-Hill; 1965.
- [69] Shunk FA. *Constitution of binary alloys. 2nd Suppl.* New York: Mc Graw-Hill; 1969.
- [70] Hultgren R, Desai PD, Hawkins DT, Gleiser M, Kelley KK. *Selected values of the Thermodynamic properties of binary alloys.* Metals Park, Ohio: American Society for Metals; 1973. p. 918.
- [71] Polesya AF, Gudzenko VN. *Izv VUZ Tsvetn Metall* 1973; 16(2):143.
- [72] Lee SY, Nash P. In: Nash P, editor. *Phase diagrams of binary nickel alloys.* Materials Park, Ohio: ASM International; 1991. p. 133.
- [73] Grobner J, Wensel R, Fisher GG, Schmid-Fetzer R. *J Phase Equilib* 1999; 20(6):615.

- [74] Micke K, Markovski SL, Ipser H, van Loo FJJ. Ber Bunsenges Phys Chem 1998; 102:1240.
- [75] Haussermann U, Elding-Ponteín M, Svensson C, Lidin C. Chem Eur J 1998; 4:1007.
- [76] G. H. Cha, S. Y. Lee, and P. Nash, in T. B. Massalski (ed), “*Binary Alloy Phase Diagrams*”, ASM International Materials Park, OH. 2nd edition, (1990) 2853.
- [77] S. Y. Lee, and P. Nash, in T. B. Massalski (ed). “*Binary Alloy Phase Diagrams*”, ASM International, Materials Park, OH. 2nd edition, (1990) 1829.
- [78] L.-S. Hsu, K.-L. Tsang, S.-C. Chung, Intl. J. Mod. Phys. B 12(1998) 2757.
- [79] L.-S. Hsu, G.-H. Gweon, J.W. Allen, J. Phys. Chem. Solids 60(1999) 1627.
- [80] W.F. Pong, K.P. Lin, Y.K. Chang, M.-H. Tsai, H.H. Hsieh, J.Y. Pieh, P.K. Tseng, J.F. Lee, L.-S. Hsu, J. Synchrotron Rad.6 (1999) 731.
- [81] Y.K. Chang, K.P. Lin, W.F. Pong, M.-H. Tsai, H.H. Hsieh, J.Y. Pieh, P.K. Tseng, J.F. Lee, L.-S. Hsu, J. Appl. Phys. 87(2000) 1312.
- [82] L.-S. Hsu, R.S. Williams, Phys. Lett. A 178 (1993) 192.
- [83] L.-S. Hsu, R.S. Williams, J. Phys. Chem. Solids 55 (1994)305.
- [84] L.-S. Hsu, Phys. Rev. B 52 (1995) 10858.
- [85] L.-S. Hsu, K.-L. Tsang, S.-C. Chung, J. Magn. Magn. Mater.177-181 (1998) 1031
- [87]. J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht, R. Zeller, Z. Zolnierrek, P.A. Bennett, and Ch. Freiburg, Phys. Rev. B27, 2145 (1983).
- [88]. E.J. Suoninen and T.V.O. Valkonen, J. Phys. **F5**, 837 (1975).
- [86] L.-S. Hsu, Y.D. Yao, Y.Y. Chen, Mod. Phys. Lett. B 11 (1997)407.
- [89] E. Wachtel et K. J. Nier, Z. Metallkd., 56 (1965) 779.
- [90] W. H. Taylor, Acta Metall., 2 (1954) 684.
- [91] G. J. Bongi, J. Phys. F., 6 (1976) 1535.
- [92] P. Eggimann et P. Feschotte, J. Less-Common Met., 63 (1979) 15; Bull. Gallium, A4, (1975).
- [93] P. Eggimann et P. Feschotte, Bull. Gallium, A80 (1975).
- [94] A. Wenger, G. Burri et S. Steinemann, Solid State Commun, 9 (1971) 1125

Chapitre 2

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

2.1 Introduction

L'étude des propriétés physiques des matériaux occupe une importance dans la physique de la matière condensée. L'interprétation de ces propriétés nécessite de faire appel aux modèles et méthodes les plus élaborés de la physique fondamentale. Il s'agit en effet d'un problème à grand nombre de particule en interactions (problème à N corps), le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, ce problème exige de simplifier cette équation par diverses approximations, de manière à ce qu'elle puisse être résolue.

2.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en mécanique quantique, elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non relativiste, et remplit ainsi le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique, c'est une équation fonctionnelle dont l'inconnue est une fonction, la fonction d'onde, elle contient toute l'information que l'on peut connaître du système. Le carré de la fonction d'onde représente les densités de probabilités de résultats de toutes les mesures possibles d'un système.

L'équation de Schrödinger stationnaire :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Où H est hamiltonien non relativiste, que l'on peut écrire sous la forme d'une somme des énergies cinétiques et des énergies potentielles.

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} \quad (2.2)$$

Dans laquelle les termes T_n , T_e , V_{nn} , V_{ee} , V_{ne} correspondent à :

$$T_n = - \sum_i^A \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_i$$

$$T_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_i$$

$$V_{nn} = \sum_I \sum_{I < J} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} Z_J e^2$$

$$V_{ee} = \sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$V_{ne} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - R_I|} e^2$$

Avec :

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

V_{nn} : l'énergie potentielle de l'interaction répulsive noyau-noyau

V_{ee} : l'énergie potentielle de l'interaction répulsive électron-électron.

V_{ne} : l'énergie potentielle de l'interaction attractive électron-noyau

L'expression de l'Hamiltonien devient :

$$H\Psi = - \sum_i^A \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_i - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_i - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - R_I|} e^2 + \sum_I \sum_{I < J} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} Z_J e^2 + \sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{2.3}$$

Les unités utilisables en système CGS.

e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.

M : la masse du noyau.

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

R_I, R_J : définissent les positions des noyaux (I) et (J) respectivement.

Z_I, Z_J : sont les nombres atomiques des noyaux (I) et (J) respectivement

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est-à-dire le minimum globale de E est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent ; C'est le cas en particulier des effets d'échange et de corrélation électroniques, implicitement contenus dans $V_{int}(\vec{r})$, qui agissent à courte distance au sein du cortège d'électrons. C'est pourquoi des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée des années 20 afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée [1-3].

2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Constitue la première étape dans la simplification de l'équation de Schrödinger. De point de vue de Born-Oppenheimer [4], comme les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, on peut donc considérer que les électrons s'adaptent de manière adiabatique à la position des noyaux, et on néglige l'énergie cinétique des noyaux (T_n), et on étudie le mouvement des électrons dans un réseau cristallin rigide : les noyaux sont privés de leur statut dynamique et sont réduits à une charge qui est devenue externe au nuage électronique. Le problème à (Ne+Ni) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les Ne électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, le terme d'énergie cinétique nucléaire, indépendant des électrons, s'annule, et le terme d'interaction entre noyaux (V_{nn}) devient constant, que l'on peut choisir comme origine des énergies, il reste le terme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons, le terme de l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et le terme d'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. Le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born-Oppenheimer :

$$H_e = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (2.4)$$

$$H_e = \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_I^A \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} e^2 + \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

L'équation de Schrödinger est devenue :

$$H_{tot}\Psi = H_e\Psi = E_e\Psi \quad (2.6)$$

Dans la nouvelle équation toutes les variables liées aux noyaux des atomes sont réduit, est le problème réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres des électrons, mais il reste encore à traité le nombre important d'électrons qui propose une difficulté à résoudre cette équation, il faut donc introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock

2.2.2 Approximation Hartree-Fock

Le mouvement des électrons est indépendant et peut être réduit à la dynamique d'une particule dans un champ moyen crée pars les noyaux et celui qui généré pars les N-1 électrons restreints, c'est le principe de l'approximation de Hartree [5], qui s'applique dans un système à plusieurs électrons, la fonction d'onde peut être écrite comme un simple produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons (ce qu'on appelle produit de Hartree).

$$\Psi(r_1, r_2, \dots \dots r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad (2.7)$$

L'hamiltonien aussi peut être écrit sous forme mono-électronique et l'énergie de système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$H = \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_I^A \frac{e^2}{r_{iI}} Z_I + \sum_i^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{e^2}{r_{iI}} Z_I + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \quad (2.8)$$

$$H = \sum_i^N H_i \quad (2.9)$$

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \tag{2.10}$$

H_i est l'Hamiltonien correspondant à l'électron i

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_i + \dots + E_N \tag{2.11}$$

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \tag{2.12}$$

Le système électronique dans l'approximation de Hartree et incomplètement décrit, une des interactions manquantes est l'échange qui traduit le principe d'exclusion de Pauli [6], Ce principe est dû au fait que les électrons sont des fermions (spin 1/2) donc la fonction d'onde total doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree :

$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\Psi(r_2, r_1, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_N, \dots, r_2)$. Par conséquent deux électrons ne peuvent pas occupés le même état de spin-orbite, pour tenir compte le principe de Pauli on considère, Fock [7], suppose que la fonction d'onde du système à plusieurs corps peut être approximativement écrite sous la forme d'un déterminant de Slater [8] lorsque les particules sont des fermions. Les orbitales qui sont utilisées sont des orbitales de Slater qui ont été construites de telle façon à chaque électron ressent un champ moyen provenant des autres électrons.

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{bmatrix} \tag{2.13}$$

La méthode de Hartree-Fock est typiquement utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les atomes, molécule, nanostructures et solides, mais elle est de nos jours utilisée comme point de départ de résolution. Effectivement, cette méthode prend en compte l'impact de la densité électronique dans le terme de Hartree ainsi que le principe de Pauli à travers la forme d'un déterminant de Slater pour les fermions, mais elle oublie toutes les autres contributions de type corrélations associées aux systèmes à plusieurs corps interagissant. Cette énergie est définie comme la différence entre l'énergie exacte E_{exat} et l'énergie de Hartree-Fock E_{HF} selon :

$$E_{corr} = E_{exat} - E_{HF} \quad (2.14)$$

Pour inclure un minimum de corrélations, il faut passer à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, et qui est valable d'utiliser pour des gros systèmes. On part de la densité électronique, et non de la fonction d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue.

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit par conséquent d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT est que l'unique densité électronique de l'état essentiel du dispositif détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme l'énergie.

La formulation de la DFT est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article 1964 [9]. Le premier théorème stipule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel. Ainsi, selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental en minimisant l'énergie du système.

2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

- **Théorème 1 :** La densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. En d'autre terme le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé par la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental. Ce théorème permet ainsi d'exprimer $V_{ext}(r)$ comme une fonctionnelle de $\rho(r)$, c'est-à-dire le potentiel extérieur qui est une fonctionnelle de la densité électronique qui elle-même dépend de la position des électrons. Elle est notée :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d^3r \quad (2.15)$$

Par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental peuvent être exprimées comme une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r}) : E[\rho(\vec{r})], T_e[\rho(\vec{r})], V_{en}[\rho(\vec{r})]$. En utilisant la densité électronique dans l'équation de Born-Oppenheimer (2.4) nous avons :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{en}[\rho(\vec{r})] \quad (2.16)$$

En regroupant les fonctionnelles électroniques et en développant la fonctionnelle atomique :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d^3r + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.17)$$

Où : $F[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, T_e, V_{ee}, V_{en} sont respectivement l'énergie cinétique des électrons, le potentiel d'interaction électron-électron et l'énergie d'interaction électron-noyau, $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

Cette équation ne permet pas de connaître la densité associée au système étudié, un deuxième théorème qui est le principe variationnelle de Hohenberg et Kohn va être établi en utilisant plusieurs propriétés des fonctionnelles. Avec $F[\rho(\vec{r})]$ permet d'accéder à l'énergie fondamentale du système, il donne la plus basse énergie si la densité électronique est la véritable densité électronique de l'état fondamental.

- **Théorème 2 :** Le deuxième théorème dit que pour un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la

fonctionnel $E(\rho)$. La densité $\rho(\vec{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho)$$

$$E(\rho_0) = \min \{F[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)]\} \quad (2.18)$$

Pour déterminer l'énergie total d'un système de particules en interaction dans son état fondamental, il faut donner une formulation de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$, cependant il n'y a aucune expression explicite pour la description de l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction électron-électron.

2.3.2 Les équations de Kohn-Sham

Walter Kohn et Lu Sham ont proposé une idée qui consiste de remplacer un système d'électron en interaction par un système d'électrons sans interaction évoluent dans un potentiel externe [10], mais possédant la même densité que le système réel, dans ce cas, l'énergie cinétique T_e et l'énergie d'interaction électronique V_{ee} sont exprimés sans approximations, le reste d'énergie est regroupé dans un terme E_{xc} d'échange et corrélation, ceci revient à exprimer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par une nouvelle expression qui décrit la fonctionnelle d'échange-corrélation $Exc[\rho(r)]$, cette fonctionnelle contient des corrections pour l'énergie cinétique et pour l'interaction coulombienne.

$$E_{HK}[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}\rho(r)dr \quad (2.19)$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (2.20)$$

Où

$$\begin{aligned} T_e[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \\ &= T_s[\rho(r)] + T_c[\rho(r)] \end{aligned} \quad (2.21)$$

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

$T_c[\rho(r)]$: est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$\begin{aligned} V_{ee}[\rho(r)] &= E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \\ &= E_H[\rho(r)] + Ex[\rho(r)] \end{aligned} \quad (2.22)$$

$E_H[\rho(r)]$: est l'énergie de Hartree.

$Ex[\rho(r)]$: est le terme d'échange qui est négligé par Hartree.

L'expression de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ est donc :

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + T_c[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + Ex[\rho(r)] \\ &= T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + Exc[\rho(r)] \end{aligned} \quad (2.23)$$

Tel que :

$Exc[\rho(r)] = T_c[\rho(r)] + Ex[\rho(r)]$: est le terme d'échange et de corrélation.

Le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ s'écrit alors :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (2.24)$$

Où :

$V_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} e^2 dr'$: est le potentiel de Hartree.

$V_{xc} = \frac{\partial Exc[\rho(r)]}{\partial \rho}$: est le potentiel d'échange et de corrélation.

À l'aide de ce potentiel, l'équation de Schrödinger est remplacée par les équation de Kohn-Sham monoélectroniques et qui peuvent être résolus analytiquement :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.25)$$

Et à partir des fonctions propres φ_i issue de la solution de ces équations on peut déterminer la densité électronique du système multiélectronique d'origine :

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.26)$$

Le problème qui se pose c'est l'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation qui reste inconnu, et qui rendre la DFT une théorie inapplicable, nous avons besoin d'approximer le potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité local ou LDA* et *l'approximation de gradient généralisé ou GGA*

2.3.3 L'approximation de la densité local (LDA)

L'approximation local de la densité (LDA : Local Density Approximation) est basée sur l'idée de traité la densité électronique localement comme un gaz d'électron uniforme. Elle varie donc lentement en fonction de la cordonnée r . On écrit donc :

$$E_{xc} [\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (2.27)$$

Où, $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ sert à désigner l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron, la fonction $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (2.28)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu par la dérivé de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à ρ :

$$V_{xc} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho \frac{\partial \varepsilon_{xc}}{\partial \rho} \quad (2.29)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [11].

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho \right)^{1/3} \quad (2.30)$$

Cette équation peut s'écrire d'une autre façon en introduisant la variable r_s :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (2.31)$$

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4^{2/3}} r_s \quad (2.32)$$

Physiquement, cela signifie que ε_x est constant dans la sphère de rayon r_s , qui contient exactement la charge : plus r_s est petit, et plus les charges sont proches. Cela correspond à une région de haute densité

Afin de trouver des valeurs précises pour l'énergie de corrélation, des calculs sont faits par la méthode monte Carlo quantique établie par Ceperley [12] et par Ceperley et Alder [13]. Comme il y a d'autres travaux qui paramétrisent l'énergie de corrélation telles que ; par exemple, celle de Hedin-Lundqvist [14], Perdew-Zunger [15] Volko-Wilkes-Nusair [16]. L'énergie de corrélation donnée par Ceperley et Alder :

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2.33)$$

Une autre approche de l'approximation LDA et qui inclut la notion de spin, on parle alors d'approximation LSDA (Local spin Density Approximation) et qui a été proposée par John Slater (1900-1976) [17]. Elle sert à traiter des systèmes soumis à des champs magnétiques et des systèmes où les effets relativistes deviennent importants, dans ce cas l'expression de l'énergie d'échange-corrélation est comme ceci :

$$Exc[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] d^3r \quad (2.34)$$

Où : α, β expriment les spins bas et haut.

En pratique les fonctionnelles de la LDA sous-estiment l'énergie d'échange des atomes et molécules, parce qu'elles se basent sur un gaz uniforme d'électrons. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires réels sont généralement inhomogènes, c'est-à-dire la

densité électronique possède des variations spatiales. Des corrections mettant en évidence la non uniformité de ρ ont été élaborées. Parmi ces méthodes *L'approximation des gradients généralisée (GGA)* qui dépend également du gradient de la densité électronique.

2.3.4 *L'approximation des gradients généralisée (GGA)*

Augmentation de la précision des méthodes LDA et LSDA passe alors par l'utilisation d'un gaz d'électrons non uniforme. Dans ce cadre, la fonctionnelle décrivant l'échange-corrélation ne dépend plus seulement de la densité électronique mais aussi des dérivées de la densité ou bien elle consiste à introduire le gradient de la densité (Generalized Gradient Approximation (GGA)) [18,19].

Dans le cadre des méthodes GGA, la dérivée première de la densité est introduite comme une variable dans la fonctionnelle décrivant d'échange-corrélation. Donc L'énergie d'échange-corrélation définie dans l'approximation GGA est décrite par:

$$E_{xc}^{GGA} [\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta] d^3r \quad (2.35)$$

α, β expriment les spins bas et haut.

Les fonctionnelles GGA sont regroupées en deux types de procédures différents, l'un est de nature empirique et consiste en une interpolation des résultats numériques des résultats expérimentaux obtenus sur la plupart des molécules, on peut citer comme un exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée PW (Perdew-Wang) [20], ou bien toujours MPW (modified Perdew-wang) [21]. La seconde procédure consiste à construire la fonctionnelle sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle), les fonctionnelles d'échange P (Perdew86) [22] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [23] sont construites de cette manière. L'expérience montre que la fonctionnelle GGA fournit de meilleurs résultats pour le calcul des liaisons chimiques, qu'elles soient covalentes, ioniques, métalliques ou de type hydrogène. Elle échoue toutefois lors de l'évaluation des forces de Van der Waals, sauf peut-être PBE.

2.3.5 *Résolution des équations de Kohn-Sham*

L'équation de Kohn Sham montre qu'il y a une interdépendance potentiel-densité, cette approche conduit à un problème self-consistant (auto cohérent) résolu par une procédure

itérative, on commence cette opération par donné une forme bien définie de potentiel V_{ext} et une valeur arbitraire de la densité considérée comme une valeur de départ, en calculs en boucle les valeurs de la densité qui permet de calculer le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, et par conséquent construire l'hamiltonien, en diagonalisant cet l'Hamiltonien pour trouver les valeurs propre et les fonction d'ondes et l'énergie totale, finalement on arrive à une nouvelle densité, qu'on considère comme une nouvelle valeur d'entré pour faire une deuxième itération, cette procédure est répété jusqu'à on atteindre la condition de convergence. La figure 2.1 illustre bien cette procédure.

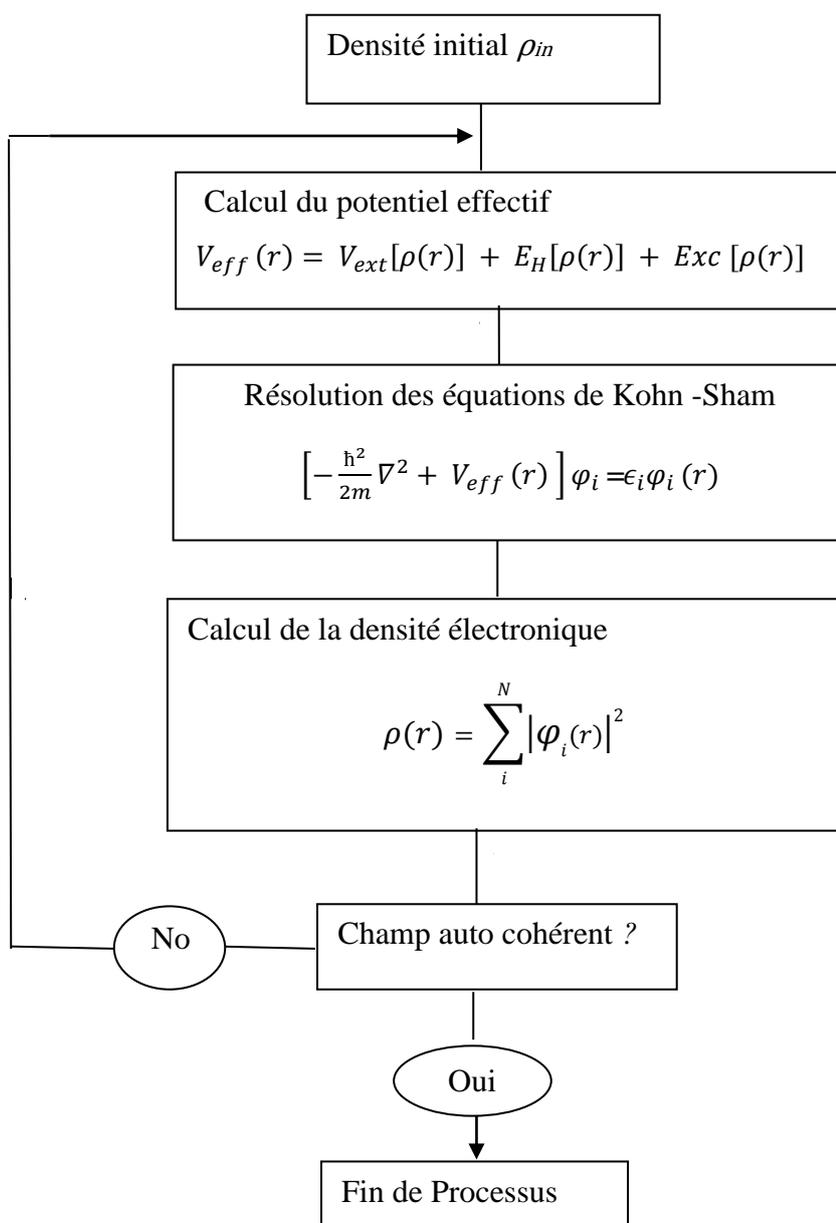


Figure 2.1: Schéma de cycle autochèrent pour la résolution des équations de Kohn-Sham

Références bibliographiques

- [1] “Theoretical Study of the adsorption of methanol on a (110) surface of alumina”, International IUPAC Congress 1997.
- [2] “Theoretical Study of the adsorption of methanol on a (110) surface of alumina”, General Assembly of the Swiss Chemical Society 1997.
- [3] Theoretical investigation of the mechanism of water exchange in the rhodium (III): preliminary results”, General Assembly of the Swiss Chemical Society 1998
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457. (1927).
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [6] Pauli, W. *Phys. Rev.* 1940, 58, 719
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930)
- [8] Slater, J.C. *Phys. Rev.* 1930, 48, 35. (b) Slater, J.C. *Adv. Quantum Chem.* 1972, 6, 1
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn, dans *Phys. Revu.*, vol. 136, 1964, p. B864-B871.
- [10] W. Khon, et L. J. Sham, dans *Phys. Rev.*, vol. 140, 1965, p. A1133-A1138.
- [11] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23, 542 (1927).
- [12] D. M. Ceperley, *Phys. Rev.*B18.3126 (1978)
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566 (1980).
- [14] L. Heldin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C: Solid state Phys.*, 4, 2064 (1971).
- [15] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J.Phys.* 58,
- [17] J.C.Slater, *Phys. Rev.*81, 385(1951)
- [18] J.P. Perdew, P. John, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985), 1665–1668.
- [19] J.P. Perdew, *Physica B* 172 (991), 1-6.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, dans *Phys. Rev. B*, vol. 54, 1996, p.16533-16539.
- [21] C. Adamo et V. Barone, dans *J. Chem. Phys.*, vol. 108, 1998, p. 664.
- [22] J. P. Perdew et Y. Wang, dans *Phys. Rev. B*, vol. 33, 1986, p. 8800-8802.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, dans *Phys. Rev. Lett.* vol. 77, 1996, p. 3865-3868

Chapitre 3

Ondes planes et pseudopotentièl

3.1 Introduction

Afin de simplifier la résolution des équations de Kohn-Sham, il faut faire des autres approximations de type techniques, il s'agit essentiellement du choix des fonctions de base et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs, et cela permet de réduire le nombre d'équation à résoudre ; c'est-à-dire l'utilisation de pseudo potentiel. Le concept pseudopotentiel a été introduite dans les années 1930 par Fermi [1] pour simplifier les calculs des structures électroniques sans introduire les états atomiques des cœurs et les potentiels fort qui les liens, par la suite, Hellman développe cette notion pour le calcul les structure électronique des métaux alcalins [2], Bachelet et Hamann [3] ont développé des pseudopotentiels pour un grand nombre d'élément du tableau périodique, ces premiers pseudopotentiels sont qualifiés d'empiriques, ce qui signifie qu'ils ne sont pas obtenus par calcul mais paramétrés afin d'avoir une première concordance avec la valeur expérimental. Ces pseudopotentiels va permettre en une dizaine d'années d'augmenter le champ des connaissances dans le domaine de l'état solide avant d'être remplacés par des pseudopotentiels *ab initio*s plus efficaces.

3.2 Pseudopotentiel

L'idée de pseudopotentiel consiste de considérer les électrons de cœurs fortement liés comme des charges fixes et on ne traite que les électrons de valence puisque seuls les états de valence qui participent aux liaisons atomiques et par conséquent à la plupart des propriétés physiques. L'application de cette idée est de remplacer le potentiel coulombien fort créé par les noyaux et les électrons de cœurs par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence afin d'éliminer les oscillations des fonctions d'ondes des électrons de valence dans la région de cœur, où la région de cœur est définie lors de la construction du pseudopotentiel par un rayon de coupure r_c . En dehors du cœur les pseudo fonctions doivent coïncider avec les fonctions d'onde du système avec tous les électrons, et le pseudopotentiel agit comme le potentiel réel sur les électrons de valence. La génération d'un pseudopotentiel se fait à partir d'un atome isolé et on impose que les énergies propres obtenues avec le pseudopotentiel soient égales aux énergies atomiques réelles ou « all electron ». L'hypothèse principale est alors d'admettre que le pseudopotentiel construit pour un atome donné est transférable, c'est-à-dire que les résultats obtenus restent corrects si l'atome placé dans un certain environnement chimique.

La transférabilité est le principal avantage de la technique pseudopotentiel sur toute les implémentation DFT électronique. Les pseudopotentiels construits à partir d'une configuration électronique fixe d'un atome ou d'un ion isolé et reproduisent ainsi les propriétés de diffusion d'un noyau dans cette configuration particulière. Ils peuvent également être utilisés de manière fiable pour toute autre configuration atomique ou dans divers environnements à l'état solide en raison de la façon dont ils sont générés, ce qui garantit les bonnes propriétés de diffusion sur une large plage d'énergie.

La figures ci-dessus illustre la pseudisation des fonctions d'onde de valence et de potentiel.

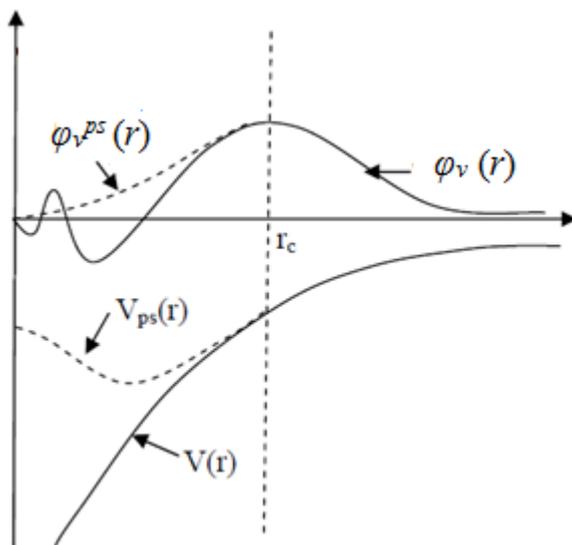


Figure 3.1: Le potentiel et la fonction d'onde totale (all electrons) en contenu et le pseudopotentiel et la pseudo-fonction d'onde en pointillé, le rayon de cut-off r_c

Plusieurs types de pseudopotentiel ont déjà été développés [4]. Certains est ajusté de telle manières que la charge intégré dans la région de cœur ionique correspondant à la pseudo-fonction soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudopotentiel est dit à norme conservée. D'autre types font appel à des pseudopotentiel ne conservent pas la norme, ces pseudopotentiels sont caractérisés par des fonctions d'onde arbitrairement lissés dans les régions du cœurs (ex. pseudopotentiel de Vanderbilt également appelés pseudopotentiel ultrasoft ou USPP).

3.2.1 Pseudopotentiel à norme conservée

L'approche de pseudo potentiels à norme conservée a été développé par Hamann, Schlüter et Chiang en 1979 [5]. La première étape dans la génération d'un pseudopotentiel à norme conservée consiste à réaliser un calcul atomique *ab-initio* tous électrons. La configuration électronique de l'atome peut être choisie arbitrairement. Généralement il s'agit de l'atome à l'état neutre. Le calcul se fait au départ de l'équation de Kohn-Sham rédigée sous sa forme radiale :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{-Z}{r} + V_H + V_{xc} \right] rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (3.1)$$

La fonction d'onde réelle est ensuite remplacée par une pseudofonction d'onde à laquelle est associée par un pseudopotentiel choisi pour reproduire correctement les propriétés des états de valence.

Ces pseudopotentiels construits de telle sorte qu'ils vérifient certaines caractéristiques qui sont :

1- Les énergies propres correspondent à la fonction d'onde réelle et les pseudo-énergies sont identiques.

$$\varepsilon^{PS} = \varepsilon^{TE} \quad (3.2)$$

2- Les pseudo fonctions d'onde de valence sont construites de manière d'être égales aux fonctions d'onde de valence tous électrons au-delà de rayon de coupure r_c (rayon de cœur).

$$\varphi^{ps}(r) = \varphi^{TE}(r) \text{ pour } r > r_c \quad (3.3)$$

3- À l'intérieur de r_c les pseudo fonctions d'onde diffèrent des vraies fonctions d'onde mais ils ont de même norme, que l'on peut traduire par :

$$\int_0^{r_c} r^2 \varphi^{ps*}(r) \varphi^{ps}(r) dr = \int_0^{r_c} r^2 \varphi^{TE*}(r) \varphi^{TE}(r) dr \quad (3.4)$$

3- Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde tous électrons et de la pseudofonction d'onde ainsi que leur dérivée première par rapport à l'énergie sont égales pour tout $r \geq r_c$.

Une fois la pseudofonction d'onde obtenue, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence $V_{scr,l}^{ps}$ se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale :

$$V_{scr,l}^{ps} = \varepsilon_{nl} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{nl}^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{nl}^{ps}] \quad (3.5)$$

L'inversion de l'équation de Schrödinger permet d'obtenir le pseudopotentiel ionique en enlevant au pseudopotentiel écranté (l'écrantage des électrons de valence). Cela est fait en soustrayant le potentiel de Hartree $V_H^{ps}(r)$ et d'échange-corrélation $V_{xc}^{ps}(r)$ calculés à partir des pseudofonctions d'onde. On obtient un pseudopotentiel ionique :

$$V_{ion,l}^{ps} = V_{scr,l}^{ps} - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r) \quad (3.6)$$

Chaque composante du moment angulaire de la fonction d'onde verra un potentiel différent dans la région du cœur. On écrit généralement le pseudopotentiel ionique sous forme d'une partie locale (dépendant seulement de r) et en partie non-locale qui prend en compte la dépendance en l . On écrit la forme semi-locale du pseudopotentiel comme :

$$V_{ion,l}^{ps} = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{nom\ local,l}^{ps}(r) \hat{P}_l \quad (3.7)$$

Où :

$V_{ion,local}^{ps}(r)$: est le potentiel local.

$V_{nom\ local,l}^{ps}(r)$: est le potentiel nom local pour la composante de moment angulaire l .

\hat{P}_l : est l'opérateur de projection du moment angulaire l .

Ce pseudopotentiel ionique est le pseudopotentiel qui doit remplacer $v_{ext}(r)$ dans les équations de Cohn et Sham.

Le pseudopotentiel à norme conservée a rendu les calculs plus précis comme ils à une meilleure transférabilité, mais d'autre coté il pose un certain problème dans la mesure où les orbitales de valence sont localisées, qu'ils demandent un très grand nombre d'ondes planes pour les décrire correctement et cela exige une grande énergie de coupure et donc le temps de calcul.

3.2.2 Pseudopotentiel ultrasof

Les pseudo potentiel dit ultrasof (ultra mous) a été proposé par Vanderbilt [6]. Dans cette nouvelle approche, les pseudofonctions d'onde sont supposés être égales aux fonctions d'ondes de tous les électrons à l'extérieur de sphère de rayon de coupure r_c comme pour les pseudopotentiels à norme conservée, mais à l'intérieur de r_c elles sont les plus lisse possible. Afin de réaliser cette hypothèse, la contrainte de conservation de la norme est supprimée.

Pour compenser la norme entre la fonction « all électrons » et le pseudopotentiel, on introduit des charges augmentées localisées sur les noyaux. Le but de ce pseudopotentiel est réduire l'énergie de coupure nécessaire pour décrire des orbitales localisées en autorisant l'utilisation d'un rayon de coupure plus grand que pour le pseudopotentiel à norme conservée. Ce rayon facilite le calcul des structures pouvant contenir des centaines d'atomes. Cette approche apporte une nette amélioration en termes de précision et des douceurs des fonctions d'ondes, et puisque le rayon r_c est grand, donc on a besoin d'un petit nombre d'ondes planes pour la description des fonctions d'ondes ce qui réduit le temps de calcul et rend leur convergence rapide. Dans l'approche de Vanderbilt, l'énergie totale est donnée par :

$$E = \sum_{occ} \langle \varphi_j | T + V^{NL} | \varphi_j \rangle + \int d^3r V^L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] + E_{ii} \quad (3.8)$$

Où T est l'opérateur énergie, V^L la composante locale du pseudopotentiel, V^{NL} la composante non locale du pseudopotentiel de Vanderbilt, et φ_j les pseudo-fonctions d'onde.

La forme séparable non locale complète pour V^{NL} est :

$$V^{NL} = \sum_{mn} D_{nm}^0 |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (3.9)$$

Où, pour la simplicité, seulement un atome est considéré. Le pseudopotentiel est caractérisé par les fonctions β_m représentent les projecteurs localisés dans la région de cœur. les coefficients D_{nm} et la composante locale $V^L(r)$.

La partie angulaire des β_m est représentée par des harmoniques sphériques. Les fonctions radiales du temps (typiquement 1 ou 2 sont utilisées pour chaque lm) disparaissent en dehors du Cœur r_c .

Comme nous l'avons déjà signalé, la charge est donnée par le carré des pseudo-fonctions d'onde plus une contribution à l'intérieur des sphères.

$$\rho(r) = \sum_{occ} [\varphi_j^*(r) \varphi_j(r) + \sum_{nm} Q_{nm}(r) \langle \varphi_j | \beta_n \rangle \langle \beta_m | \varphi_j \rangle] \quad (3.10)$$

Où, les $Q_{nm}(r)$ sont les pseudo-charges, sur lesquelles on applique un processus de pseudodisisation. Elles sont déterminées durant la génération du pseudopotentiel.

Appliquons le principe variationnel aux trois équations précédentes, l'équation séculaire est :

$$H|\varphi_j\rangle = \varepsilon_j S|\varphi_j\rangle \quad (3.11)$$

Avec

$$H = T + V_{xc}(r) + V_H(r) + V^L(r) + \sum_{mn} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (3.12)$$

Et :

$$S = 1 + \sum_{mn} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (3.13)$$

Où 1 indique l'opérateur identité et :

$$q_{nm} = \int_{\alpha} d^3r Q_{nm}(r) \quad (3.14)$$

Est l'intégrale prise sur toute la sphère définie par r_c . Les D_{nm} sont les D_{nm}^0 avec un terme d'écran:

$$D_{nm} = D_{nm}^0 + \int_{\alpha} V(r) Q_{nm}(r) \quad (3.15)$$

Où V indique le potentiel local, donné par le pseudopotentiel local plus les potentiels d'échange et de corrélation et celui de Hartree.

3.3 Théorème de Bloch

Les ondes de Bloch sont des fonctions d'ondes décrivant les états quantiques des électrons soumis à un potentiel périodique. C'est notamment le cas du cristal parfait infini, les électrons sont soumis à un potentiel périodique ayant la symétrie de translation des atomes constituant le cristal. Le théorème de Bloch donne les solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un potentiel donné périodique, de ce fait de la symétrie de translation de potentiel, le théorème de Bloch résulte, dont l'énoncé est le suivant :

Soit $u(\vec{r})$ le potentiel de périodicité R , alors il existe une base de solution de l'équation de Schrödinger de la forme

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u(\vec{r}) \quad (3.16)$$

Où :

$u(\vec{r})$ est une fonction de période R c'est-à-dire :

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{R}). \quad (3.17)$$

Chaque fonction propre et chaque énergie propre doivent être indexées par un (des) nombre (s) quantique (s) notés n . les équations précédentes s'écrivent alors comme suit

$$\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad , u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.18)$$

$\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ est appelée fonction de Bloch.

L'indice k permet de différencier les états propre correspondants à une même énergie E_k

Le théorème de Bloch peut être énoncée autrement. En effet, on a la suite d'égalité :

$$\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}(\vec{r} + \vec{R})} u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{R}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.19)$$

$$\varphi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \varphi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.20)$$

3.4 Développement sur une base d'ondes planes

De ce qui précède, nous avons introduit une description utilisable de façon pratique du système (noyau+ électron). Nous sommes arrivés aux équations de Kohn et Sham, du type Schrödinger à une particule et qui se résolvent de façon autocohérente :

$$H_{eff}(r) \equiv \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (3.21)$$

Où maintenant $V_{eff}(r) = V_{pseud}(\rho(r)) + V_H(\rho(r)) + V_{xc}(\rho(r))$.

Pour résoudre l'équations de Kohn et Sham (3.21), on utilise le développement des fonctions d'ondes sur la base d'ondes planes.

L'utilisation d'onde planes comme fonctions de référence signifie que la fonction périodique $u_i(\vec{r})$ se décompose sur une base discrète d'onde planes où les vecteurs d'onde \vec{G} font partie du réseau réciproque du potentiel périodique selon la formule :

$$u_{i,k}(r) = \sum_G C_{i,k}(G) \exp(iG \cdot r) \quad (3.22)$$

Chacune fonction d'onde électronique $\varphi_i(r)$ peut se développée sur la base des ondes planes $|K\rangle$:

$$\varphi_i(r) = \sum_{i,K} \varphi_{i,K}(r) \quad avec \quad \varphi_{i,K}(r) = u_{i,k}(r) \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\vec{k}\vec{r}} = u_{i,k}(r) |K\rangle \quad (3.23)$$

Où K est le nombre d'onde restreint à la première zone de Brillouin.

Les fonctions d'ondes peuvent s'écrire :

$$\varphi_{i,K}(r) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_G C_{i,K}(G) \exp\{i(K + G) \cdot r\} \quad (3.24)$$

Où :

i : est l'index de bande

G : est le vecteur du réseau réciproque.

Ω : est le volume de la cellule dans l'espace réel et est donné par :

$$\Omega = a_1 \cdot (a_2 \cdot a_3) = a_2 \cdot (a_3 \cdot a_1) = a_3 \cdot (a_1 \cdot a_2)$$

a_i : sont les vecteurs de translation de l'espace réel.

N : nombre de maille.

En substitution l'équation (2-24) dans l'équation de Cohn et Sham (2-21) et après quelques opérations mathématiques, on obtient le système d'équations séculaire dont les $C_{i,K}(G)$ sont les vecteurs propres et les $\varepsilon_{i,K}$ sont les valeurs propres.

$$\sum_{G'} [|K + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G - G') + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G')] C_{i,K}(G') = \varepsilon_{i,K} C_{i,K}(G') \quad (3.25)$$

Dans cette formule, le terme d'énergie cinétique est diagonal et les différents potentiels sont calculé dans l'espace de Fourier. Les solutions de l'équation (3.25) sont obtenues par diagonalisation de l'Hamiltonien H dont les éléments de matrice sont donnés dans la partie entre crochets. La taille de la matrice est déterminée par la valeur de l'énergie de coupure E_{cut} .

Le développement sur une base finie d'onde planes permet la résolution des équations de Kohn et Sham par des techniques itératives : d'un problème de valeurs propres en passe à une forme matricielle.

La taille de la base utilisée est déterminée par un *cutoff* ou énergie de coupure d'énergie cinétique E_{cut} : on inclut dans la base les ondes planes d'énergie inférieure à E_{cut} .

L'utilisation des ondes planes apporte de nombreux avantages notamment au niveau de la simplicité et de la puissance des méthodes numériques utilisées.

3.5 Échantillonnage de la zone de Brillouin

Parmi les étapes suivies pour le calcul de la densité d'états et atteindre la convergence est de diagonaliser l'hamiltonien pour déterminer les états propres, mais le nombre de ce dernier est infiniment grand, à cause de grand nombre de vecteur \vec{k} qui appartenant à la zone de Brillouin. Enfin il est possible de limiter le nombre de point \vec{k} est de réduire le cout numérique de calcul.

Un solide doit être réduit en une supercellule, cette dernière sera transformée dans le réseau réciproque contenant la première zone de Brillouin (ZB) caractérisé par le vecteur d'onde \vec{k} . Par opération de symétrie, la première zone de Brillouin sera réduite en une zone de Brillouin irréductible (ZBI). Finalement, cette (ZBI) sera échantillonnée en un certain nombre de points k

Donc l'échantillonnage des points k consiste à diviser la ZBI en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour effectuer l'intégration dans la zone de Brillouin comme les méthodes de Chadi et Cohen [7], de Joannopoulos et Cohen [8], d'Evarestov et Smirnov [9], ou celle de Monkhorst et Pack [10]. C'est cette dernière méthode qu'utilisons dans nos calculs. La méthode consiste à établir un échantillonnage dans les trois directions $(\vec{k}_1 \wedge \vec{k}_2) \cdot \vec{k}_3$ de l'espace de la zone de Brillouin.

L'augmentation de nombre de point k rend le calcul plus précis, mais très long et ça nécessite du matériel informatique plus puissante, performant.

3.6 Energie de coupure

La base d'onde plane c'est une base mathématiquement complète, elle est souvent utilisée dans les calculs *ab initio*. Dans la formule générale de fonction d'onde de Bloch eq (3.24) il apparait le vecteur d'onde plane \vec{k} et le vecteur de réseau réciproque \vec{G} comme un indice. Et à cause de leurs grands nombres des vecteurs \vec{k} et \vec{G} qui appartenant à la zone de Brillouin ils correspondent une infinité d'ondes planes reproduit l'état fondamentale d'un système. Le problème de nombre de vecteur d'onde \vec{k} est résolu par l'opération de l'échantillonnage de la zone de Brillouin, et pour l'infinité de nombre de vecteur de réseau réciproque \vec{G} , on ne tient compte que les vecteurs de qui vérifient la condition suivante:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (3.26)$$

Où E_{cut} est l'énergie de coupure qui représente l'énergie maximale des ondes planes. Cette énergie permet de limiter le nombre d'onde planes, en enlève dans cette coupure Les ondes planes de grandes énergie cinétique. La relation entre le nombre d'ondes indépendant et l'énergie Cut-off est :

$$N_{pw} \approx N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (3.27)$$

Références bibliographiques.

- [1] E. Fermi, Nuovo cimento, 11,157(1934)
- [2] H.Hellman, the journal of Chemical Physics, Vol.3, n0 1, 1935, p. 61.
- [3] G.B.Bachel et, D.R.Hamann, and M. Schlüter.Pys.Rev.B, Vol.43, n⁰8, 1982, p.4199-4228
- [4] Warren E. Pickett, computer Physics Reports, vol. 9, n⁰ 3, avril 1989, p. 115-197.
- [5] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Physical Review Letters, vol. 43, n⁰ 20, 1979, p.1494-1497
- [6] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [7] D. J. Hadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 8, p5747 (1973).
- [8] J. D. Joannopoulos, M. L. Cohen, J. Phys. C 6, 1572 (1973). p. 1758, 1999.
- [9] R. A. Evarestov, V. P. Smirnov, Phys. Status Solidi, 119, 9 (1983).
- [10] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188-5192 (1976).

Deuxième Partie

Résultats et Discussion

Chapitre 4
Propriétés structurales et
électroniques

4.1 Propriétés structurales

4.1.1 Introduction

La première étape importante dans un calcul *ab initio* est la détermination des propriétés structurales du matériau à étudier. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite aux propriétés électroniques, élastiques, mécaniques et thermodynamiques.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats d'études des propriétés structurales des composés NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄.

4.1.2 Méthode du calcul

La méthode de calcul utilisée dans notre travail est la méthode de pseudo-potentielle couplée avec la base des ondes planes (PP-PW) [1] implémentée dans le code castep (Cambridge serial total package) [2] ce dernier est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [3-4], le potentiel électronique d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité local (LDA) développé par Ceperley and Adler et paramétrée par Perdew and Zunger [5-6]. La deuxième approximation utilisée est le gradient généralisé (GGA) avec une nouvelle fonction de Perdew-Burke-Ernzerhof (BPE) connue par BPESol pour les solides [7] et autre fonction connue par le nom Wu and Cohen (WC) [8]. L'interaction électron-ion est présentée par le pseudo potentiel ultrasoft de Vanderbilt [9], les optimisations géométriques sont effectuées dans le CASTEP à l'aide d'un algorithme BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-shanno) [10]. Les électrons des orbitales du Ni ($3d^8 4s^2$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) sont considérés comme des électrons de valence, l'énergie de coupure utilisée égale à 300eV. Pour l'intégration de la zone de Brillouin on a utilisé la méthode de Monkhorst et pack [11], avec une grille de 8x8x8 points- k pour les deux composés NiGa, Ni₃Ga et 3x3x3 points-k pour le composé Ni₃Ga₄.

4.1.3 Paramètres du calcul

Les alliages binaires NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄ cristallisent dans la structure cubique, le premier composé NiGa est de type CsCl avec un groupe d'espace pm-3m (221) [12]. La phase Ni₃Ga découverte par Pearson comme étant surstructure ordonnée de la solution solide α de Nickel, cette phase est de type Cu₃Au, de groupe d'espace Pm-3m [13-15], le dernier composé qui a

mis par Ellner, c'est le Ni_3Ga_4 qui dérive de NiGa par surstructure. Le groupe d'espace de ce composé est : Ia3d [16].

Les paramètres d'entrés des trois composés utilisés dans les calculs sont regroupés dans le tableau 4.1 suivant :

Tableau 4.1: Structures et positions atomiques des composés NiGa, Ni_3Ga et Ni_3Ga_4 .

Phase	Groupe d'espace	Paramètre de maille	Atome	Les coordonnées atomiques		
				x	y	z
NiGa	Pm-3m	$a = 2.886\text{Å}$	Ni	0	0	0
			Ga	0.5	0.5	0.5
Ni_3Ga	Pm-3m	$a = 3.58\text{Å}$	Ni (atome1)	0.5	0.5	0
			Ni (atome2)	0.5	0	0.5
			Ni (atome3)	0	0.5	0.5
			Ga	0	0	0
Ni_3Ga_4	Ia-3d	$a = 11.411\text{Å}$	Ni (48 atome)	0.125	0.375	0.875
			Ni (48 atome)	0	0	0.125
			Ga (16atome)	0	0	0

Les mailles conventionnelles des composés NiGa, Ni_3Ga et Ni_3Ga_4 sont construites selon les paramètres expérimentales mentionnés dans le tableau ci-dessus, elles sont représentées dans les figures 4.1, 4.2, 4.3 respectivement.

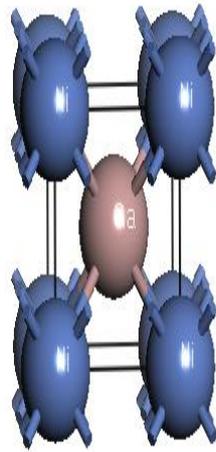
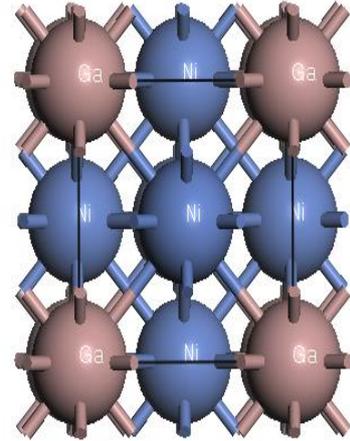
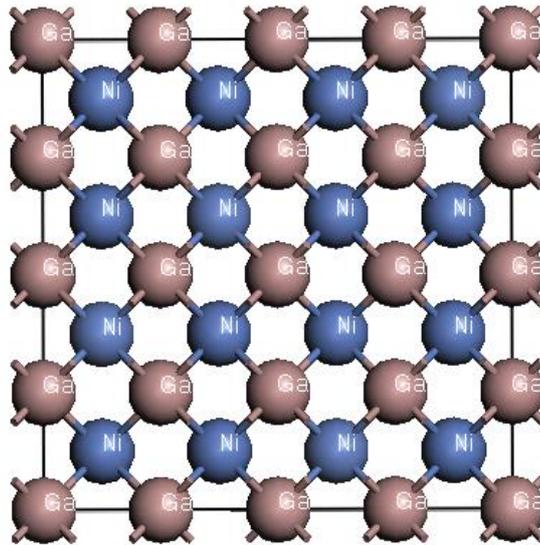


Figure 4.1 : Structure cristalline NiGa

Figure 4.2 : Structure cristalline de Ni₃GaFigure 4.3 : Structure cristalline de Ni₃Ga₄

4.1.4 Résultats du calcul

Les figures 4.4, 4.5 et 4.6 présentent la variation relative de volume en fonction de la pression. Les résultats obtenus pour les paramètres des mailles et les modules de compressibilité B et leur dérivée B' sont donnés dans le tableau 4.2. On a aussi cité dans le tableau des données expérimentaux et des résultats théoriques obtenus par des autres méthodes.

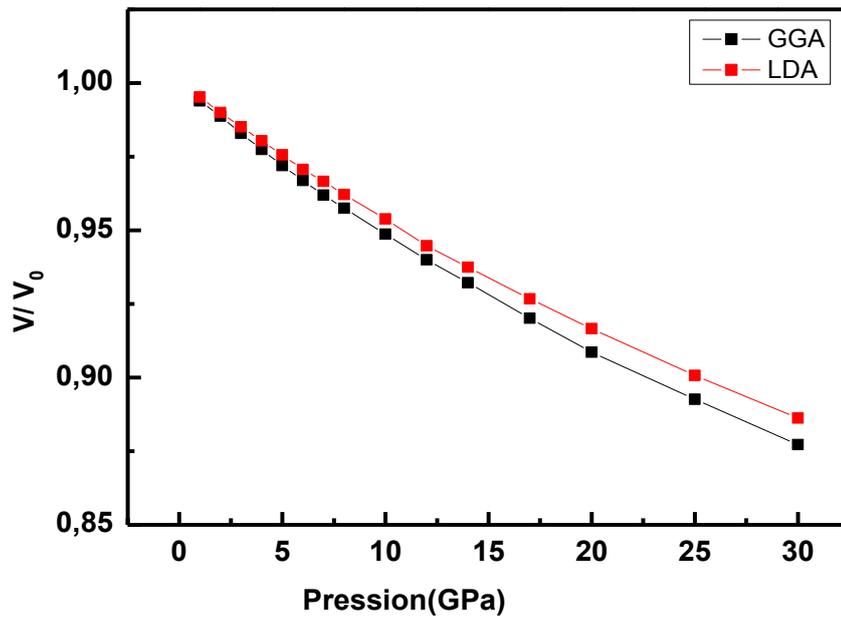


Figure 4.4 : Variation relative du volume en fonction de la pression de composé NiGa

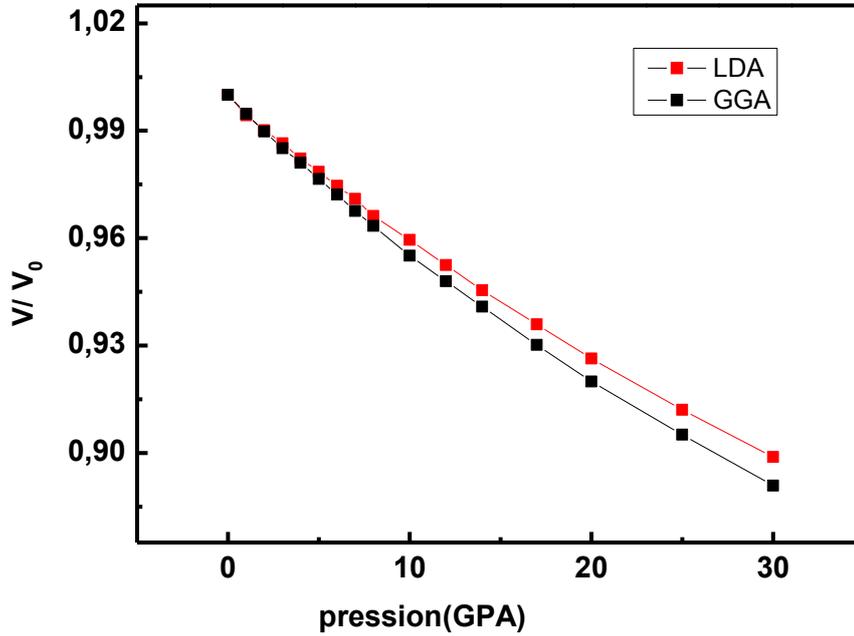


Figure 4.5: Variation relative du volume en fonction de la pression de composé Ni₃Ga

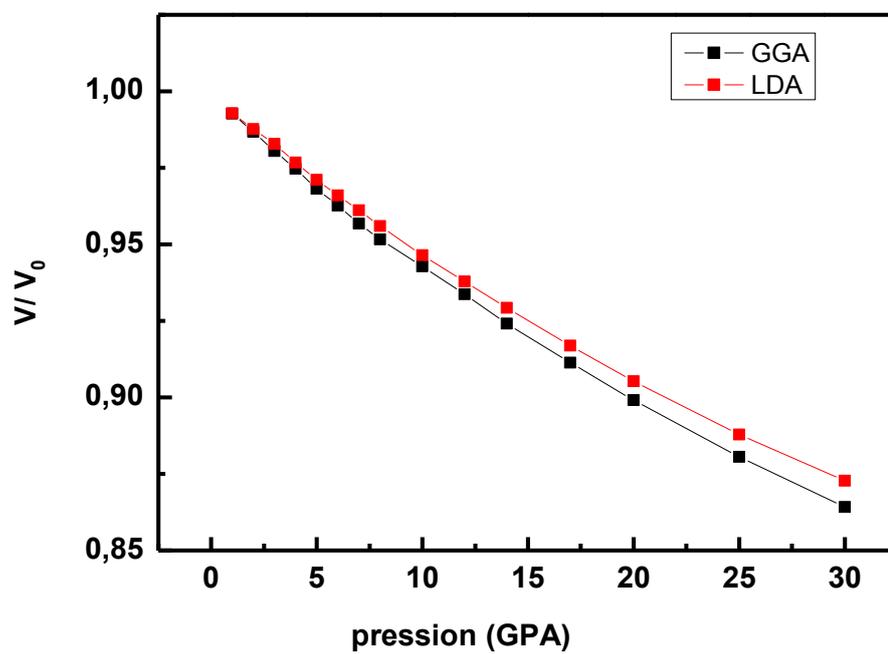


Figure 4.6 : Variation relative du volume en fonction de la pression de composé Ni_3Ga_4 .

Tableau 4.2: Paramètres des mailles en A^0 , modules de compressibilité et leurs dérivée en GPa des composés NiGa, Ni₃Ga, Ni₃Ga₄

		Nos calculs	Expérimentales	Autres calculs
NiGa				
LDA	a	2.861	2.886 [17]	2.923 [18]
	B	189.4	2.895 [18]	
	B'	4.491		
GGA	a	2.895		
	B	170.11		
	B'	4.687		
Ni₃Ga				
LDA	a	3.520	3.58[19]	3.47[20] 3.59[21]
	B	207.05	146[19]	249[20] 183.6[21]
	B'	5.19		
GGA	a	3.569		
	B	185.73		
	B'	4.86		
Ni₃Ga₄				
LDA	a	11.277	11.411[22]	
	B	160.222		
	B'	4.62		
GGA	a	11.414		
	B	146.805		
	B'	4.60		

L'étude des propriétés physiques des composés précédents exige le calcul de paramètre de réseau à l'équilibre, donc la première étape dans ce travail est de faire l'optimisation géométrique qui s'effectue en calculant la variation relative de volume en fonction de la pression, la gamme du changement de la pression considéré est entre 0-30 GPa, les valeurs de la pression en fonction du volume sont interpolées par l'équation de Birch-Murnaghan [23].

$$p = \frac{3}{2} B \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (4.1)$$

Où B , B' sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, V_0 le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

A partir de tableau 4.2 on peut constater que les résultats de nos calculs sont généralement concordés avec l'expérience avec quelques légères différences. Si on commence par le composé NiGa on trouve que le paramètre de réseau calculé en utilisant l'approximation LDA est inférieur de la valeur expérimentale de 0.87% et supérieur de la valeur expérimentale de 0.31% en utilisant l'approximation GGA, il est en bon accord avec la valeur expérimentale donné par la référence [17]. Pour le composé Ni₃Ga on peut dire que le résultat de paramètre de réseau donné par l'approximation GGA est plus proche de la valeur expérimentale que le résultat donné par LDA avec des erreurs d'environ 0.2% et 1.6% respectivement. Notre résultat de paramètre de la maille pour le composé Ni₃Ga₄ (11.414Å) est en bon accord avec la valeur l'expérimental (11.411Å) donné par la référence [22] lors de l'utilisation de l'approximation GGA avec une erreur d'ordre 0.02% tandis que l'approximation LDA sous-estime ce paramètre de l'ordre 1.18%.

La valeur de module de compressibilité de composé Ni₃Ga calculé par GGA est en bon accord avec la valeur théorique [20], il diffère de la valeur expérimentale par une incertitude 21%.

En ce qui concerne le module de compressibilité des composés NiGa et Ni₃Ga₄, il n'y a aucune mesure expérimentale disponible dans la littérature afin de faire une comparaison.

- Nous remarquons que la valeur du module de compressibilité B diminue en allant de Ni₃Ga à NiGa à Ni₃Ga₄; Ni₃Ga₄ est plus compressible que NiGa et ce dernier est plus compressible que Ni₃Ga.

4.2 Propriétés électroniques

4.2.1 Introduction

Afin d'étudier et de comprendre bien le comportement électronique des composés NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄, nous avons calculé la structure de bande de ces composés. La structure de bande nous donne la variation de l'énergie des électrons en fonction de vecteur d'onde \vec{k} , en pratique, les valeurs de ce vecteur \vec{k} sont restreintes à la première zone de Brillouin.

4.2.2 Structure des bandes

Les propriétés électriques des matériaux, sont expliquées actuellement par la théorie des bandes d'énergie. D'où cette théorie est venue ?

Dans un atome isolé, les électrons occupent des niveaux d'énergie particulier et distincts. Quand des atomes se rapprochent pour former un solide, le principe d'exclusion de Pauli indique que pas plus de deux électrons dans le solide peuvent avoir la même énergie. Quand deux atomes se réunissent pour former une liaison covalente, le même principe de Pauli serait violé si les niveaux énergétiques des deux électrons de la liaison étaient les mêmes. Par conséquent les niveaux énergétiques de ces électrons se divisent en deux niveaux d'énergie différents. Si le nombre d'atomes augmente, ces deux niveaux se subdivisent eux même en d'autres niveaux d'énergie très voisins ce qui donne finalement des bandes d'énergie. C'est la valeur de l'énergie de cette bande qui va fixer les propriétés électriques du matériau. La largeur de la bande est de l'ordre de l'électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomique.

Les solides ont une structure de bandes ; on distingue les bandes d'énergies permises, et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi, et qui montre qu'à 0K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de fermi, ou niveau de fermi. Sa valeur est caractéristique du cristal considéré. Donc, les propriétés du solide tels que électroniques, optiques et autres, dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction. Les structures de bandes électroniques calculées le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin sont

représentées sur les figures 4.7,4.8,4.9. Les structure de bandes des trois composés sont presque similaires et montre le caractère métallique des composés étudiés.

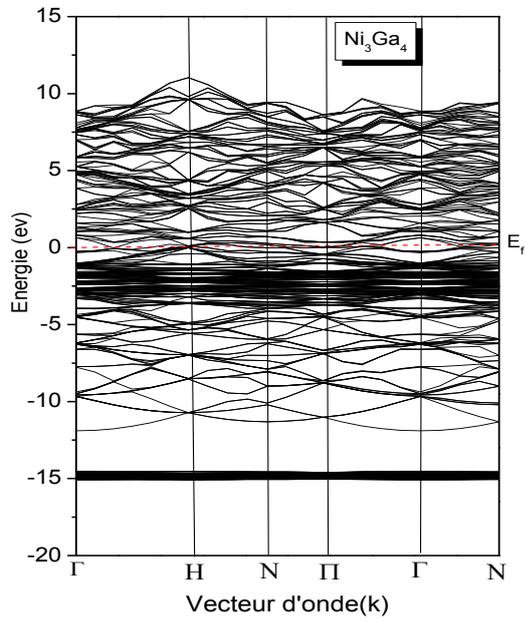


Figure 4.7 : Structure des bandes de Ni₃Ga₄

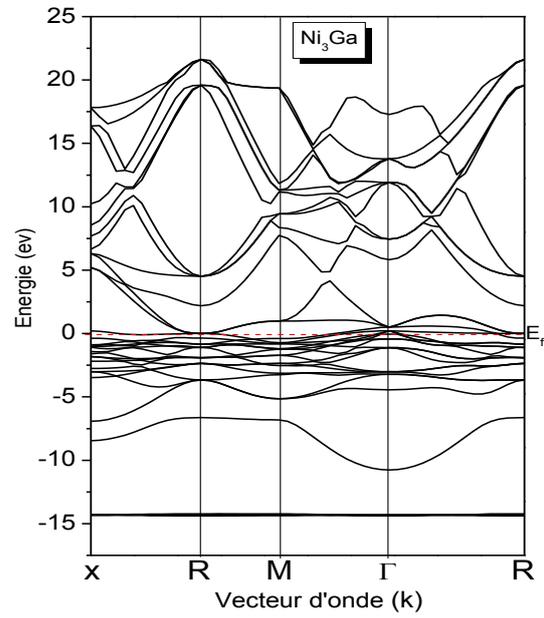


Figure 4.8 : Structure des bandes de Ni₃Ga

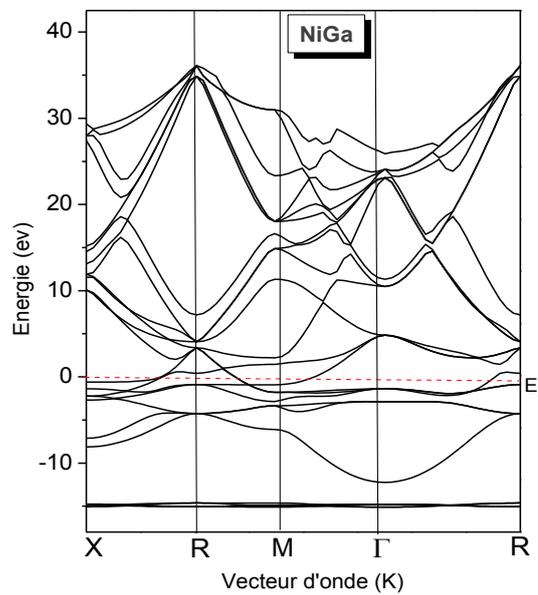


Figure 4.9 : Structure des bandes de NiGa

4.2.3 Densité d'états

La densité d'états comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Elle permet d'étudier les propriétés électroniques, elle nous donne aussi des informations sur le comportement des électrons de valences. La projection de la densité d'états sur les orbitales s, p, d donne les densités d'états partielles qui permettent de déterminer les liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Plus précisément, on définit la densité d'états $g(E)$ par le fait que $g(E)dE$ est le nombre d'états électroniques disponibles, avec une énergie comprise entre E et $E + dE$, par unité de volume du solide ou par maille élémentaire du cristal étudié. Le concept de densité d'états existe pour les bosons (photon, phonons, etc.) aussi bien que fermion. Cette quantité peut être calculée dès lors que la relation de dispersion est connue.

Les structures des états énergétiques des composés intermétalliques NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄ montrent les caractéristiques suivantes :

- Les états Ni- 3d se situent principalement en dessous et près du niveau de fermi.
- Aux dessus de la région de seuil, une densité des états de Ni-3d relativement petit en comparaison avec ceux des états Ni-4sp et Ga-4sp. Les densités des états Ni-4sp et Ga-4sp s'étalent sur une large gamme d'énergie car sont plus délocalisés ou étendus.
- Nos calculs révèlent également que le grand pic et qui situé juste aux dessous de niveaux de fermi est principalement apporté par des états dérivés Ni-3d qui s'hybrident avec les états Ga-4sp
- D'un autre côté, et aux dessus de niveau de fermi la densité d'état est contribuée par les états partiels dérivées de Ga-4sp qui s'hybrident avec les états Ni-3d/4sp.

✓ La densité d'états de composé NiGa

La densités d'états totale et partielle de composé NiGa sont représentées par la figure 4.10

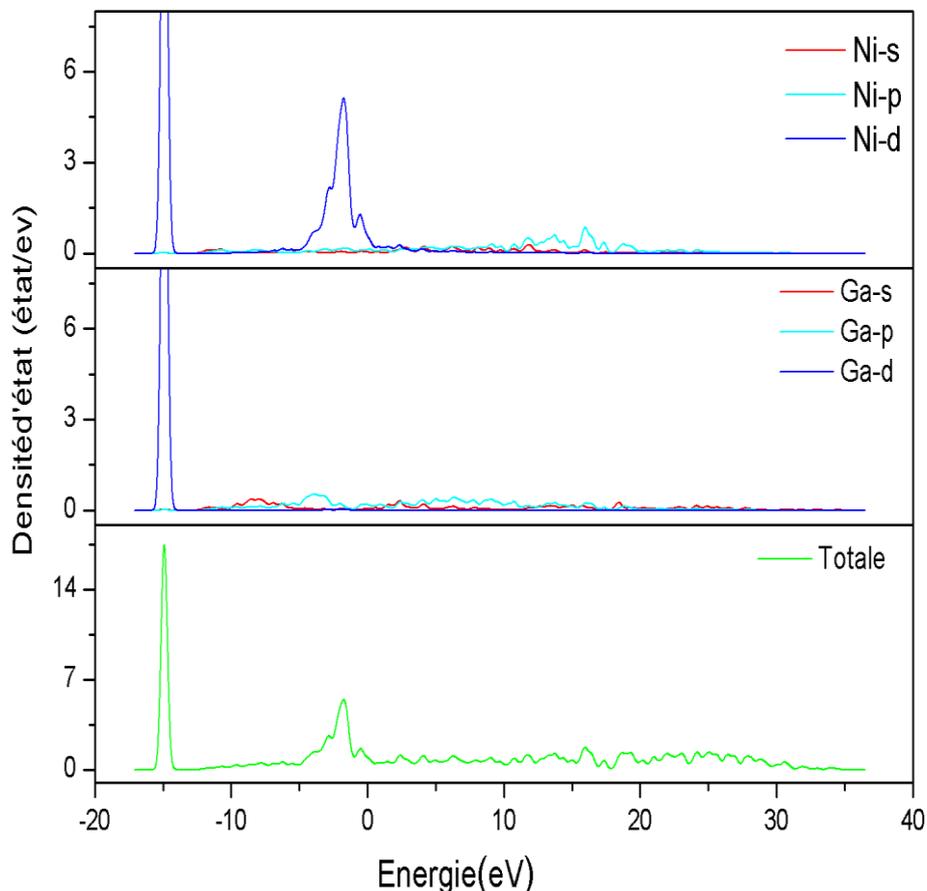


Figure 4.10: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) de composé NiGa

La région de la bande de valence de composé NiGa, est divisé en deux ensembles que nous appellerons bande faible et bande haute énergie, ce qui il est confirmé par la figures 4.10. Nous avons analysé la contribution des atomes à chaque série de bandes en décomposant la densité totale en contribution d'orbitales s, p, d. De toute évidence, la bande de valence entre -15.77ev à -14.12ev, à son origine des orbitales Ga-d. La bande située à 6ev juste au-dessous de niveaux de Fermi, est constitué par l'orbitale Ni-d, avec une faible contribution des orbitales s, et p de l'atome Ga comparable avec les états Ni-d. Les états de la bande de conduction délivrent des orbitales " s" et "p" de l'atome Ni et Ga.

✓ La densité d'états de composé Ni₃Ga

La densité d'états total et partielle sont représentées par les figures : 4.11

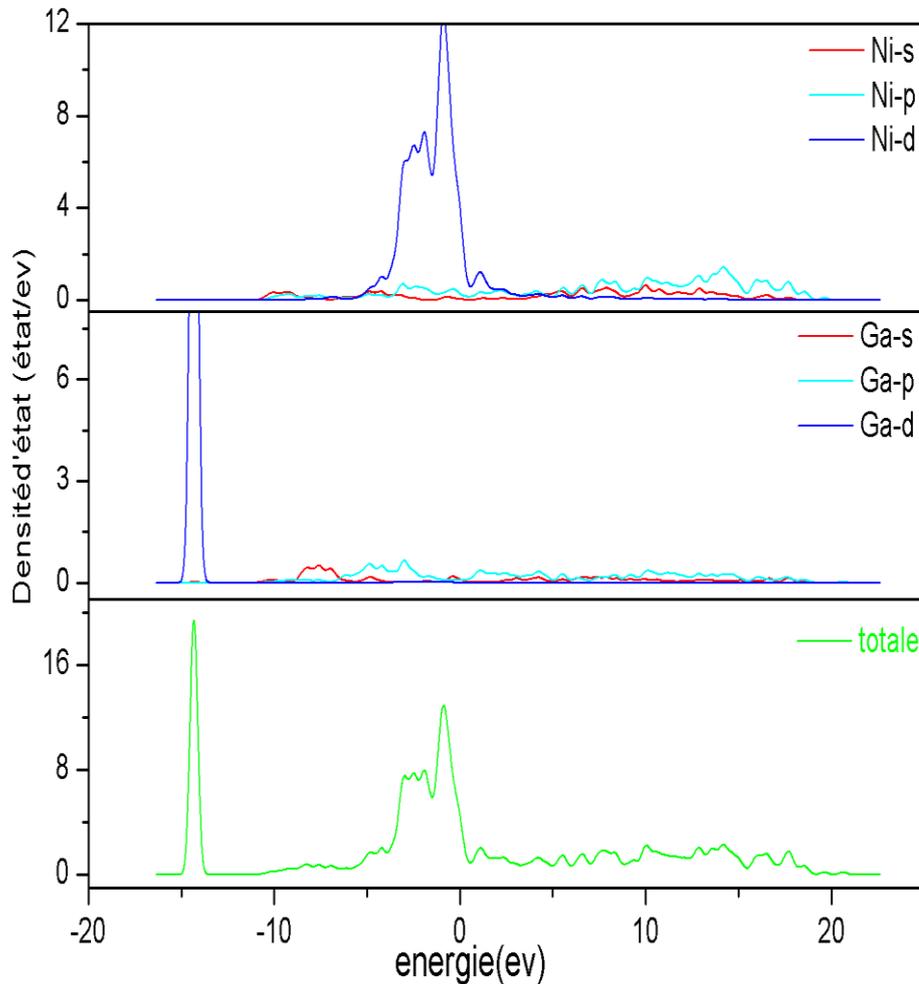


Figure 4.11: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) de composé Ni₃Ga

On peut observer à partir de la figure 4.11 qu'il y a deux bandes de valences, la première bande de valence caractérisé par une grande densité d'état se trouve entre -14.91eV et -13.73ev contribue dans l'état "d" de l'atome Ga. La bande de valence à -6ev jusqu' au niveau de fermi, on trouve que la contribution de l'orbitale "d" de l'atome Ni est dominante, comme il y a une contribution de l'orbitale s et p de l'atome Ga.

Au dessus de niveau de fermi, on trouve la contribution des états "s" et "p" des atomes Ni et Ga qui s'étalent sur une grande gamme d'énergie avec une faible densité.

✓ La densité d'états de composé Ni_3Ga_4

La densité d'états total et partielles de composé Ni_3Ga_4 sont représentées par les figures 4.12

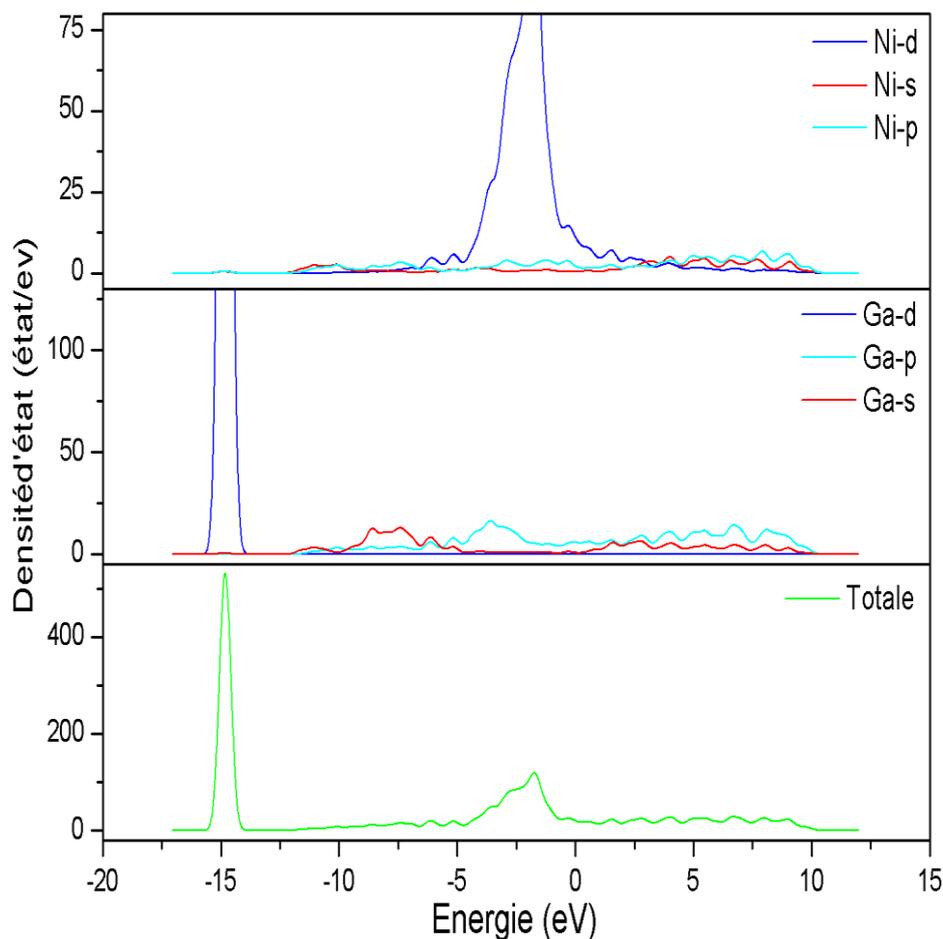


Figure 4.12: Densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) de composé Ni_3Ga_4

La densité d'état total de composé Ni_3Ga_4 se compose par deux bandes de valence, le maximum de la première bande est centré sur la valeur d'énergie -15eV. Cette bande issue de l'orbitale "d" de l'atome Ga. La deuxième bande délivre de l'orbitale "d" de l'atome Ni avec une grande densité d'états près de niveau de Fermi avec une faible contribution des orbitales "s" et "p" de l'atome Ga. Cette bande s'étale entre -8.42eV jusqu'à niveau de Fermi.

La bande de conduction caractérisée par la contribution des états "s" et "p" des atomes de Nickel et de Gallium.

Chapitre 5
Propriétés élastiques et
mécaniques

5.1 Propriétés élastiques

5.1.1 Élasticité

Lorsqu'un corps est soumis à une contrainte externe (σ), celui-ci subit à des déformations, qui dépendent de l'intensité de ses contraintes, si elles sont faibles on trouve que les déformations sont proportionnelles aux tensions appliquées ; c'est la loi de Hooke

$$\sigma = C\varepsilon \quad (5.1)$$

La constante de proportionnalité C est une caractéristique du matériau. Cette constante s'appelle le constant élastique.

Si on s'intéresse à un petit élément de matière subissant de petite déformation, alors sa loi de déformation est linéaire et réversible quel que soit la sollicitation. On peut donc généraliser la loi de Hooke, en l'exprimant sous une forme matricielle. On définit la contrainte et la déformation localement par un tenseur $3 \times 3 = 9$ composantes, le tenseur des contraintes $[\sigma_{ij}]$ et le tenseur des déformations $[\varepsilon_{kl}]$. Donc, la loi de Hooke généralisée pour un corps à trois dimensions s'écrit ;

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (5.2)$$

C_{ijkl} est un tenseur appelé tenseur d'élasticité qui traduit le comportement élastique du matériau. Ce tenseur d'ordre 4 avec 81 éléments.

Les tenseurs $[\sigma_{ij}]$ et $[\varepsilon_{kl}]$ étant symétriques. Le tenseur C_{ijkl} vérifie les relations

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} \quad (5.3)$$

De plus, en supposant que le tenseur des contraintes peut être dérivé d'une énergie potentielle, on peut montrer que le tenseur des constants élastiques est invariant par permutation des paires d'indices :

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (5.4)$$

L'existence de ces relations réduit le nombre de coefficients indépendants à 21. Il s'agit d'un nombre maximum, valable pour les réseaux cristallins sans symétrie autre que celle de translation (système réticulaire triclinique).

De fait de ces propriétés de symétrie, le tenseur C_{ijkl} peut être représenté sous la forme d'une matrice 6x6, où les directions représentent les directions de la déformation.

On ne considère que les éléments indépendants de $[\sigma_{ij}]$ et $[\varepsilon_{kl}]$, la relation

$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}$ peut écrire :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1113} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2213} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3313} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2313} & C_{2312} \\ C_{1311} & C_{1322} & C_{1333} & C_{1323} & C_{1313} & C_{1312} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1213} & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

Pour simplifier l'écriture, on adopte toujours la notation de Voigt, en remplaçant chaque pair d'indices par un seul indice comme suit ;

$$\begin{array}{ll} 11 \longrightarrow 1 & 32 \text{ ou } 23 \longrightarrow 4 \\ 22 \longrightarrow 2 & 21 \text{ ou } 12 \longrightarrow 5 \\ 33 \longrightarrow 3 & 31 \text{ ou } 13 \longrightarrow 6 \end{array}$$

Alors la loi générale de Hooke sous forme matricielle s'écrit ;

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

Dans le cas de la symétrie cubique, cette matrice comporte seulement trois éléments indépendants non nuls ; C_{11} , C_{12} et C_{44} . La relation entre les tenseurs de contrainte, d'élasticité et déformation devient ;

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 00 & 00 & 00 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 00 & 00 & 00 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 00 & 00 & 00 \\ 00 & 00 & 00 & C_{44} & 00 & 00 \\ 00 & 00 & 00 & 00 & C_{44} & 00 \\ 00 & 00 & 00 & 00 & 00 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

5.1.2 Résultats du calcul

Les résultats de nos calculs pour les C_{ij} sont donnés dans le tableau 5.1. Le calcul fait par les deux approximations : l'approximation LDA est l'approximation GGA-BP_{Esol} pour NiGa, Ni₃Ga₄, et pour le composé Ni₃Ga on a utilisé l'approximation GGA-WC.

Tableau 5.1 : Les constantes élastiques C_{ij} en GPa des composés NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄

	LDA	GGA	Expérimentales	Autres calculs
NiGa				
C_{11}	208.57	171.59		
C_{12}	163.58	145.56		
C_{44}	89.94	84.19		
Ni ₃ Ga				
C_{11}	288.86	264.14	191[24]	296[20]
C_{12}	192.53	169.99	123[24]	226[20]
C_{44}	127.74	116.39	108[24]	202[20]
Ni ₃ Ga ₄				
C_{11}	207.03	175.47		
C_{12}	162.31	108.56		
C_{44}	85.89	83.70		

- Les valeurs de C_{11} et C_{12} trouvées par GGA de composé Ni₃Ga sont inférieures à celles trouvées par l'expérience [24], cette surestimation est de l'ordre d'environ 27%, tandis que la constante C_{44} surestime de 7%.

- On remarque que les C_{ij} de composé Ni₃Ga sont surestimés par les deux approximations.

- Les résultats des constantes élastiques obtenus par GGA concernant le composé Ni₃Ga sont plus proches de l'expérimental que ceux trouvés par LDA et les calculs théoriques de référence [20].

- Les valeurs de C_{ij} de composé Ni₃Ga sont supérieures aux valeurs de C_{ij} de composé NiGa et Ni₃Ga₄.

- Pour les deux autres composés NiGa et Ni₃Ga₄, il n'existe pas des valeurs expérimentales et théoriques comparables avec lesquelles ils ont été calculés.

Les critères de la stabilité mécanique du matériau sont exprimés en termes de constantes d'élasticité C_{ij} d'où pour un cristal cubique, elle sont données par [39].

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (5.9)$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (5.10)$$

$$C_{44} > 0 \quad (5.11)$$

Ces critères sont satisfaits à la pression nulle ce qui implique que ces trois composés sont mécaniquement stables.

5.1.3 Effet de la pression sur les C_{ij}

Les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont déterminées en fonction de la pression pouvant atteindre 50 GPa. Ces constantes élastiques à des pressions élevées (jusqu'à 50 GPa) sont schématisées sur les figures 5.1, 5.2, 5.3

- Les figures montrent qu'il y a dépendance linéaire des constantes élastiques avec la pression.
- Les constantes élastiques augmentent lorsque on augmente la pression.
- L'accroissement des constantes élastiques des composés étudiés avec la pression traduit sa grande résistance à la déformation sous une charge appliquée.
- La constante élastique C_{11} est la plus sensible avec la variation de la pression que les autres constantes élastiques.

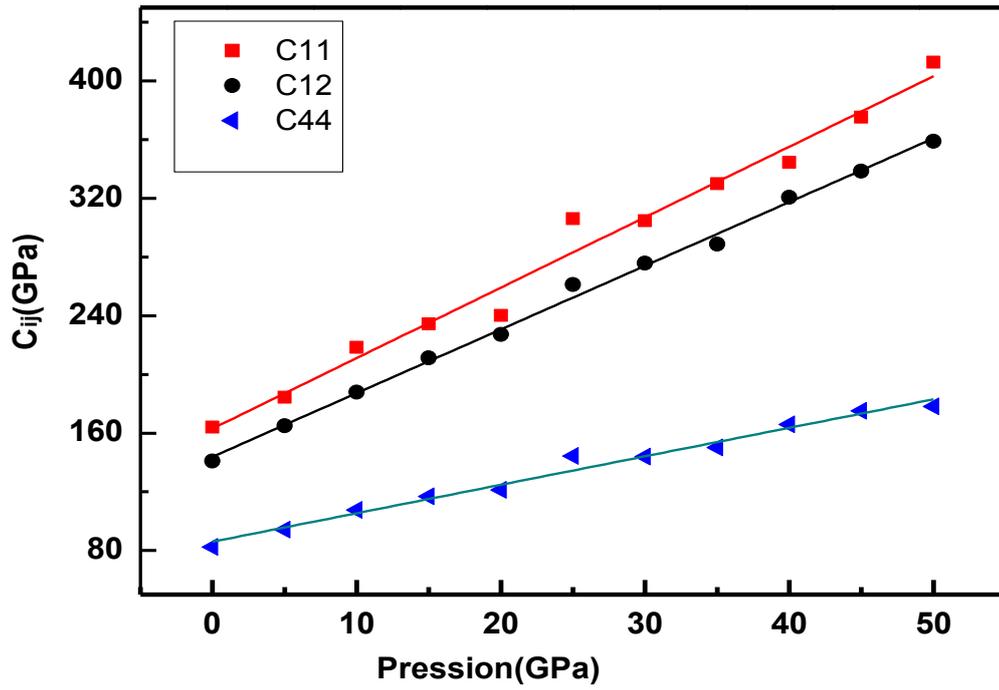


Figure 5.1 : La variation de C_{ij} en fonction de la pression pour le composé NiGa

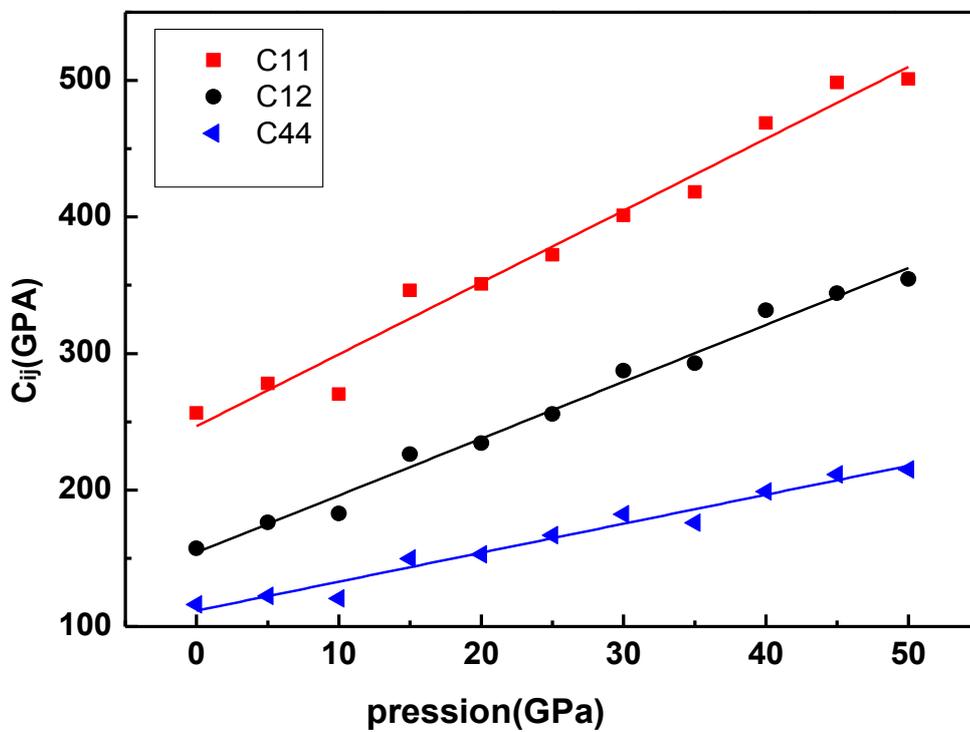


Figure 5.2 : La variation de C_{ij} en fonction de la pression pour le composé Ni₃Ga

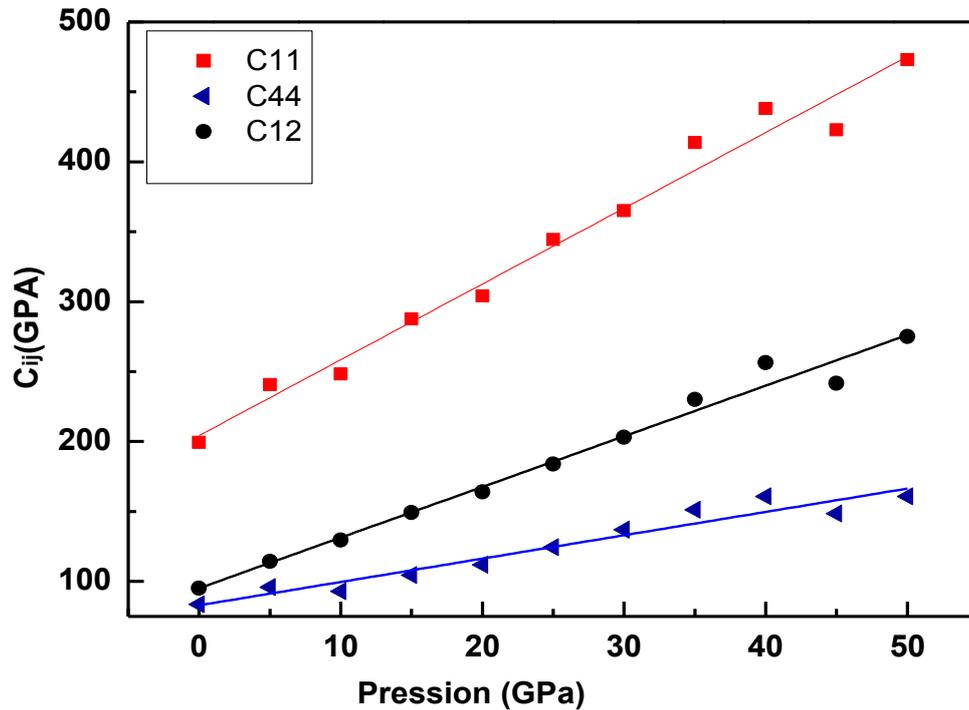


Figure 5.3 : La variation de C_{ij} en fonction de la pression pour le composé Ni_3Ga_4

5.2 Propriétés mécaniques

Une propriété mécanique est une propriété caractéristique d'un matériau qui décrit son comportement lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs contraintes mécaniques. Sous l'effet d'une contrainte, certains matériaux se déforment (ex : caoutchouc) alors que d'autres résistent (ex : verre) ou encore se brisent (ex : porcelaine). Le fait que le matériau ne réagisse pas tous de la même façon sous l'effet des contraintes est fonction de leur propriété mécanique. Les modules qui caractérisent le comportement mécanique des matériaux sont : E , B , G , ν et A .

5.2.1 Caractéristiques mécaniques du matériau

- **Ductilité**: capacité à être mis en forme, à être travaillé.
- **Dureté** : la dureté d'un matériau définit la résistance relative qu'il oppose à la pénétration d'un corps plus dur.

- **Souplesse** : capacité à subir de grandes déformation sans déformation irréversible (ressorts).
- **Fragilité** : se dit d'un matériau qui n'empêche pas la propagation d'une fissure, mauvaise résistance au choc
- **Ténacité**: est la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure ; cela s'oppose à la fragilité.

5.2.2 Modules d'élasticités

Un module d'élasticité est une grandeur intrinsèque d'un matériau, définit par le rapport d'une contrainte à la déformation élastique provoquée par cette contrainte. Les déformations étant sans dimension, les modules d'élasticité sont homogènes à une pression et leur unité SI est donc le pascal ; en pratique on utilise plutôt un multiple, le MPa ou le GPa.

5.2.2.1 Module de Young

Le module de Young E ou module d'élasticité représente le rapport de la contrainte en traction ou en compression sur la déformation du matériau dans son domaines d'élasticité, il caractérise la rigidité de celui-ci, Le module de Young est fonction de l'intensité des liaisons chimique du matériau. Il est donné par cette relation :

$$\frac{F}{s} = \sigma = E\varepsilon \quad (5.12)$$

Où : σ : la contrainte normale

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} : \text{allongement relatif ou déformation} \quad (5.13)$$

Le module de Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100% de la longueur initiale d'un matériau (il doublerait donc de longueur).

Un matériau dont le module de Young est très élevé est dit rigide.

5.2.2.2 Module de cisaillement

Le module de cisaillement ou module de glissement est la constante qui relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau isotrope.

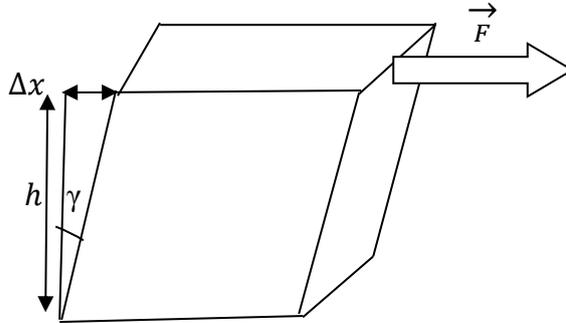


Schéma de principe du cisaillement.

$$\sigma = G \frac{\Delta x}{h} \text{ où } \sigma = \tau \text{ et } \frac{\Delta x}{h} = \gamma \quad (5.14)$$

G : module de cisaillement

τ : Contrainte de cisaillement

γ : Angle de déformation

Le module de cisaillement (G), est une grandeur physique intrinsèque à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement.

5.2.2.3 Module de compressibilité

Le module de compressibilité mesure la diminution de volume sous l'effet d'un changement de pression. Le module de compressibilité donné par cette relation :

$$B = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} \quad (5.15)$$

V : volume du corps

p : pression exercée sur le corps

5.2.3 Facteur d'anisotropie

Le facteur d'anisotropie A égal à 1 pour un cristal isotrope, l'écart par rapport à cette valeur est une mesure de degré d'anisotropie du solide.

Les paramètres mécaniques : B , G , E , ν , A , sont liées avec les constantes élastiques et entre eux par les équations suivantes :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad (5.16)$$

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (5.17)$$

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad \text{Où } G_R \text{ et } G_V \text{ donné par les relations suivantes :} \quad (5.18)$$

Où G_R et G_V donné par les relations suivantes :

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (5.19)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (5.20)$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (5.21)$$

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (5.22)$$

5.2.4 Coefficient de Poisson

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

Pendant une sollicitation en traction (ou compression) le matériau ne se déforme pas seulement dans la direction de la force appliquée, les déformations ε_y et ε_z sont induites suivant les deux axes perpendiculaires à la direction de la contrainte σ_x .

$$\varepsilon_y = \varepsilon_z = -\nu\varepsilon_x \quad (5.23)$$

ν : coefficient de poisson, il prend les valeurs entre -1 et 0.5.

si $\nu < 0.5$: volume augmente sous l'effet d'un effort de traction.

si $\nu = 0.5$: la déformation se fait à volume constant.

si $\nu > 0.5$: le volume diminue sous l'effet d'un effort de traction.

L'expression de module de Young (E) en fonction de module de cisaillement (G) et du coefficient de poisson (ν) s'écrit :

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (5.24)$$

Les résultats de nos calculs concernant les paramètres mécaniques sont illustrés dans le tableau ci-dessous, on a aussi calculé le rapport B/G proposé par Pugh [25]. Ce rapport associé à la ductilité ou à la fragilité d'un matériau. Si cette valeur est supérieure à 1.75 le matériau est ductile, s'il est inférieur à cette limite le matériau donc fragile.

Tableau 5.2: valeurs de modules de compressibilité B (GPa), l'anisotropie A , module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), le coefficient de poisson ν et le rapport B/G . des composés NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄

	B	G	E	B/G	ν	A
NiGa						
LDA	178.57	51.93	142.02	3.44	0.37	3.99
GGA-BPE _{sol}	154.24	41.07	113.17	3.75	0.38	6.46
Ni ₃ Ga						
LDA	224.64	86.41	134.86	2.49	0.40	2.65
GGA-WC	201.37	80.96	131.02	2.60	0.39	2.47
Expérimentales	146[24]	68[24]	176[24]	2.15[24]	0.39[24]	3.16
Autres calculs	249[20]	103[20]	270[20]	2.42[20]	0.43[20]	
	183.6[21]					
Ni ₃ Ga ₄						
LDA	144.25	72.83	150.90	1.98	0.34	1.50
GGA-BPE _{sol}	129.84	69.25	138.07	1.87	0.33	1.60

Les remarques qu'on peut les tirer à partir de ce tableau :

-On remarque une forte anisotropie de ses composants, et le NiGa a un maximum d'anisotropie que Ni₃Ga et Ni₃Ga₄, cela est peut-être dû à l'existence des défauts dans le réseau cristallin de composé NiGa et avec une quantité considérable comparatif en Ni₃Ga.

-La valeur de B/G qui détermine si un matériau fragile ou ductile, est supérieur à la valeur critique 1.75, ce qui implique que les trois matériaux sont ductiles, et cette ductilité diminue de NiGa vers Ni₃Ga₄ (NiGa > Ni₃Ga > Ni₃Ga₄)

-Les résultats trouvés pour le module de cisaillement G pour le composé Ni₃Ga sont supérieures de la valeur expérimentale [24] par un ordre de 19-24% et pour le module de

Young, les résultats sont inférieurs de la valeur expérimentale de même référence par un ordre 30-34%.

-La valeur de module de compressibilité B a été calculée par les constantes élastiques des trois composés en utilisant l'approximation LDA et GGA en se rapprochant de la valeur interpolée par l'équation de Birch-Murnaghan, cela pourrait être estimation de la fiabilité et de la précision de nos calculs des constantes élastiques pour ces composés.

- Le composé Ni_3Ga a la grande valeur de module de compressibilité puis le composé NiGa , ensuite Ni_3Ga_4 .

-Les valeurs élevées des modules d'élasticité indiquent que les composés NiGa , Ni_3Ga et Ni_3Ga_4 sont caractérisés par une très grande dureté et rigidité, et aussi par une forte liaison chimique entre les atomes. L'ensemble de ces caractéristiques traduit le caractère métallique des composés Ni-Ga.

-La valeur de coefficient de Poisson de Ni_3Ga est bien cohérente avec la valeur expérimentale.

-Le rapport de Poisson ν prend habituellement des valeurs entre -1 et 0.5. La valeur -1 correspond à la limite inférieure où le matériau ne change pas sa forme, alors que 0.5 est la limite supérieure quand le volume ne change pas. En outre, ce coefficient est pratiquement utilisé pour distinguer la nature des forces opérationnelles entre les atomes constituant un matériau solide et donc le type de liaisons interatomiques. Il est noté que dans des systèmes ayant une interaction interatomique principalement centrale ou bien cristal ionique, la valeur de ν est près de 0.25. Dans les matériaux covalents, le coefficient de Poisson ν est petit, il est de 0.1, bien que la valeur de 0.33 soit pour les matériaux métalliques. Dans notre cas, les valeurs du coefficient de Poisson calculées pour les trois composés sont presque supérieures ou égales à 0.33, ce qui confirme le caractère métallique de ces composés.

Chapitre 6

Propriétés thermodynamiques

6. Propriétés thermodynamiques

6.1 Introduction

La thermodynamique est la branche de la physique qui a pour principal objet l'étude des phénomènes mécaniques (travail, pression) couplés aux phénomènes thermiques (chaleur, température). Cette science permet d'établir un bilan énergétique d'une transformation, les molécules de tous les corps vibrent, s'agitent dans tous les sens. Ces mouvements créent une énergie sous forme de chaleur. Ceci dit, elle analyse les effets des changements de température, de pression, de masse et de volume au sein de système au niveau macroscopique. De façon générale, la thermodynamique est l'étude de l'évolution du système en fonction des échanges d'énergie en particulier l'énergie interne (travail et chaleur) avec le milieu extérieur et de ses transformations. *La thermodynamique en une seule phrase : « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme. »*

En thermodynamique, deux variables d'états très courantes : la température et la pression.

Température

En peut définir la température comme est une mesure macroscopique du degré d'agitation microscopique des particules du système : plus la température est élevée, plus l'agitation microscopique des particules est intense. Cette agitation des atomes invisible de la matière est mesurée à l'aide d'un thermomètre. L'agitation microscopique correspond à l'énergie cinétique moyenne des atomes. Plus les atomes vont vite (plus l'énergie cinétique est grande) et plus les chocs entre-eux sont violents et fréquents ; on observe alors sur notre thermomètre une élévation de la température.

La chaleur et la température sont deux notions différentes. La chaleur est définie comme l'une des formes que peut prendre l'énergie : c'est l'énergie calorifique. C'est une grandeur extensive (liée à la taille de système). La température est une intensité de chaleur. C'est une grandeur intensive (non liée à la taille de système).

En thermodynamique, on utilise une échelle de température en **Kelvin(K)**, que l'on appelle également la température absolue.

Pression

La pression est une grandeur physique qui traduit les échanges de quantité de mouvement dans un système thermodynamique, et notamment au sein d'un solide ou d'un fluide. Elle

est définie classiquement comme l'intensité de la force qu'exerce un fluide par unité de surface. C'est une grandeur scalaire (ou tensorielle) intensive. Dans le système international elle s'exprime en pascalle, de symbole Pa

La notion de pression recouvre deux notions différentes :

-La pression exercé par l'extérieur sur une paroi du système est une action extérieure : ce n'est pas une variable d'état, dans la mesure où les variable d'état doivent décrire le système lui-même, pas d'interaction de l'environnement avec le système.

-La pression à l'intérieur d'un système : il suffit de relier le système (ou un point du système) à un capteur y pour mesure la pression, il s'agit donc bien d'une variable d'état.

Dans ce chapitre de thermodynamiques on s'intéresse à l'étude de l'évolution des paramètres thermodynamiques avec la variation de la température et de la pression et l'influence de ces derniers sur les propriétés physiques des matériaux dans un domaine de température définie.

6.2 Model de Debye

Une très nette amélioration dans la description des résultats expérimentaux a été apportée par Debye (1912) [29]. Il a supposé que les $3N$ oscillateurs n'ont pas la même fréquence fondamentale. Debye a supposé que la distribution des fréquences puisse être considérée comme continue. De plus, Il a supposé que cette distribution des fréquences $g(\nu)$ est de la même forme que la distribution des fréquences des vibrations élastiques dans un solide. Les fréquences permises vont de 0 à une fréquence maximum ν_D , dite fréquence de Debye, à laquelle correspond *une température caractéristique de Debye* θ_D .

Dans le modèle de Debye, la capacité calorifique pour les hautes températures ($T \gg \theta_D$) tend vers $3R$ conformément à la loi du Dulong et Petit. Les N oscillateur harmonique se comportent de manière classique.

Si au contraire, la capacité calorifique C_V se comporte en T^3 à basse température où ($T \ll \theta_D$). C'est un effet purement quantique.

6.3 Température de Debye

La température de Debye θ_D est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. Lorsque la température s'élève au –dessus

du zéro absolu, les atomes du solide entrent progressivement en vibration jusqu'à la température de Debye. Celle-ci représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles. La température de Debye θ_D est une bonne approximation de la dureté des solides.

La température de Debye est devenue plus facile à déterminer, c'est après avoir le calcul les constantes et les modules d'élasticité. A basse température, les excitations de vibrations découlent uniquement de vibrations acoustiques. Une des méthodes standard pour calculer cette température θ_D est via la vitesse moyenne de propagation du son v_m [27] :

:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right)^{1/3} \right] v_m \quad (5.25)$$

Où h est la constante de Planck, K_B la constante de Boltzmann, ρ est la masse volumique, n le nombre d'atomes par unité de volume et v_m la vitesse moyenne de l'onde élastique est donné par [28] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (5.26)$$

v_t et v_l sont les vitesses d'onde élastique transversale et la vitesse d'onde élastique longitudinale d'un matériau polycristallin respectivement, et sont donné par l'équation de Navier [29] comme suit:

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (5.27)$$

Où B est. Le module compressibilité et G est le module de cisaillement.

A l'aides de ces équations nous avons calculé v_t , v_l , v_m et la température de Debye θ_D . Les résultats de nos calculs sont résumés dans le tableau 6.1

Tableau 6.1: La masse volumique ρ , la vitesse transversale, longitudinale et moyenne du son (v_t , v_l and v_m , respectivement, en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), et la température de Debye θ_D (K), calculées des composés NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄

Nos calculs	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$v_t(\text{ms}^{-1})$	$v_l(\text{ms}^{-1})$	$v_m(\text{ms}^{-1})$	$\theta_D(\text{k})$
NiGa					
GGA	8.97	2146.24	4877.99	3343.16	429
LDA	9.11	2380.62	5125.76	3472.62	451
Ni ₃ Ga					
GGA	9.1152	2980.28	5825.30	3338.66	445
LDA	9.4708	3020.54	5990.35	3386.78	457
Ni ₃ Ga ₄					
GGA	8.13	2918.90	5227.57	3212.02	400
LDA	8.42	2940.91	5353.87	3200.16	403

Nous constatons que les valeurs de la température de debye sont grandes, ce qui confirme le caractère métallique de nos composés. Les valeurs élevées de la température de Debye traduit la dureté de nos matériaux.

6.4 Modèle quasi harmonique de Debye

Dans le modèle de Debye, les constantes de force sont évaluées à partir d'une considérations d'approximation harmonique de l'énergie potentielle. Cela signifie que la température de Debye est constante et quelle doit être obtenue à partir du constant élastique de la même géométrie. Cependant, ce modèle purement harmonique n'a pas l'une des caractéristiques expérimentales les plus importantes du cristal, tels que la dilatation thermique. En effet, puisque la température n'influence la fonction de Helmholtz que par le terme vibrationnel, et ceci à son tour dépend des constantes de forces (ou constantes élastiques) qui sont considérés constantes, il n'y a pas de relation entre la géométrie (volume) du système et la température. Pour surmonter cette carence, il est nécessaire de produire une interdépendance entre T et V dans le modèle. Un traitement possible est

l'approximation quasi-harmonique, avec l'hypothèse d'une vibration harmonique, à des positions différentes des positions d'équilibre. Le modèle quasi harmonique conserve la simplicité du comportement harmonique avec une fonction de développement au seconde ordre de l'énergie potentielle, mais introduit des effets anharmoniques à travers le terme de décalage de fréquence, et cela conduit à une fréquence de phonon dépendante du volume et donc une dépendance implicite à la température due à l'expansion thermique (ou la contraction) du solide. Le modèle quasi harmonique de Debye implémenté dans le code Gibbs permet d'évaluer les propriétés thermodynamiques du cristal en fonction des paramètres macroscopiques P et T , c'est un joli modèle utilisés dans la littérature [30-33] dans la théorie générale de vibrations dans les cristaux.

En effet, si nous supposons que le système est à une température et une pression donnés, alors le système est décrit thermodynamiquement par la fonction générale de Gibbs désigné par Gibbs nom-équilibre $G^* (V; P, T)$ [34].

$$G^* (V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}(\theta_D(V); T) \quad (6.1)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale par cellule unitaire, P la pression statique.

Sous cet ensemble d'approximation, la thermodynamique hydrostatique d'un solide est accessible en connaissant la fonction $E(V)$. Cette fonction peut être obtenue facilement dans le cristal cubique.

La situation d'équilibre du système correspond à l'énergie de Gibbs la plus basse à un ensemble donné de température et de pression (T, P). L'équilibre du système sera le minimum de cette fonction de Gibbs, qui dépend bien sûr de T et P . Les paramètre internes sont des fonctions alors du volume, qui à son tour fonction à la fois de la température et de la pression. Une augmentation de T est équivalente à une diminution de P . étant donné ce tableau (P, T) vous pouvez utiliser l'équation (6.1) pour obtenir la fonction de Gibbs d'un solide en fonction de T, P et V . La fonction de Gibbs doit être des minimas par rapport à tout paramètres géométriques, et notamment par rapport au volume. Minimiser cette fonction pour différentes valeurs de T et P donne l'équation d'état EOS de système, à partir de cela, nous obtenons toute propriété thermodynamique.

6.4.1L'obtention des paramètres

Comme déjà mentionné précédemment, ce modèle permet de générer les propriétés thermodynamiques du cristal à partir de la courbe d'énergie statique en fonction de volume, pour y arriver, diverse approximations sur le modèle de Debye ont été effectuées ; cristal comme ; élastique, isotrope, Cauchy, dans lequel d'ailleurs le module de compressibilité statique B_s dépend uniquement du volume. En contrepartie, le modèle, maintenant complet est général est indépendant des caractéristiques particulières de chaque cristal. Cette généralité et simplicité de ses données impute permet de s'adapter à toutes les méthodes théoriques, que ce soit *ab initio* ou nom, pour générer les corrections thermiques. Premièrement, vous devez d'abord obtenir la courbe $E(V)$ dans l'approximation statique, étant donné l'énergie du solide E en fonction du volume moléculaire V , le programme Gibbs utilise un modèle quasi harmonique pour obtenir l'énergie vibrationnelle de Helmholtz $A_{vib}(\theta_D(V); T)$ en fonction de la température aux volumes moléculaires d'entrées et générer la température de Debye, $\theta_D(V)$, obtient la fonction nom-équilibre de Gibbs $G^*(V; P, T)$, et minimiser la fonction $G^*(V; P, T)$ à n'importe quelle pression et température pour dérivé la fonction d'état thermique EOS, et le potentiel chimique $G(P, T)$ qui correspond cette phase. D'autre propriétés macroscopiques sont également dérivées en fonction de P et T à partir des relations thermodynamiques standard. Le module de compressibilité statique B_s précédemment indiqué [35], dans ce modèle est considéré comme une fonction exclusive du volume, il peut être obtenu à partir de l'énergie $E(V)$ comme :

$$B_s \cong B_V = V \frac{d^2E(V)}{dV^2} \quad (6.2)$$

Par conséquent, la température de Debye est également fonction de volume [36]

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} \sqrt{\frac{B_s}{M}} f(\sigma) \quad (6.3)$$

Où

M est la masse moléculaire par cellule unitaire , $f(\sigma)$ est donné dans les références [35-38] par la formule suivante :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (6.4)$$

Le coefficient de Poisson σ est pris égal à 0.25 [39].

L'étape suivante consiste à obtenir l'énergie de vibration de Helmholtz A_{vib} [37].

$$A_{vib} = nkT \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (6.5)$$

Avec n est le nombre d'atomes dans le molécule, $D(\theta_D/T)$ représente l'intégrale de Debye. En minimisant la fonction de Gibbs G^* par rapport au volume, on peut obtenir l'équation d'état thermique (EOS) pour $V(T, P)$, le module de compressibilité thermique B_T , la capacité calorifique à volume constant C_V et le coefficient de dilatation thermique α , la capacité calorifique C_P à pression constante, ainsi l'entropie. Ils sont donnés comme suit [40] :

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (6.6)$$

$$C_V = 3nK \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (6.7)$$

$$S = nK \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) \right] \quad (6.8)$$

$$B_T(P, T) = V \left[\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right]_{P, T} \quad (6.9)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (6.10)$$

$$C_p = C_v (1 + \gamma \alpha T) \quad (6.11)$$

Où γ est le paramètre de *Gruneisen*, défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (6.12)$$

6.4.2 Implémentation de modèle

L'objectif fondamental de l'élaboration de ce modèle a été la disponibilité d'un outil de calcul pour le temps de calcul automatique, facile à utiliser et à modéré par rapport à ce qui serait nécessaire dans un calcul de la dynamique de réseau, en même temps le modèle devrait être raisonnablement fidèle à la réalité expérimentale, de sorte que l'incorporation d'effets thermiques aux simulations microscopiques ne modifie pas sons résultat. L'outil de calcul a été conçu programme de Gibbs [41], ce programme ne nécessite qu'un ensemble de données (V, E) et les propriétés de base du cristal (M_r, n_r, \dots) pour générer automatiquement les propriétés thermodynamiques de toute pression et température sélectionnée. Les propriétés thermodynamiques des composés NiGa, Ni₃Ga, Ni₃Ga₄ sont calculées par le méthode quasi-harmoniques de model de Debye dans un intervalle de température allant de 0 à 1500k pour les composés NiGa et Ni₃Ga et de 0 à 1800 k pour le composé Ni₃Ga₄ pour des pressions différentes (p=0, 10, 20, 30 GPA). Les Paramètres d'entrés utilisant pour déterminer les propriétés thermodynamiques sont calculés par l'approximation GGA

6.5 Effet de la température et la pression sur les paramètres thermodynamiques

6.5.1 L'effet de la température et de la pression sur le paramètre de réseau

La variation de paramètre de réseau est illustrée dans la figure 6.1, 6.2, 6.3. Il est, claire que ce paramètre augmente avec l'augmentation de la température, pour chaque pression donnée, par contre on trouve que pour une température fixée, la variation de paramètre de réseau est inversement proportionnelle avec la pression. A température ambiante et à

pression nulle, les valeurs obtenus pour les paramètres de mailles sont égales à : 2.89\AA , 3.58\AA et 11.4\AA pour les composés NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄ respectivement, ils sont en bon accord avec les données expérimentales.

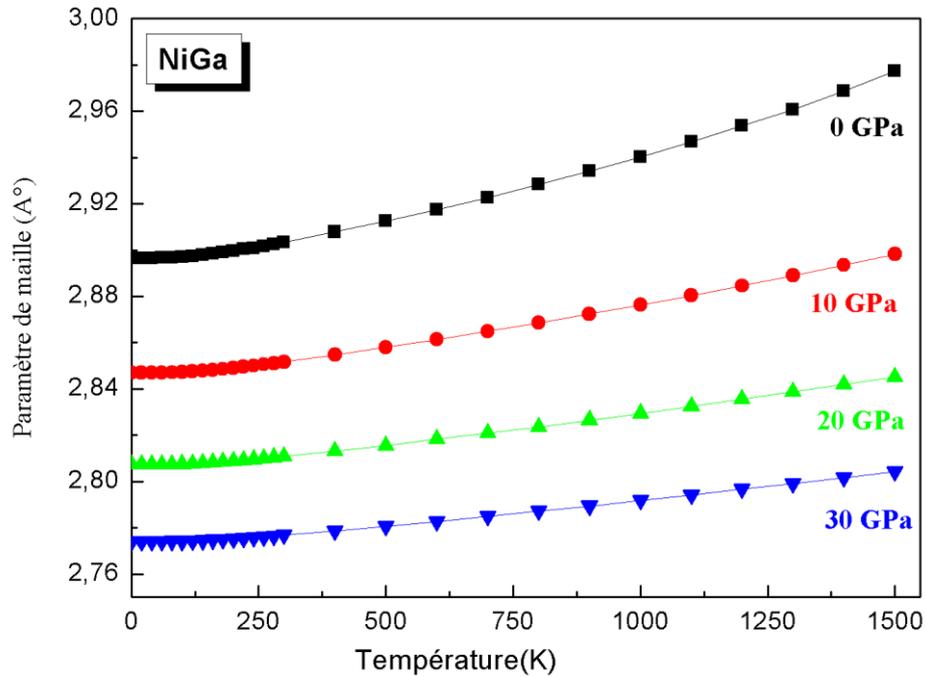


Figure 6.1 : Variation de paramètre de réseau en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé NiGa

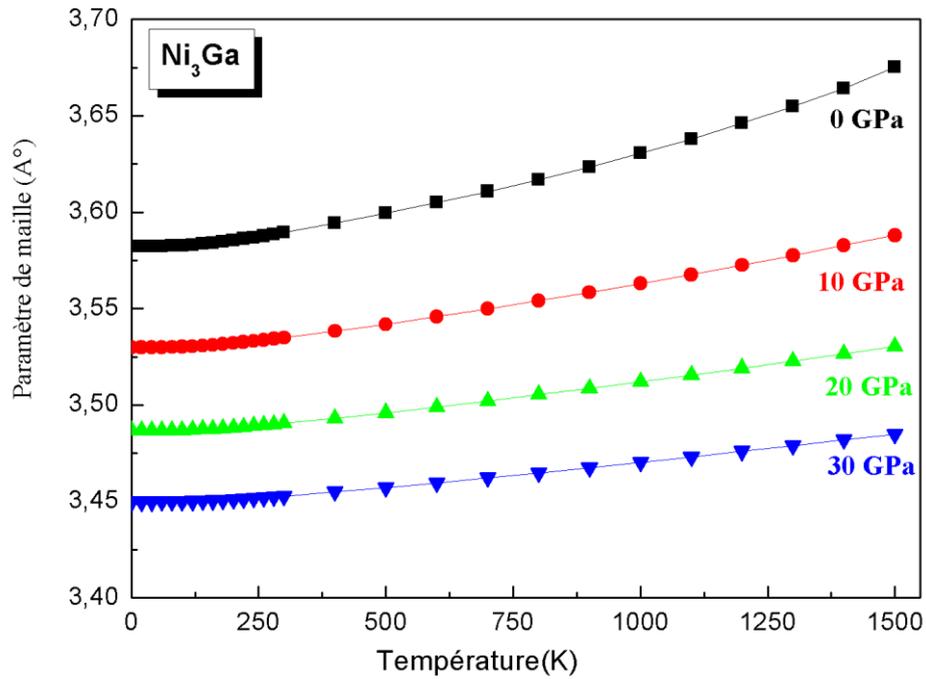


Figure 6.2 : Variation de paramètre de réseau en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé Ni_3Ga

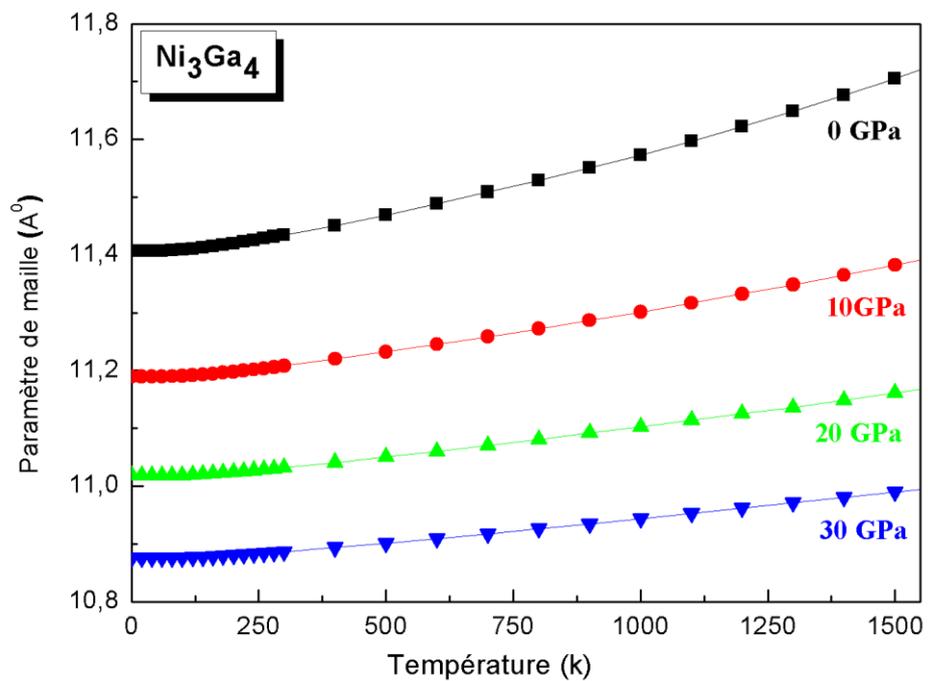


Figure 6.3 : Variation de paramètre de réseau en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé Ni_3Ga_4 .

6.5.2 Effet de la température sur le module de compressibilité

Les figures 6.4, 6.5, 6.6 montrent que le module de compressibilité est presque constant à des températures inférieures à 300K et prend les valeurs suivantes : 170.98 GPa, 203.86 GPa et 152.08 GPa, pour les composés NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄ respectivement, Au-delà de 300K, le module de compressibilité décroît linéairement avec l'augmentation de la température à une pression donnée. Les mêmes figures montrent aussi une augmentation de module de compressibilité avec l'accroissement de la pression.

Toute élévation de température se traduit donc par décroissance sensible de la rigidité élastique des matériaux et par conséquent le module de compressibilité B . Cette décroissance est en générale linéaire (sauf en cas de transformation de phase).

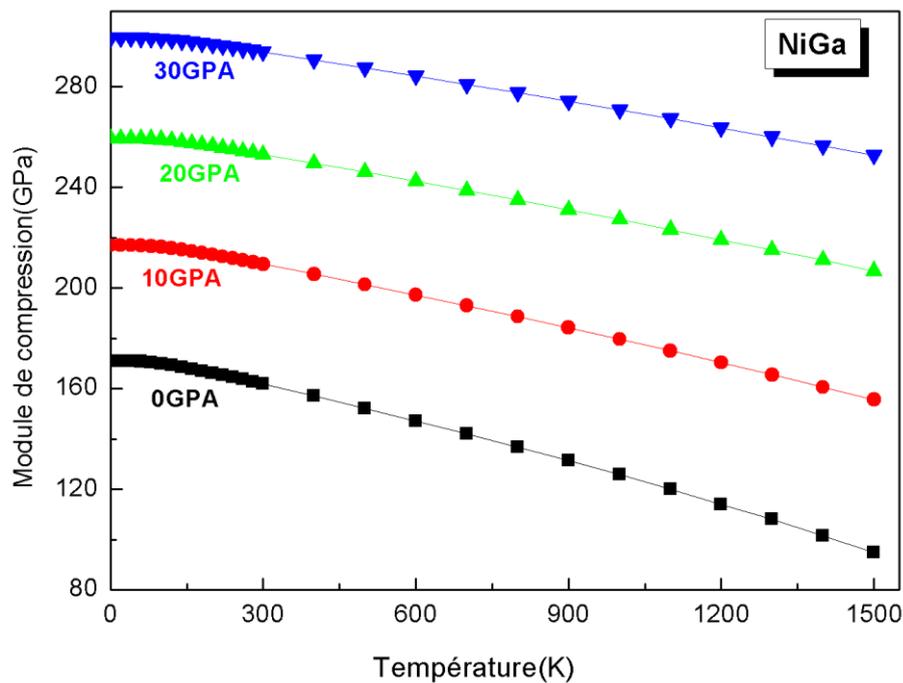


Figure 6.4: Variation de module de compression en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé NiGa

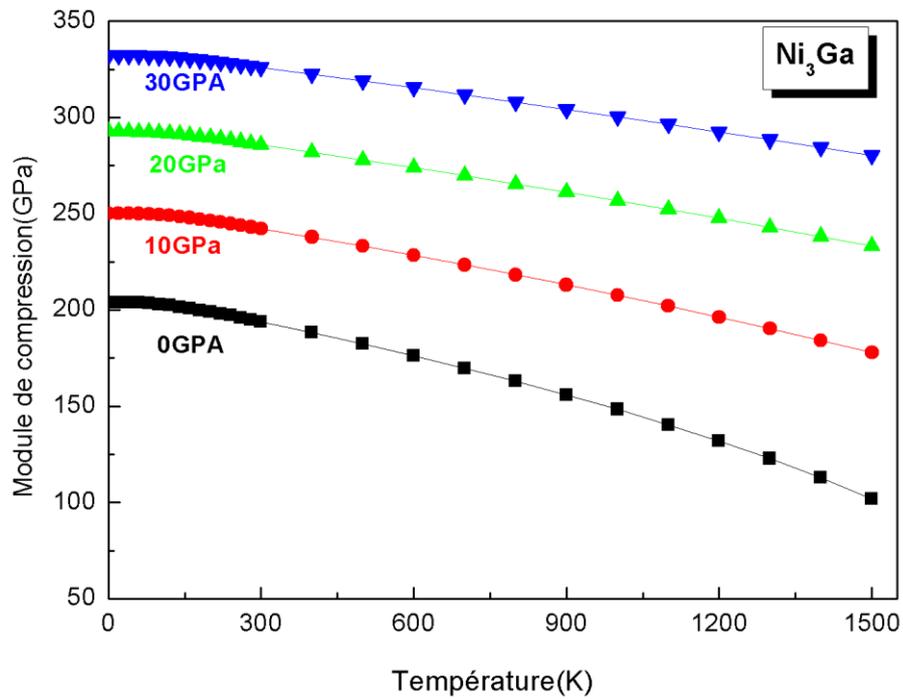


Figure 6.5: Variation de module de compression en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé Ni₃Ga.

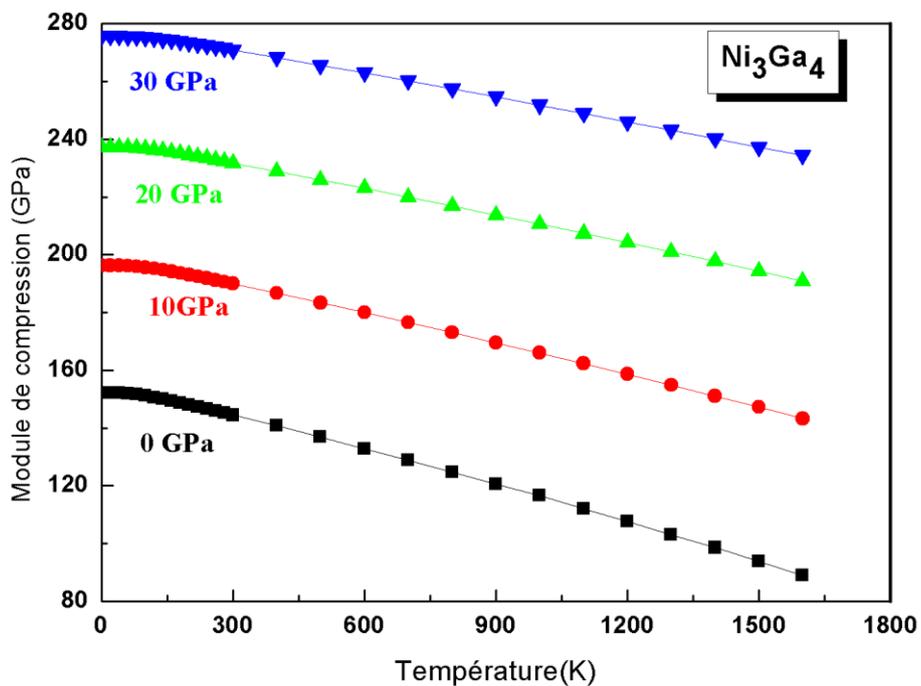


Figure 6.6: Variation de module de compression en fonction de la température à des pressions différentes pour le composé Ni₃Ga₄.

6.5.3 Effet de la pression et de la température sur le coefficient de dilatation

En dehors des effets indirects de l'agitation thermique sur les propriétés mécaniques ou sur d'autres propriétés physiques, l'effet le plus direct de l'agitation thermique sur un matériau réside dans la dilatation thermique. Elle est due à l'augmentation du volume occupée par les atomes ou les molécules lorsque l'amplitude de leurs vibrations aléatoires augmente avec la température. Pour la plupart des matériaux, elle s'avère proportionnelle à la variation de température.

L'amplitude des vibrations augmente lorsque la température s'accroît, conduit à un accroissement de la distance qui sépare les atomes, donc les distances macroscopiques de solide, quelque que soit leur composition chimique et leur structure cristalline, cet accroissement (Δl) est en première approximation une fonction linéaire de l'accroissement de la température (ΔT), le coefficient de proportionnalité α appelle la dilatation thermique.

$$\Delta l = l_0 \alpha \Delta T \quad (6.13)$$

D'après la figure 6.7, 6.8, 6.9, le coefficient de dilatation thermique α augmente avec l'augmentation de la température dans l'intervalle (0K-300K), lorsque la température est élevée (au-delà de 300K), la dilatation thermique devient presque linéaire à une pression donnée, sauf à 0 GPa la dilatation thermique varie graduellement avec la température. Cependant, pour une température donnée, α diminue fortement avec l'augmentation de la pression.

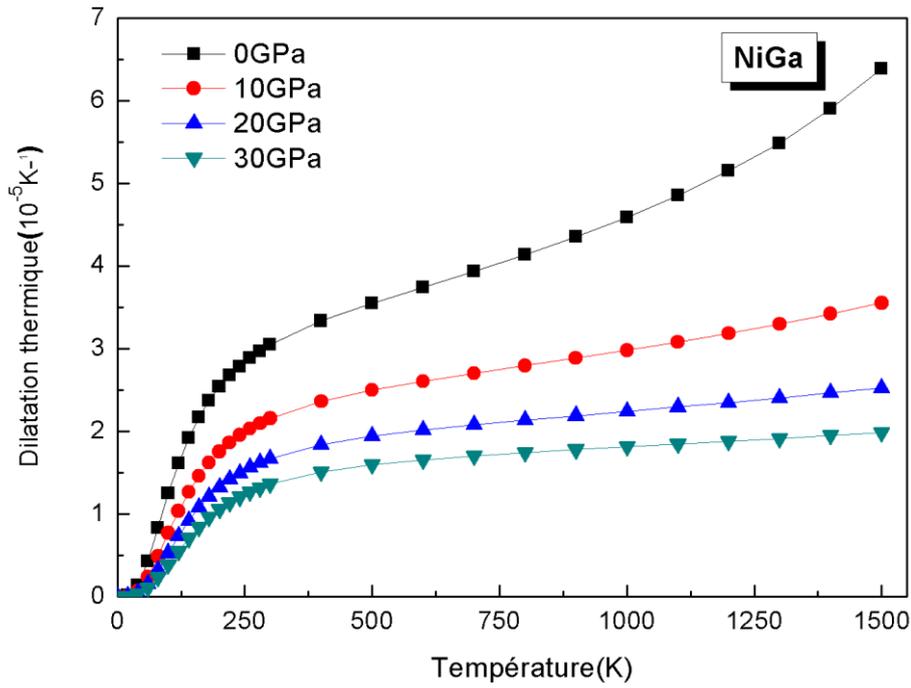


Figure 6.7: Variation de la dilatation thermique en fonction de la température à des pressions différentes de composé NiGa.

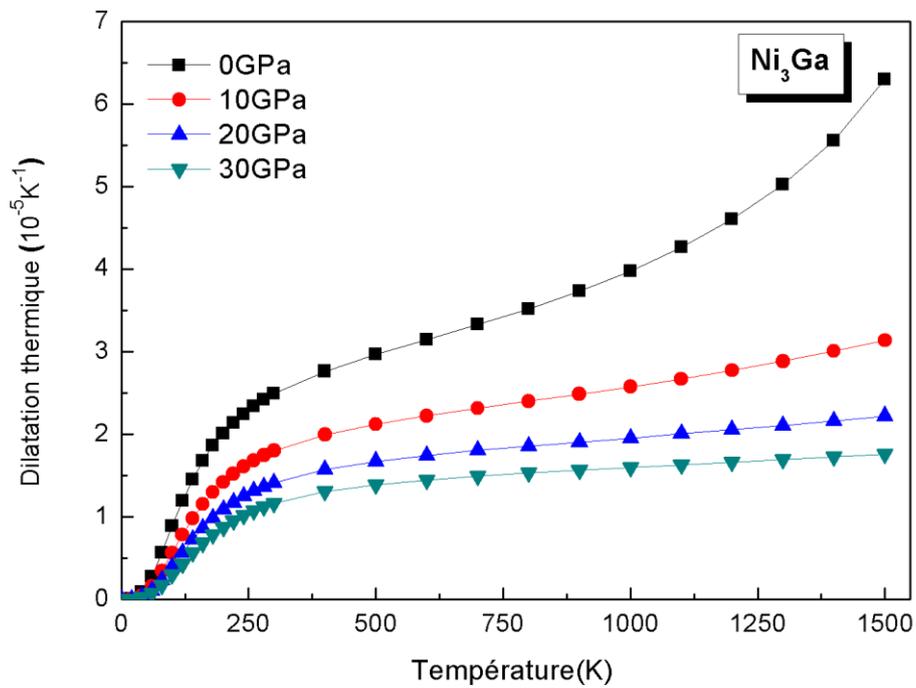


Figure 6.8: Variation de la dilatation thermique en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni₃Ga

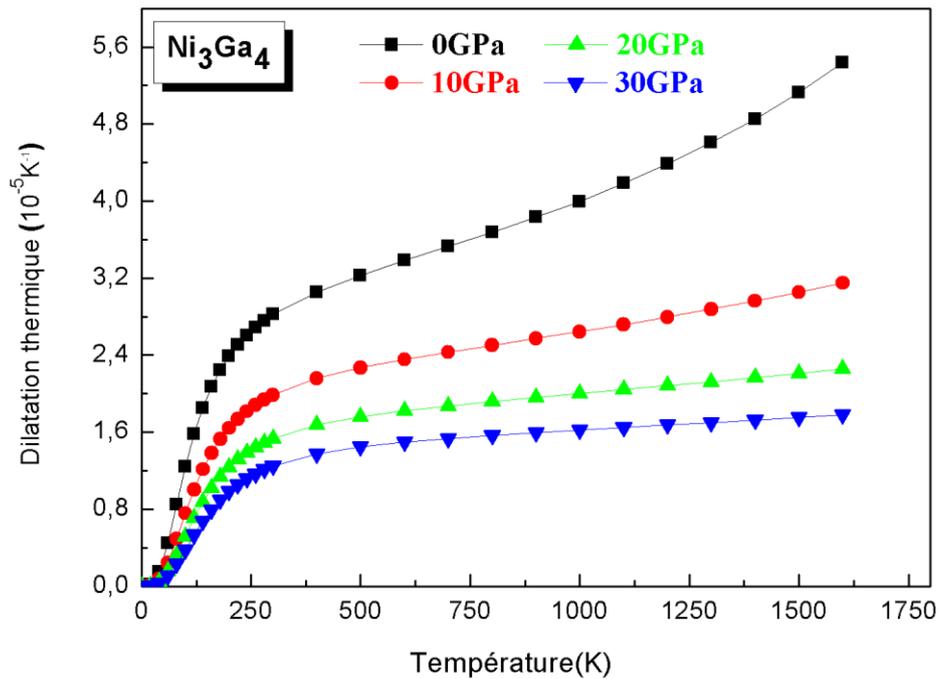


Figure 6.9: Variation de la dilatation thermique en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni_3Ga_4 .

6.5.4 Effet de la pression et de la température sur la capacité calorifique

En thermodynamique, la chaleur spécifique d'un matériau est la quantité de chaleur (énergie) nécessaire pour élever d'un kelvin la température d'une mole de ces matériaux. Et pour varier la température soit en conservant le volume constant, donc ce cas la chaleur spécifique est noté C_V , soit en conservant la pression constante, ici la chaleur spécifique est noté C_P . Les deux chaleurs spécifiques sont données par les équations suivantes :

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{V=cte} [JK^{-1}mole^{-1}] \quad (6.14)$$

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{P=cte} [JK^{-1}mole^{-1}] \quad (6.15)$$

Tous cristal tridimensionnel possède une chaleur spécifique dont la dépendance en fonction de la température suit la loi de Debye à basse température comme elle est caractéristique de la contribution des modes acoustiques de grandes longueurs d'ondes. Pour des énergies (fréquences) de vibrations plus élevés, la dynamique peut souvent dériver en termes de contributions de modes de types Einstein.

La variation de la capacité calorifique C_v et C_p en fonction de la température pour différentes pressions est représentée dans les figures : 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15. On remarque à partir de ces figures que à basse température, les allures de C_p et C_v sont similaires, elles augmentent rapidement quand la température augmente. Ce dernier coïncide avec le modèle de Debye où la capacité calorifique est proportionnelle à T^3 , ce comportement de C_v est applicable pour tous les solides. Quand la température dépasse la valeur 900K, C_v converge vers une valeur limite que l'on appelle limite de Dulong et Petit et prend les valeurs suivantes $C_v \cong 49.71 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $49.66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $51.60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pour les composés NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄ respectivement. Le comportement de la capacité calorifique du solide est donc caractérisé par la température de Debye ; si $T \gg \theta_D$, sa capacité calorifique est à peu près constante et tend vers une valeur asymptotique. Cependant C_p garde la même allure croissante et ses valeurs peuvent dépasser largement la limite Dulong et Petit.

Les figures montrent aussi que la capacité calorifique C_v et C_p varie légèrement avec la pression à basse température. À haute température la variation de C_v avec la pression devient moins importante que nous pouvons le négliger, tandis que C_p diminue quand la pression augmente.

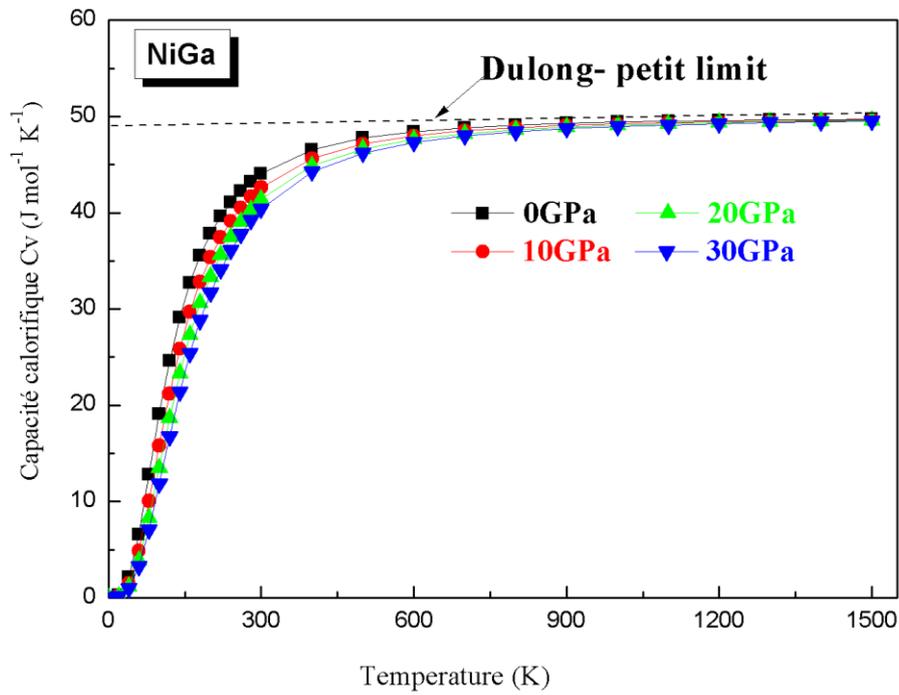


Figure 6.10: Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à des pressions différentes de composé NiGa

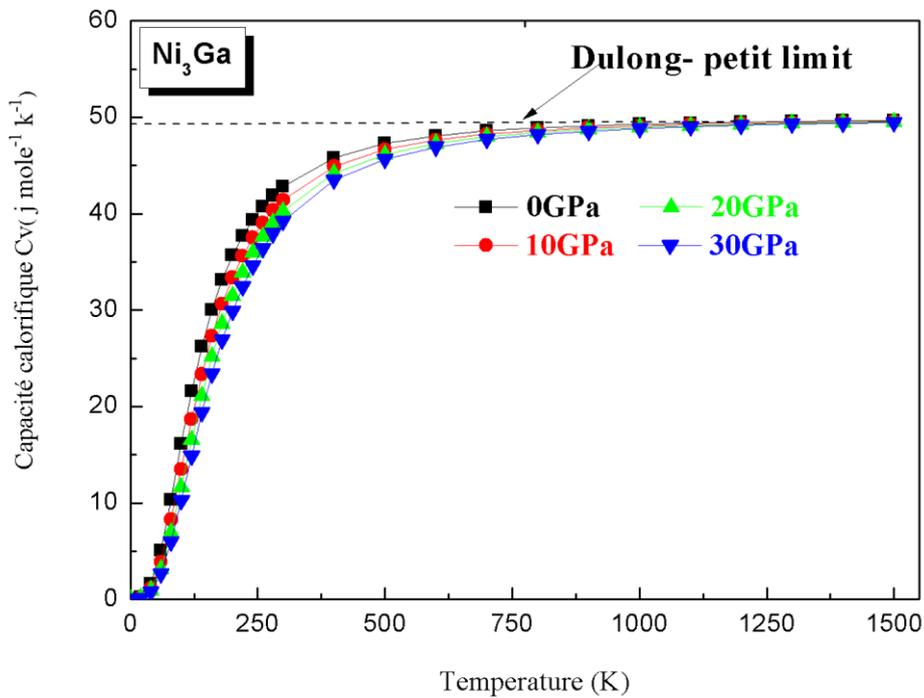


Figure 6.11: Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni_3Ga .

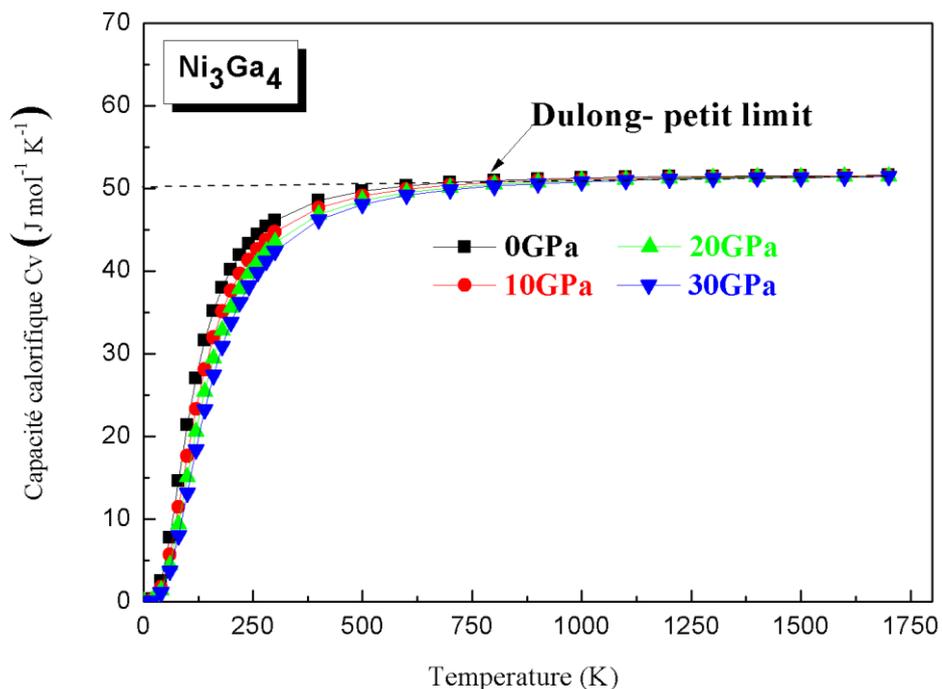


Figure 6.12: Variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni_3Ga_4 .

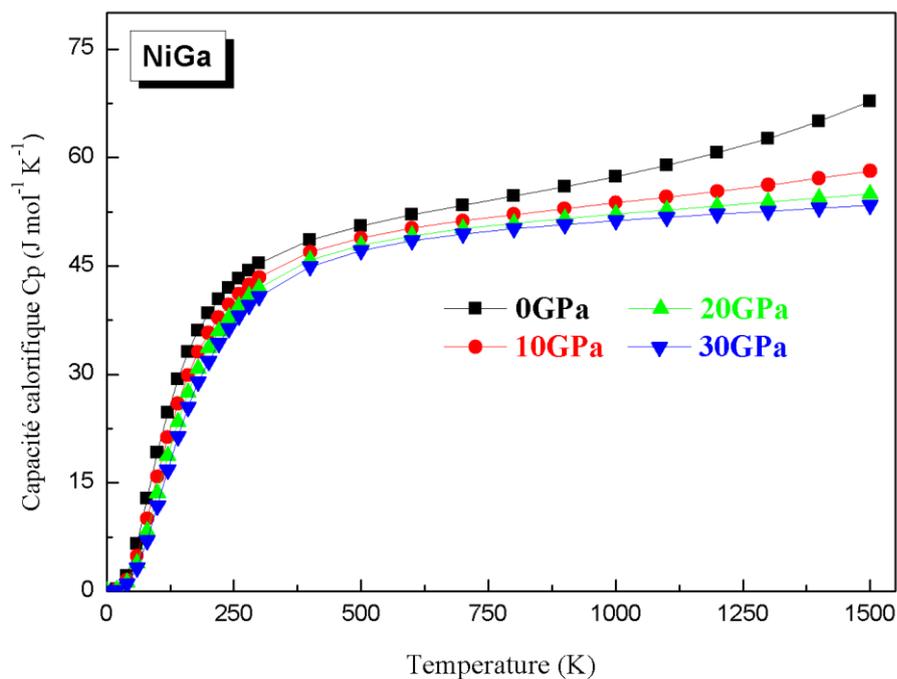


Figure 6.13: Variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température à des pressions différentes de composé NiGa .

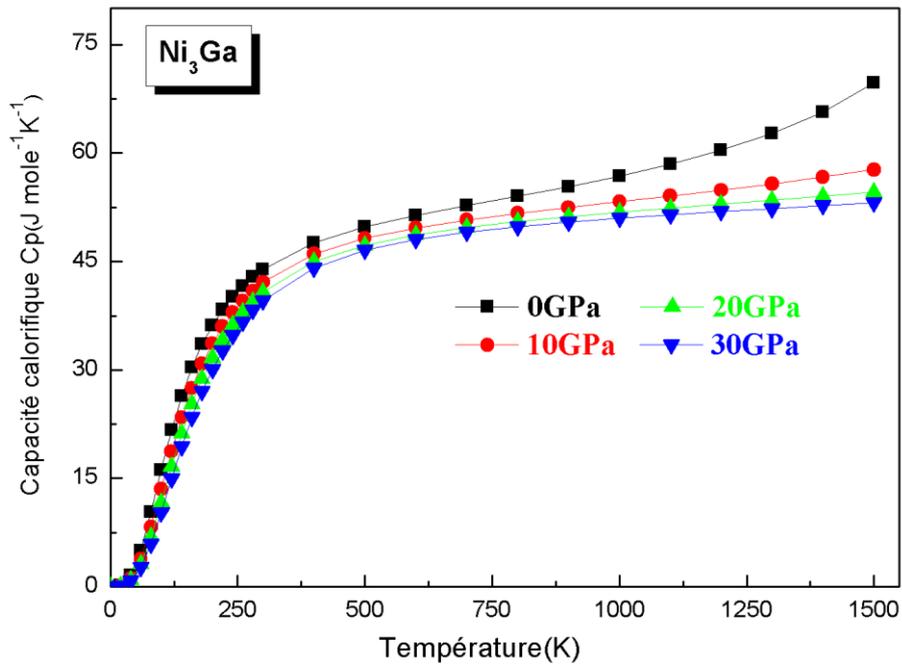


Figure 6.14: Variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni_3Ga .

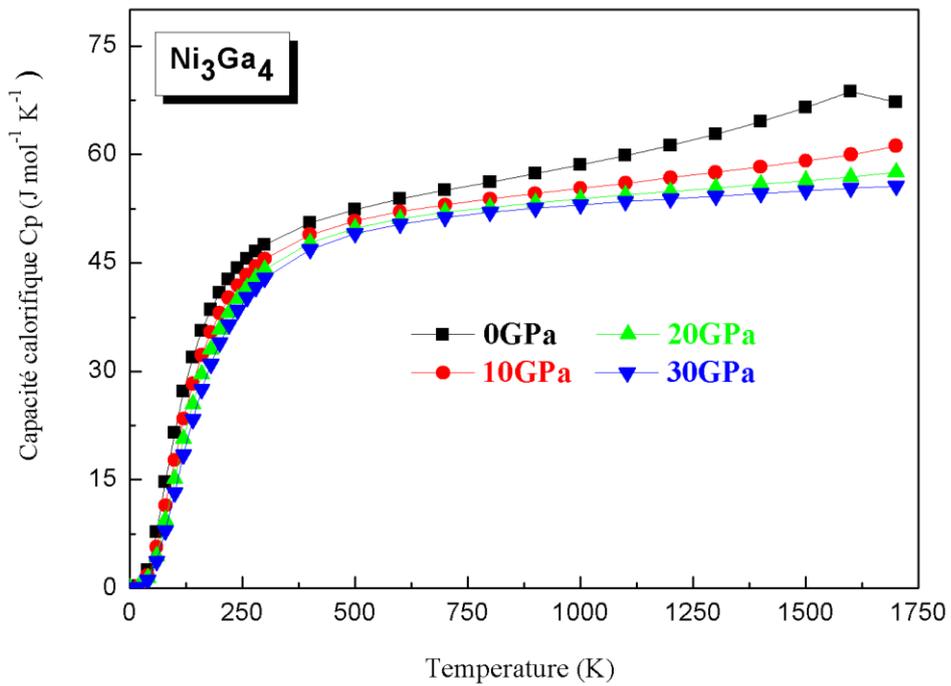
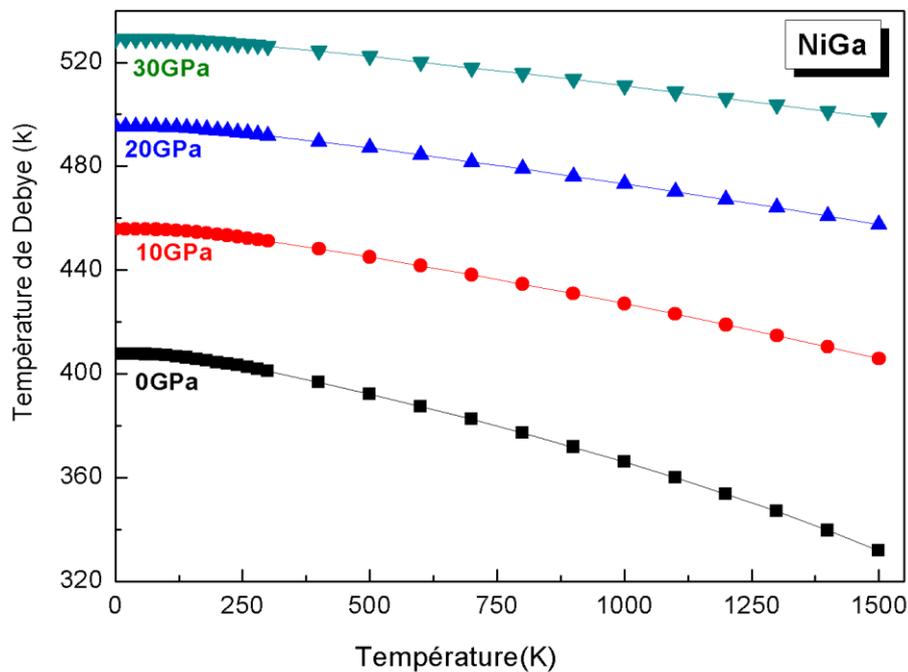


Figure 6.15 : Variation de la capacité calorifique C_P en fonction de la température à des pressions différentes de composé Ni_3Ga_4

Remarque : Les figures qui présentent le tracé de coefficient de dilatation α , montrent que la dépendance de α à la température a la même forme que celle de la capacité thermique, cela implique que pour T tend vers 0K, le coefficient de dilatation α varie avec T^3 selon le modèle de Debye.

6.5.5 Effet de la pression et de la température sur Température de Debye θ_D

Les figures 6.16, 6.17, 6.18, montrent que la température de Debye prend une valeur presque constante dans l'intervalle de température allant de 0K à 300k, puis elle diminue linéairement lorsque la température augmente. La température de Debye à l'équilibre ($T=0K$, $P=0GPa$) égale à 407k, 450k, 422K pour les composés NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄ respectivement, ils sont très proches aux valeurs trouvées précédemment par les constantes élastiques (429K-445K-400K) respectivement. La valeurs élevé de la température de Debye θ_D traduit la dureté de ces composés. On peut constater à partir des figures de C_V et les figures de la température de Debye que lorsque la pression augmente, la capacité calorifique C_V diminue et la température de Debye θ_D augmente.



. **Figure 6.16** : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression à des pressions différentes de composé NiGa

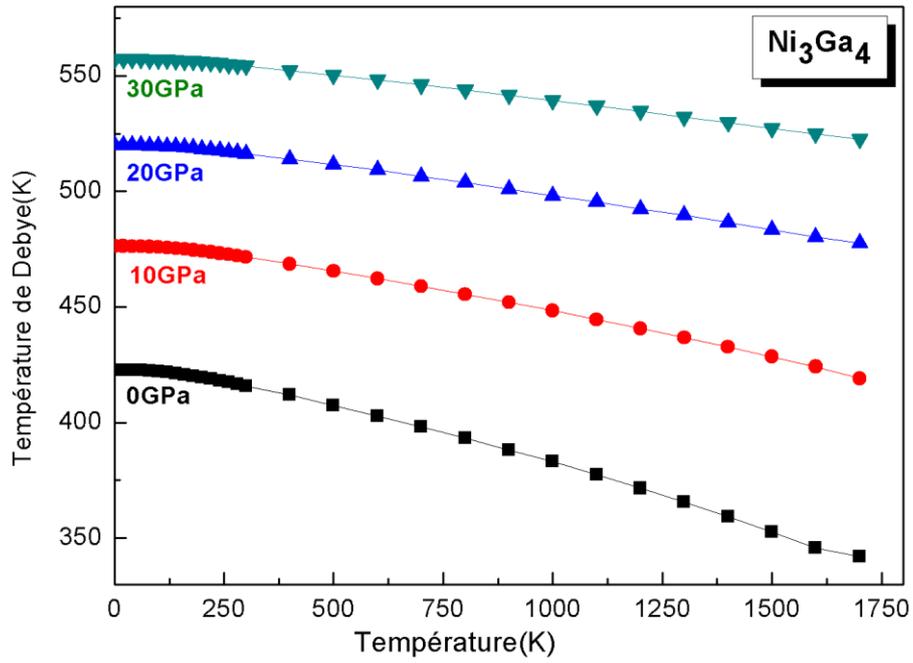


Figure 6.17 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression à des pressions différentes de composé Ni₃Ga.

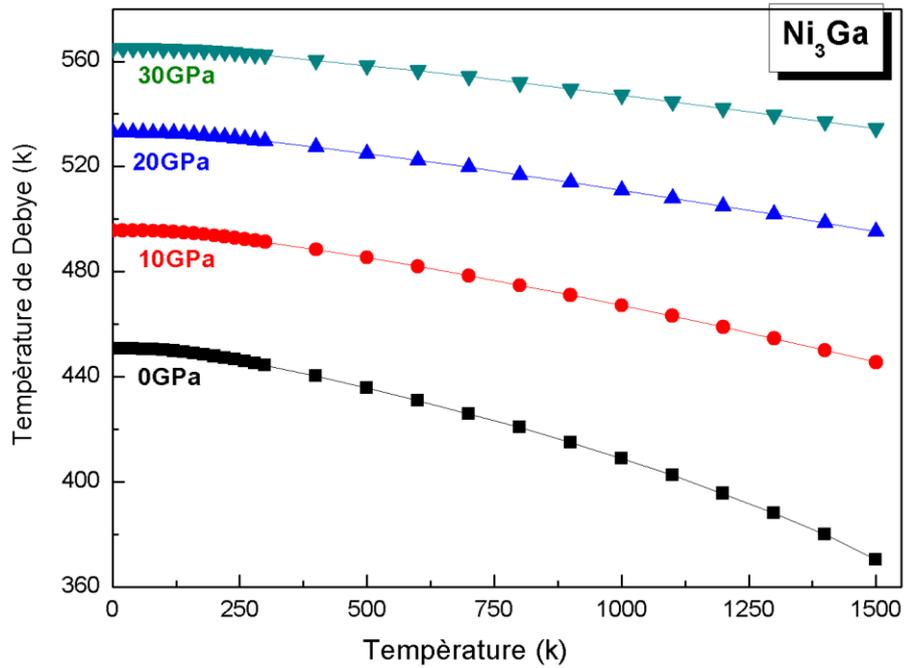


Figure 6.18 : Variation de la température de Debye θ_D en fonction de la pression à des pressions différentes de composé Ni₃Ga₄.

Référence

- [1] N.Ashoft and N.Mermin, Physique des solides (EDP Sciences, 2002).
- [2] K. Refson, communication personnelle sur le CASTEP Forum
- [3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864(1964).
- [4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140, 113 (1965).
- [5] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566(1980).
- [6] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048(1981).
- [7] J.P. Perdew, A.Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A Constantin, X Zhou, K. Burke, Phys. Rev.lett. 100, 136406(2008).
- [8] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).
- [9] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [10] T.H. Fischer, J. Almlöf, J. Phys. Chem. 96, 9768(1992).
- [11] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188(1976).
- [12] G. H. Cha, S. Y. Lee, and P. Nash, in T. B. Massalski (ed), “*Binary Alloy Phase Diagrams*”, ASM International Materials Park, OH. 2nd edition, (1990) 2853.
- [13] W.B.Pearson,Nature(London),173(1954)364.
- [14] W.B.Pearson et D.M.Rimeck, Canad.J.Phys.35 (1957)1228
- [15] W.B.Pearson et L.T.Thompson,Canad 35(1957)349
- [16] M. Ellner, K. J. Best, H. Jacobi and K. Schubert, J. *Less-Common Met.*, 19 (1969) 294.
- [17] R.Guerin ,A.Guivarch, J. Appl. Phys. 66, 2122(1989).
- [18] Li-Shing hsu, Y.K.Wang, G.Y. Guo, J. Appl. Phys.92, 1419(2002).
- [19] W.B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, New York1958.
- [20] D. Iotova, N. Kioussis, S.P. Lim, Phys. Rev. B 54,14413 (1996).
- [21] G.Y. Guo, Y.K. Wang, L.S. Hsu, J. Magn. Mater. 239, 91 (2002).
- [22] M. Ellner, K. J. Best, H. Jacobi and K. Schubert, J. *Less-Common Metals.*, 19 (1969) 294-296
- [23] F. Birch, J. Geophys. Res. 83, 1257 (1978).
- [24] H. Yasuda, T. Takasugi, M. Koiwa, Acta Metall. Mater. 40, 381 (1992).
- [25] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45, 823 (1954).
- [26] Zur theorie der spezifischen Warmen. Annalen der physic 39(4), 789(1912).

- [27] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, *Physica. B* 293 (2001) 199.
- [28] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24, 909-917. (1963).
- [29] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973
- [30] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of crystal lattices*. Oxford University Press, Oxford, 1954.
- [31] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova. *Theory of lattice dynamics in the Harmonic approximation*. Academic Press, New York, second edition, 1971.
- [32] B.S. Himingway, R.A. Robie, Jrn H. T Evans, and D. M. Kerrick. Heat capacities and entropies of sillimanite, fibrolite, andalusite, Kyanite, and the quartz and the Al_2SiO_5 phase diagram. *American Mineralogist*, 76:1597-1613, 1991.
- [33] SC Parker and GD Price. Computer modelling of phase transitions in minerals. *Advances in solid state chemistry*, 1:295-327, 1989.
- [34] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, (1971).
- [35] M. A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* (2004) 158 57.
- [36] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* (1996) 368 245.
- [37] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66(2002) 144112
- [38] E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63(2001) 094107.
- [39] J. P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, (2000) 39.
- [40] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 349.
- [41] M.A. Blanco, E. Fransisco, and V. Luana. Gibbs: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic debye model. *Computer Physics communications*, 158(1): 57-72, 2004.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse nous avons étudié les propriétés physiques telles que les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés intermétalliques NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄ à l'aide du calcul *ab initio*, en utilisant la technique du pseudo potentiel couplée avec la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs sont effectués par deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) implémentées dans le code CASTEP. Les propriétés thermodynamiques sont traitées par le modèle quasi harmonique de Debye implémenté dans le code GIBBS.

-Dans notre étude des propriétés structurales, nous avons calculé les paramètres des mailles, les modules de compressibilités B et leurs dérivés B' par rapport à la pression. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

- La prédiction des caractéristiques mécaniques de ces composés est effectuée par le calcul des modules élastiques qui montre que ces composés sont mécaniquement stables, élastiquement anisotropes avec un degré d'anisotropie croissant dans l'ordre suivant : Ni₃Ga₄, Ni₃Ga, NiGa.

-Les valeurs élevées de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , montrent que les trois composés sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

-La valeur du rapport B/G indique que les composés Ni₃Ga₄, Ni₃Ga, NiGa sont des matériaux ductiles.

-Les constantes élastiques calculées augmentent avec l'augmentation de la pression.

Les structures des bandes des composés NiGa, Ni₃Ga et Ni₃Ga₄ montrent le caractère métallique de ces composés. L'analyse de la densité d'état totale et partielle des composés montre une hybridation entre les orbitales "sp" de l'atome gallium et l'orbitale "d" de l'atome nickel.

- la bande de valence de plus haute énergie est formée principalement par les états partiels Ni-3d, ce qui signifie un engagement très fort des électrons 3d dans la liaison intermétallique.

- Le coefficient de dilatation thermique des composés augmente lorsque la température augmente et diminue avec l'augmentation de la pression.

-Les températures de Debye calculées à partir des constants élastiques sont grandes, ce qui s'explique bien par la rigidité des liaisons interatomiques de ces composés.

-La capacité calorifique C_V augmente fortement avec l'augmentation de la température dans l'intervalle 0k-900k ou elle converge vers une valeur constante c'est la limite de Dulong-Petit.

- La variation de la capacité calorifique C_P avec la température est identique à la variation de C_V avec une petite différence qui apparaît lorsque la température dépasse la valeur de 900k.

-La température de Debye θ_D diminue avec l'augmentation de la température et varie inversement avec la pression. Les valeurs calculées de la température de Debye en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye sont en bon accord avec celles obtenues à partir des constants élastiques.

Finalement, nous pouvons dire que notre travail de thèse apporte une contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, et thermodynamiques des composés intermétalliques dans le système Ni-Ga. Les résultats du calcul obtenus sont prédictifs et servent de bonnes références pour de futurs travaux expérimentaux.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Journal of Magnesium and Alloys xx (2013) 1–6
www.elsevier.com/journals/journal-of-magnesium-and-alloys/2213-9567

Full length article

Density functional study of elastic, mechanical and thermodynamic properties of MgCu with a CsCl-type structure

S. Boucetta ^{a,*}, F. Zegrar ^b^a Université SETIF 1, Laboratoire d'Elaboration de Nouveaux Matériaux et Caractérisations (ENMC), Département de Physique, 19000 Sétif, Algeria^b Université SETIF 1, Faculté des sciences, Département de Physique, 19000 Sétif, Algeria

Received 9 April 2013; accepted 13 May 2013

Abstract

We have employed the density functional theory plane-wave pseudo potential method, with local density approximation and generalized gradient approximation to perform first-principles quantum mechanics calculations in order to investigate the structural, elastic and mechanical properties of the intermetallic compound MgCu with a CsCl-type structure. The calculated equilibrium lattice constant is in good agreement with the experimental and theoretical values. The elastic constants were determined from a linear fit of the calculated stress-strain function according to Hooke's law. From the elastic constants, the bulk modulus B , anisotropy factor A , shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio ν , and the ratio B/G for MgCu compound are obtained. Our calculated results for the bulk modulus B , and Young's modulus E are consistent with the experimental and theoretical data. The sound velocities and Debye temperature are also predicted from elastic constants. Finally, the linear response method has been used to calculate the thermodynamic properties. The temperature dependence of the enthalpy H , free energy F , entropy S , and heat capacity at constant volume C_v of MgCu crystal in a quasi-harmonic approximation have been obtained from phonon density of states and discussed for the first report.

Copyright 2013, National Engineering Research Center for Magnesium Alloys of China, Chongqing University. Production and hosting by Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Intermetallics; Mechanical properties; Thermodynamic properties; Computer simulations

1. Introduction

Magnesium (Mg) alloys are among the lightest structural materials known and are used in a variety of applications, particularly in automotive industry and aerospace manufacturing [1]. In the last years, Mg-based alloys have been extensively studied and novel Mg-based intermetallic

compounds have been prepared in Mg–Cu and Mg–Ni systems. For example, MgCu with a CsCl-type structure, Mg₅₁Cu₂₀ with an Mg₅₁Zn₂₀-type structure, and Mg₄Ni with an FCC structure have been reported [2]. Among them, the MgCu phase with ordered structure is of interest, since the chemical composition of MgCu is the middle of Mg₂Cu and MgCu₂. Intermetallic compounds were of particular interest, both from the point of view of their fundamental properties and their practical applications as materials with excellent chemical, physical and mechanical properties [3].

The Mg–Cu system has been studied, both experimentally as well as theoretically [1,4–7]. In an early experimental study on the Mg–Cu system, H. Takamura et al. have synthesized a novel intermetallic compound of MgCu with a CsCl-type structure [4]. To the best of our knowledge, no ab initio study on MgCu compound has been reported. Thus, we have carried out a theoretical study of the structural, elastic and

* Corresponding author. Tel.: +213 36 87 35 51.

E-mail address: boucetta_said02@yahoo.fr (S. Boucetta).

Peer review under responsibility of National Engineering Research Center for Magnesium Alloys of China, Chongqing University



mechanical properties of the novel intermetallic compound of MgCu, in order to provide a sounder basis for further experimental and theoretical investigations. First-principles (ab initio) methods offer one of the most powerful tools carrying out theoretical studies of an important number of physical and chemical properties of materials with great accuracy.

The rest of the paper is organized as follows: the computational method is given in Section 2, the numerical results and discussion are given in Section 3, and finally a conclusion is presented in Section 4.

2. Computational method

The use of computer simulation techniques is becoming more important in the understanding of the microscopic behaviour of materials. Our first-principles calculations are performed with the plane-wave pseudo-potential (PWPP) total energy method implemented with the CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) code [8]. This is based on the density functional theory (DFT) [9,10] which is, in principle, an exact theory of the ground state. We have used two approximations. First, the local density approximation (LDA) developed by Ceperley and Adler and parameterized by Perdew and Zunger [11,12], as well as the generalized gradient approximation (GGA), in the scheme of Perdew–Burke–Ernzerhof, known as PBE [13], are made for electronic exchange–correlation potential energy. Second, Coulomb potential energy caused by electron–ion interaction is described using the Vanderbilt-type ultrasoft scheme [14], in which the orbitals of Mg ($2P^63s^2$), Cu ($3d^{10}4s^1$), are treated as valence electrons. The cut-off energy for the plane-wave expansion is 400 eV and the Brillouin zone sampling was carried out using the $8 \times 8 \times 8$ set of Monkhorst–Pack mesh [15]. Therefore, the present parameters are sufficient in leading to well converged total energy and geometrical configuration.

The structural parameter a_0 of MgCu was determined using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shenno (BFGS) minimization technique [16]. This method usually provides the fast way of finding the lowest energy structure.

Full geometry optimization was performed at a fixed value of applied hydrostatic pressure in the range 0–30 GPa. This procedure allows us to produce an equation of state (EOS). This is similar to the experimental procedure for measuring the EOS. The calculated cell volumes were then used to

construct the equation of state (EOS), which was fitted to a third order Birch–Murnaghan [17] to obtain the bulk modulus, B_0 , and its pressure derivative, B_0' . In the structural optimization process, the energy change, maximum force, maximum stress and maximum displacement are set as 1.0×10^{-5} eV/atom, 0.03 eV/Å, 0.05 GPa, and 0.001 Å, respectively.

The elastic constants were determined from first-principles calculations by applying a given homogeneous strain (deformation) with a finite value and calculating the resulting stress. The total energy is converged to 1.0×10^{-6} eV/atom in the self-consistent calculation.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The atomic structure of MgCu compound is known to crystallize in a cubic lattice of CsCl-type structure with the space group Pm-3m (221) and the equilibrium lattice parameter has a value of 3.161 Å [4]. The initial unit cell structural model of the MgCu compound is built according to the experimental data [4], as shown in Fig. 1. The results of calculated lattice parameter a_0 of MgCu intermetallic compound using the (PP-PW) method within both the LDA and the GGA approximations are listed in Table 1, along with the available experimental and theoretical data. One can see from Table 1 that the calculated lattice constant a_0 is 2.7% smaller than the experimental value using LDA and it is only 0.06% higher than the experimental value using GGA. Our calculated equilibrium lattice parameter a_0 in GGA approximation is in a good agreement with the experimental and theoretical data. The calculated unit cell volume at values of applied hydrostatic pressure up to 30 GPa were used to construct the equation of state (EOS), which was fitted to a third-order Birch–Murnaghan equation [17] as following:

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (1)$$

With V_0 fixed at the value determined from the zero pressure data. The relative changes of unit cell volume V/V_0 as a function of external pressure P of MgCu compound for both

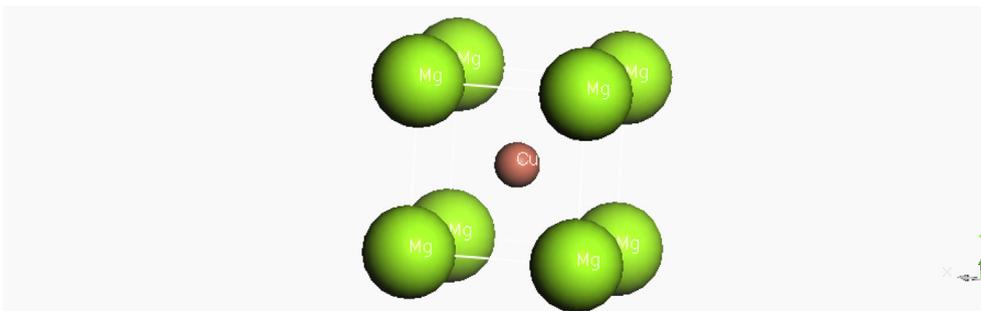


Fig. 1. Crystal structure of MgCu.

Table 1

Calculated, experimental and other values of the equilibrium lattice constant a_0 , bulk modulus B_0 and bulk derivative B_0' in cubic structure of MgCu compound.

		a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
This work:	LDA	3.073	75.25	7.40
	GGA	3.163	69.52	4.13
Exp [4]		3.161	—	—
Cal [4]		3.153	68.7	—

approximations are shown in Fig. 2. We obtained, by least-squares fitting, the bulk modulus B_0 and its pressure derivative B_0' at zero pressure. These are listed in Table 1. Our results for the bulk modulus B_0 using LDA and GGA approach are within 8.7% and 1.17% of the theoretical value [4] respectively. The value obtained with GGA is in good agreement with the theoretical result in ref. [4]. There is no experimental data for the comparison.

3.2. Elastic properties

The elastic properties of the material are important if the material is subjected to external forces (pressure, temperature) or to lattice mismatch heteroepitaxy. The elastic properties of solids are of great importance because they relate to various fundamental solid-state phenomena such as equation of state, brittleness, ductility, anisotropy, propagation of elastic waves and normal mode oscillations. The response of material to pressure is governed by an elastic constant. The elastic constants of solids provide a link between the mechanical and dynamic information concerning the nature of the forces operating in solids, especially for the stability and stiffness of materials. The elastic constants were determined from a linear fit of the calculated stress-strain function according to Hook's law [18]. The cubic crystal has three independent elastic constants, C_{11} , C_{12} and C_{44} . The isotropic bulk modulus B is

calculated from the theoretical values of elastic constants by the relation:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2)$$

In Table 2, the calculated elastic constants and the bulk modulus of MgCu compound at zero pressure are presented. For a cubic crystal, the obtained elastic constants meet the requirements of mechanical stability criteria: $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$ and $C_{11} > B > C_{12}$. From Table 2, one can see that the elastic constants of MgCu compound satisfy all of these conditions, suggesting that the structure of MgCu is mechanically stable. To the best of our knowledge, there are no experimental and other theoretical data in literature for the elastic constants (C_{ij}) of MgCu for comparison, so we consider the present results as prediction study which still awaits an experimental confirmation. For the bulk modulus, the calculated values of B from the elastic constants, using LDA and GGA have nearly the same values as the ones obtained from the fit to a Birch–Murnaghan EOS (B_0) in LDA and GGA approximations.

Once the elastic constants are obtained, the most important parameters for estimating mechanical properties of compounds such as elastic anisotropy factor (A), shear modulus (G), Young's modulus (E), and Poisson's ratio (ν) are determined. They have an important implication in engineering science.

The Zener anisotropy factor A is a measure of the degree of anisotropy in solid [19]. It takes the value of 1 for an isotropic material. It provides a measure of the degree of elastic anisotropy, when the A values are smaller or greater than unity. The Zener anisotropy factor A of MgCu compound is calculated by the following equation:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3)$$

As shown in Table 2 that the calculated Zener anisotropy factor A is larger than 1, which indicates that this compound is weakly anisotropic. The elastic constants C_{ij} are estimated from first-principles calculations for monocrystal MgCu. However, the prepared materials are in general polycrystalline, and therefore it is important to evaluate the corresponding moduli for the polycrystalline phase. For this purpose we have applied the Voigt–Reuss–Hill approximation [20–22]. For the cubic system, the Reuss and Voigt bounds on the shear modulus are given by:

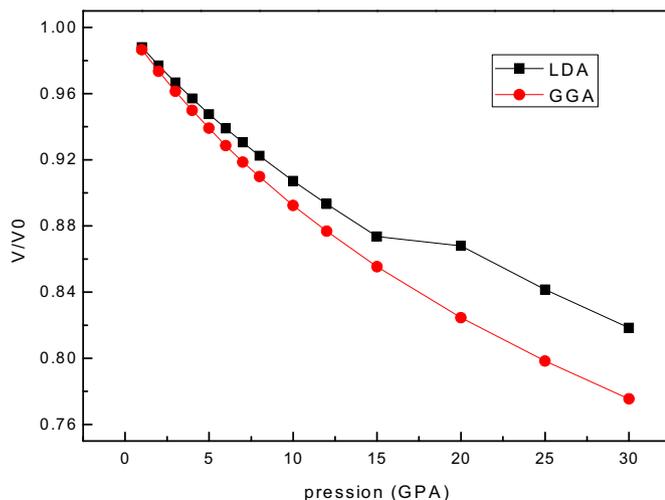


Fig. 2. Pressure dependence of the relative unit cell volume V/V_0 for MgCu compound compared with LDA and GGA.

Table 2

Calculated, experimental and other values of the elastic constants C_{ij} (GPa), bulk modulus B (GPa), anisotropy factor A , shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), Poisson's ratio ν and B/G of MgCu compound.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A	G	E	ν	B/G
This work:									
LDA	128.14	61.06	85.09	83.42	2.54	58.58	88.72	0.32	1.42
GGA	119.47	44.74	72.26	69.65	1.93	55.46	95.10	0.27	1.26
Exp [5]	—	—	—	—	—	—	96.8	—	—
Other [4]	—	—	—	68.7	—	—	—	—	—

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (5)$$

Finally, the VRH mean value is obtained by:

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (6)$$

We also calculated Young's modulus E and Poisson's ratio ν which are frequently measured for polycrystalline materials when investigating their hardness. These quantities are related to the bulk modulus and the shear modulus by the following equations [23]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (8)$$

The shear modulus G , Young's modulus E and Poisson's ratio ν for MgCu compound, calculated from the elastic constants are listed in Table 2. Using GGA approximation, our calculated Young's modulus E is 1.7% smaller than the one measured from the experiment for MgCu thin film [5]. Our value for the parameter E is well consistent with the experimental value [5]. We are not aware of any experimental measurement or theoretical result for the shear modulus and Poisson's ratio of MgCu intermetallic compound to testify our results, so we consider the present results as a prediction study.

The ratio B/G is a simple relationship related to brittle or ductile behaviour of materials; it has been proposed by Pugh [24]. A high B/G ratio is associated with ductility, whereas a low value corresponds to the brittleness. The critical value separating ductile and brittle material is 1.75. The calculated results are listed in Table 2. The results of both approximations LDA and GGA indicate that MgCu compound can be classified as brittle material at zero pressure.

3.3. Thermodynamic properties

It is important to determine precisely the Debye temperature Θ_D , which is connected directly with thermal vibration of atoms. The Debye temperature corresponds in the Debye theory to a maximum phonon frequency. In addition, it reflects the structural stability, the strength of bonds and it is closely related to many physical properties such as specific heat and melting temperature. At low temperature the Debye temperature calculated from elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements. One of the standard methods to calculate the Debye temperature Θ_D is from elastic data, since Θ_D may be estimated from the average sound velocity v_m by the following equation [25]:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{1/3} v_m \quad (9)$$

where h is Plank's constant, k_B Boltzmann's constant and V_a the atomic volume. The average sound velocity in the polycrystalline material is given by Ref. [26]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (10)$$

where v_l and v_t are the longitudinal and transverse sound velocity of an isotropic aggregate obtained using the shear modulus G and the bulk modulus B from Navier's equation [23]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (11)$$

and

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (12)$$

The calculated Debye temperature and sound velocities as well as the density for MgCu intermetallic compound in both approximations LDA and GGA are given in Table 3. To the best of our knowledge, there are no experimental and other theoretical data for comparison, so we consider the present results as a prediction study for the first time, which still awaits an experimental confirmation.

In order to evaluate the temperature dependence of the enthalpy H , free energy F , entropy S , and heat capacity at constant volume C_v of a crystal in a quasi-harmonic approximation, we need to calculate the phonon density of states (PDOS), which can be obtained by performing phonon calculations. In this work, the phonon contribution to the free energy F , the phonon contribution to the enthalpy H , the entropy S , and the specific heat C_v at temperature are shown in Fig. 3. The calculated value of zero point energy at 0 GPa is 0.0598 eV. From Fig. 3(a), we can see that the free energy decreases gradually with increasing temperature. In Fig. 3(b) and (c), as temperature increases, the calculated enthalpy H , and entropy S increase continually. At ambient temperature, the heat capacity C_v is 11.21 Cal/Cell.K and it tend to the asymptotic limit (so called the Dulong-Petit limit) of $C_v = 11.85$ Cal/Cell.K = $3nNk_B$ at higher temperatures, as is shown in Fig. 3(d). The experimental thermodynamic data cannot be found, therefore it is difficult to evaluate the magnitude of errors between theory and experiment. Our calculated results can be seen as a prediction study for future investigations.

Table 3

The calculated density ρ , the longitudinal, transverse and average sound velocities (v_l , v_t and v_m) calculated from elastic moduli, and the Debye temperatures Θ_D calculated from the average sound velocity for MgCu compound.

	ρ (g cm ⁻³)	v_l (ms ⁻¹)	v_t (ms ⁻¹)	v_m (ms ⁻¹)	Θ_D (K)
This work					
LDA	5.0286	5667.59	3413.18	3774.44	461
GGA	4.6081	5582.26	3469.17	3823.36	454

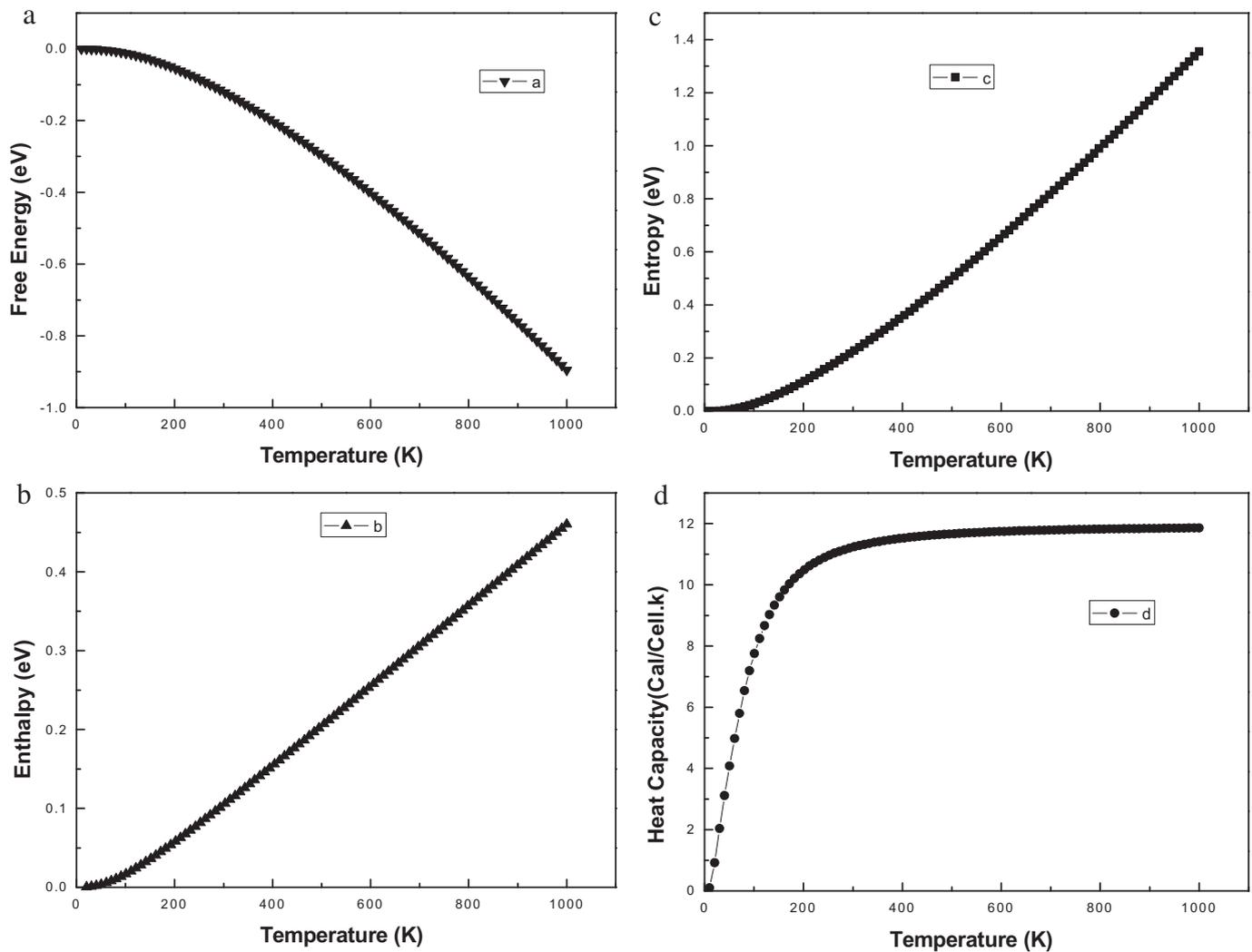


Fig. 3. (a) Temperature dependence of the free energy for MgCu. (b) Temperature dependence of the enthalpy for MgCu. (c) Temperature dependence of the entropy for MgCu. (d) Temperature dependence of the heat capacity at constant volume for MgCu.

4. Conclusions

In summary, the structural, elastic, mechanical, and thermodynamic properties of MgCu intermetallic compound with a CsCl-type structure have been investigated for the first time by means of the DFT within LDA and GGA approximations. The optimized lattice parameter a_0 is in good agreement with the available experimental and theoretical data. The elastic constants C_{ij} , the bulk modulus B , the shear modulus G , and the Young's modulus E are calculated. It is found that our calculated bulk and Young's moduli are in perfect consistent with the experimental and theoretical data. The Zener factor A , and the B/G ratio are also estimated. The Zener factor suggests that MgCu compound exhibits anisotropic elasticity. The ratio B/G shows a brittle manner for the MgCu compound. Finally, from the knowledge of the elastic constants and the sound velocities, and through the quasi-harmonic Debye model using the calculated PDOS the thermodynamic properties have been predicted successfully.

Acknowledgements

This work is supported by the (ENMC) laboratory, University Setif 1, Algeria.

References

- [1] R.H. Tabor, S. Curtarolo, Gus L.W. Hart, Phys. Rev. B 84 (2011) 084101.
- [2] H. Watanabe, Y. Goto, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, Mater. Trans. 45 (2004) 1350–1353.
- [3] J.H. Westbrook, R.L. Fleischer, Intermetallic Compounds-principles and Practices, Wiley, New York, 1995.
- [4] H. Takamura, H. Kakuta, Y. Goto, H. Watanabe, A. Kamegawa, M. Okada, J. Alloys Compd. 404–406 (2005) 372–376.
- [5] H.S. Chou, J.C. Huang, Y.H. Lai, L.W. Chang, X.H. Du, J.P. Chu, T.G. Nieh, J. Alloys Compd. 483 (2009) 341–345.
- [6] Z. Ma, Y. Liu, L. Yu, Q. Cai, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 390.
- [7] M. Mezbahul-Islam, D. Kevorkov, M. Meradj, J. Chem, Thermodynamics 40 (2008) 1064–1076.
- [8] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 2717.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.

- [10] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 113.
- [11] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566.
- [12] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhoff, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [14] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [15] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [16] T.H. Fischer, J. Almlof, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9768.
- [17] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [18] J.F. Nye, *Propriétés Physiques des Matériaux*, Dunod, Paris, 1961.
- [19] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [20] W. Voigt, *Lehrbuch de Kristallphysik* (Terubner) (1928). Leipzig.
- [21] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [22] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* 65 (1952) 349.
- [23] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [24] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [25] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebisant, *J. Phys.* B293 (2001) 199.
- [26] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 909.

First-Principles Study of the Structural, Elastic, and Mechanical Properties of Ni₃Ga Compound under Pressure

S. BOUCETTA^{a,*} AND F. ZEGRAR^b

^aUniversité Ferhat Abbas, Laboratoire d'Elaboration de Nouveaux Matériaux et Caractérisations (ENMC)
Département de Physique, 19000, Sétif, Algeria

^bUniversité Ferhat Abbas, Faculté des Sciences, Département de Physique, 19000, Sétif, Algeria

(Received December 17, 2012; in final form August 15, 2013)

There was employed the density functional theory plane-wave pseudopotential method with local density approximation and generalized gradient approximation to investigate the structural, elastic and mechanical properties of the intermetallic compound Ni₃Ga. The calculated equilibrium lattice constant and bulk modulus are in good agreement with the experimental values. The elastic constants were determined from a linear fit of the calculated stress-strain function according to Hooke's law. From the elastic constants, the bulk modulus B , anisotropy factor A , shear modulus G , Young's modulus E and Poisson's ratio ν for Ni₃Ga compound are obtained. Our results for the bulk modulus B , anisotropy factor A , shear modulus G , Young's modulus E and Poisson's ratio ν are consistent with the experimental values. The sound velocities and the Debye temperature are also predicted from elastic constants. The dependences of the elastic and mechanical properties of Ni₃Ga compound on pressure were investigated for the first time. It was found that the cubic Ni₃Ga compound is mechanically stable according to the elastic stability criteria and it is not elastically isotropic. By analyzing the ratio B/G , it was concluded that Ni₃Ga compound is ductile in nature.

DOI: [10.12693/APhysPolA.125.54](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.125.54)

PACS 63.20.dk, 62.20.de, 62.20.-x, 62.50.-p

1. Introduction

Intermetallics have a wide spectrum of properties ranging between metallic and non-metallic. Some intermetallics are interesting functional materials, others have attracted attention as structural materials for high-temperature applications. There are a large number of engineering alloys that find applications because of some special physical or chemical properties — for example, magnetic behaviour, superconductivity, or chemical stability in corroding atmospheres. Intermetallics are used in a wide range of industries such as semiconductors, superconductors and the aerospace industry [1].

In the last years, intermetallics with $L1_2$ structure were of particular interest, both from the point of view of their fundamental properties and their practical applications as materials with excellent chemical, mechanical and physical properties. Intermetallic compounds Ni₃Al, Ni₃Ga, and Ni₃Mn provide a class of systems exhibiting many interesting mechanical and electronic properties that make them attractive for structural applications at elevated temperatures [2].

The Ni₃Ga compound has been studied, both experimentally as well as theoretically. First-principles total-energy electronic structure calculations based on the full-potential linear muffin-tin-orbital method have been used to study the electronic and elastic properties of the Ni₃X (X = Al, Ga, Mn) [2]. The electronic structures, mechanical and magnetic properties of Ni₃Ga, Ni₃Al, and

Ni₃In have been studied by spin-density functional theory and also by X-ray absorption near-edge spectra [3, 4]. Many experimental works [5–7] have been conducted to investigate the electronic structures of the Ni₃Al and Ni₃Ga. The optical properties of Ni₃Ga, Ni₃Al, and Ni₃In have been investigated by Hsu and Wang [8]. However, the high-pressure behaviours are less often reported in the literature. In order to fully take advantage of the properties of Ni₃Ga for more technological applications, theoretical explorations of the structural, elastic and electronic properties are necessary. In this paper, we present a systematic study on the equilibrium structure of Ni₃Ga compound. Then the elastic constants were calculated under pressure and the mechanical stability was evaluated, also the temperature of Debye was estimated by using first-principles calculations based on density functional theory (DFT).

The rest of the paper is organized as follows. The computational method is given in Sect. 2. The numerical results and discussion are given in Sect. 3, and finally a conclusion is presented in Sect. 4.

2. Computational method

Our first-principles calculations are performed with the plane-wave pseudopotential (PWPP) total energy method implemented with the Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) simulation program [9]. This is based on DFT [10, 11] which is, in principle, an exact theory of the ground state. We have used two approximations. First, the local density approximation (LDA) developed by Ceperley and Adler and parameterized by Perdew and Zunger [12, 13], as well as the generalized gradient approximation (GGA), with the functional of Wu and Cohen, known as WC [14], are made for elec-

*corresponding author; e-mail: boucetta_said02@yahoo.fr

tronic exchange-correlation potential energy. Second, the Coulomb potential energy caused by electron-ion interaction is described using the Vanderbilt-type ultrasoft scheme [15], in which the orbitals of Ni ($3d^84s^2$), Ga ($3d^{10}4s^24p^1$), are treated as valence electrons. The cut-off energy for the plane-wave expansion is 300 eV and the Brillouin zone sampling was carried out using the $8 \times 8 \times 8$ set of Monkhorst-Pack mesh [16].

The structural parameter a_0 of Ni_3Ga was determined using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) minimization technique [17]. This method usually provides the fast way of finding the lowest energy structure.

Full geometry optimization was performed at a fixed value of applied hydrostatic pressure in the range 0–30 GPa. This procedure allows us to produce an equation of state (EOS). This is similar to the experimental procedure for measuring the EOS. The calculated cell volumes were then used to construct the EOS, which was fitted to a third order Birch-Murnaghan [18] to obtain the bulk modulus, B_0 , and its pressure derivative, B'_0 . In the structural optimization process, the energy change, maximum force, maximum stress, and maximum displacement are set as 1.0×10^{-5} eV/atom, 0.03 eV/Å, 0.05 GPa, and 0.001 Å, respectively.

The elastic constants were determined from first-principles calculations by applying a given homogeneous strain (deformation) with a finite value and calculating the resulting stress. The total energy is converged to 5.0×10^{-6} eV/atom in the self-consistent calculation.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The atomic structure of Ni_3Ga compound is known to crystallize in a cubic lattice of Cu_3Au structure type with the space group $Pm-3m$ and the equilibrium lattice parameter has a value of 3.58 Å [19]. Two inequivalent atomic sites, the gallium (Ga) atom is positioned at (0, 0, 0) and the nickel (Ni) at $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$ and $(0, 1/2, 1/2)$.

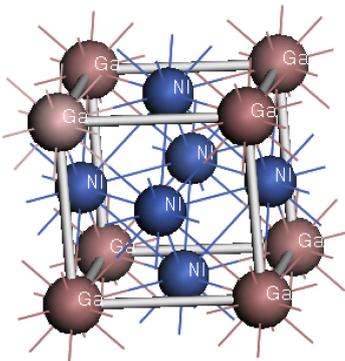


Fig. 1. The cubic structure of Ni_3Ga .

The initial unit cell structural model of the Ni_3Ga compound is built according to the experimental data [19], as shown in Fig. 1. The calculated lattice parameter a_0 of

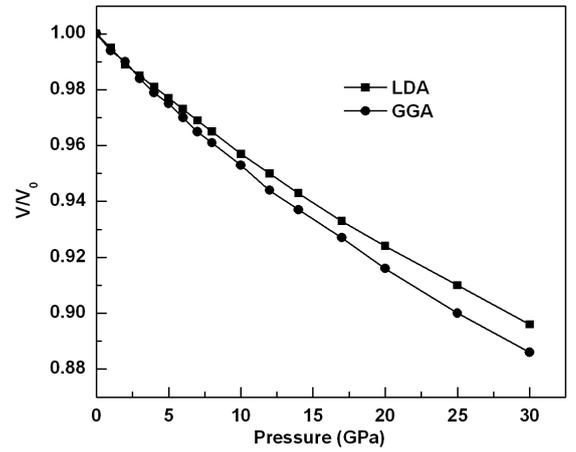


Fig. 2. Pressure dependence of the relative unit cell volume V/V_0 for Ni_3Ga compared with LDA and GGA.

TABLE I

Calculated, experimental and other values of the equilibrium lattice constant a_0 [Å], bulk modulus B_0 [GPa] and bulk derivative B'_0 in cubic Ni_3Ga compound.

	a_0	B_0	B'_0
this work:			
LDA	3.5206	207.05	5.19
GGA	3.5697	185.73	4.86
experiment	3.5800 ^a	146 ^a	
other	3.4700 ^b	249 ^b	
	3.5900 ^c	183.6 ^c	

^aRef. [19]; ^bRef. [2]; ^cRef. [3].

Ni_3Ga compound using the PP-PW method within both the LDA and the GGA, approximations is in Table I along with the available experimental and theoretical data. The calculated lattice constant a_0 is only 1.6% and 0.2% smaller than the experimental value using LDA and GGA, respectively. Our calculated equilibrium lattice parameter a_0 is in a good agreement with the experimental data. The calculated unit cell volume at values of applied hydrostatic pressure up to 30 GPa were used to construct the EOS, which was fitted to a third-order Birch-Murnaghan equation [18] as following:

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \times X \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (1)$$

with V_0 fixed at the value determined from the zero pressure data. The relative changes of unit cell volume V/V_0 as a function of external pressure P of Ni_3Ga compound for both approximations are shown in Fig. 2. We obtained, by least-squares fitting, the bulk modulus B_0 and its pressure derivative B'_0 at zero pressure. These are listed in Table I. Our result for the bulk modulus B_0 using GGA approach is within 21% of the experimental

value, but it is in good agreement with the theoretical result in Ref. [3].

3.2. Elastic and mechanical properties

The elastic constants were determined from a linear fit of the calculated stress–strain function according to

Hooke’s law [20]. The cubic crystal has three independent elastic constants, C_{11} , C_{12} , and C_{44} . The bulk modulus B is related to the elastic constants by

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}. \quad (2)$$

TABLE II

Calculated, experimental and other values of the elastic constants C_{ij} [GPa], bulk modulus B [GPa], anisotropy factor A , shear modulus G [GPa], Young’s modulus E [GPa], Poisson’s ratio ν and B/G in cubic Ni_3Ga compound.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A	G	E	ν	B/G
this work:									
LDA	288.86	192.53	127.74	224.64	2.65	86.41	134.86	0.40	2.60
GGA	264.14	169.99	116.39	201.37	2.47	80.96	131.02	0.39	2.49
experimental	191 ^a	123 ^a	108 ^a	146 ^a	3.17 ^a	68 ^a	176 ^a	0.39 ^a	2.15 ^a
other	296 ^b	226 ^b	202 ^b	249 ^b	5.73 ^b	103 ^b	270 ^b	0.43 ^b	2.42 ^b
				183.6 ^c					

^aRef. [21]; ^bRef. [2]; ^cRef. [3].

In Table II, the calculated elastic constants and the bulk modulus of Ni_3Ga at zero pressure are presented, where we also compare the recent calculations and experimental measurement. The two theoretical approaches overestimate the elastic constants C_{ij} . The GGA overestimates the C_{11} and C_{12} values by 27% than the experimental values [21]. The C_{44} value within GGA is 7% higher than the experimental value [21]. The C_{11} , C_{12} and C_{44} elastic constants obtained within GGA are much closer to the experimental values than the LDA values and the other theoretical calculations in Ref. [2]. The calculated values of the bulk modulus B from the elastic constants, using LDA and GGA have nearly the same values as the ones obtained from the fit to a Birch–Murnaghan EOS (B_0). This might be an estimate of the reliability and accuracy of our calculated elastic constants for Ni_3Ga compound. The Zener anisotropy factor A is a measure of the degree of anisotropy in solid [22]. It takes the value of 1 for an isotropic material. It provides a measure of the degree of elastic anisotropy, when the A values are smaller or greater than unity. The Zener anisotropy factor A of Ni_3Ga compound is calculated by the following equation:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (3)$$

As shown in Table II, the calculated Zener anisotropy factor is larger than 1, which indicates that this compound is not elastically isotropic. The elastic constants C_{ij} are estimated from first-principles calculations for monocrystal Ni_3Ga . However, the prepared materials are in general polycrystalline, and therefore it is important to evaluate the corresponding moduli for the polycrystalline phase. For this purpose we have applied the Voigt–Reuss–Hill (VRH) approximation [23–25]. For the cubic system, the Reuss and Voigt bounds on the shear modulus are given by

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \quad (4)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}. \quad (5)$$

Finally, the VRH mean value is obtained by

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (6)$$

We also calculated Young’s modulus E and Poisson’s ratio ν which are frequently measured for polycrystalline materials when investigating their hardness. These quantities are related to the bulk modulus and the shear modulus by the following equations [26]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B}. \quad (8)$$

The shear modulus G , Young’s modulus E and Poisson’s ratio ν for Ni_3Ga compound, calculated from the elastic constants are listed in Table II. Our calculated shear moduli G are 19–27% larger than the one measured from the experiment [21]. For Young’s modulus E , our values are 30–34% lower than the experimental result [21], and finally, for Poisson’s ratio ν , our values are well consistent with the experimental value [21]. One can see that our calculation results are closer to the experimental values than the other theoretical calculations in Ref. [2].

The ratio B/G is a simple relationship related to brittle or ductile behaviour of materials; it has been proposed by Pugh [27]. A high B/G ratio is associated with ductility, whereas a low value corresponds to the brittleness. The critical value separating ductile and brittle material is 1.75. The calculated results are listed in Table II. The results indicate that Ni_3Ga can be classified as ductile material at zero pressure.

3.3. Calculation of Debye temperature

Once the elastic constants are determined from first-principles calculations and having calculated Young's modulus E , bulk modulus B , and shear modulus G , we can calculate the Debye temperature, which is an important fundamental parameter closely related to many physical properties such as specific heat and melting temperature. At low temperature the Debye temperature calculated from elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements. One of the standard methods to calculate the Debye temperature θ_D is from elastic data, since θ_D may be estimated from the average sound velocity v_m by the following equation [28]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{1/3} v_m, \quad (9)$$

where h is the Planck constant, k_B — Boltzmann's constant, n is the atoms number per molecule and V_a is the atomic volume. The average sound velocity v_m is given by [29]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (10)$$

where v_l and v_t are the longitudinal and transverse sound velocity of an isotropic aggregate obtained using the shear modulus G and the bulk modulus B from Navier's equation [26]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (11)$$

and

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

The calculated Debye temperature and sound velocities as well as the density for Ni_3Ga compound are given in Table III. To the best of our knowledge, there are no experimental and other theoretical data for comparison, so we consider the present results as a prediction study which still awaits an experimental confirmation.

TABLE III

The calculated density ρ , the longitudinal, transverse and average sound velocities v_l , v_t and v_m calculated from elastic moduli, and the Debye temperatures θ_D calculated from the average sound velocity for Ni_3Ga compound.

	ρ [g cm ⁻³]	v_l [ms ⁻¹]	v_t [ms ⁻¹]	v_m [ms ⁻¹]	θ_D [K]
this work:					
LDA	9.4708	5990.35	3020.54	3386.78	457
GGA	9.1152	5825.30	2980.28	3338.66	445

3.4. High pressure behaviour of Ni_3Ga compound

In order to investigate the high pressure behaviour of Ni_3Ga compound, we have optimized the structural parameter of its cubic lattice at different pressure up to 50 GPa. In this study, we still used GGA approximation. We next study the pressure dependence of the elastic properties. In Fig. 3, we present the variation of the

elastic constants (C_{11} , C_{12} , and C_{44}) and the bulk modulus B of Ni_3Ga with respect to the variation of pressure. We observe a linear dependence in all curves in the considered range of pressure. It is easy to observe that the elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} , and the bulk modulus B increase when the pressure is enhanced in this compound.

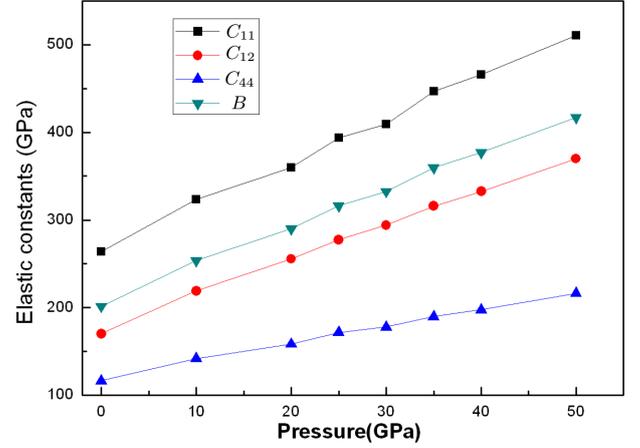


Fig. 3. GGA pressure dependence of the elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} and the bulk modulus B for Ni_3Ga .

For a cubic crystal under pressure P , the generalized elastic stability criteria [30, 31] are

$$K = C_{11} + 2C_{12} + P > 0, \quad K_1 = C_{44} - P > 0$$

$$\text{and } K_2 = C_{11} - C_{12} - 2P > 0. \quad (13)$$

The obtained results are depicted in Fig. 4. As shown in Fig. 4, these criteria are satisfied in the studied pressure range up to 40 GPa. Consequently this compound is mechanically stable up to 40 GPa. The Zener anisotropy factor A of Ni_3Ga compound is calculated at various pressures and the results are shown in Fig. 5. As a result in Fig. 5, it can be seen that Ni_3Ga exhibits anisotropic elasticity with the change of pressure.

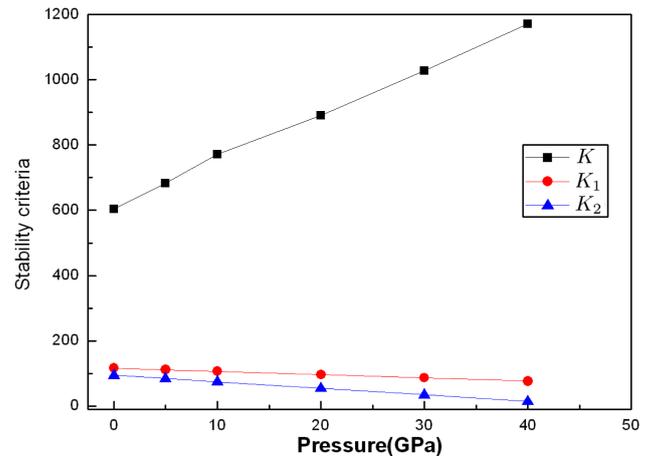


Fig. 4. Stability criteria vs. pressure.

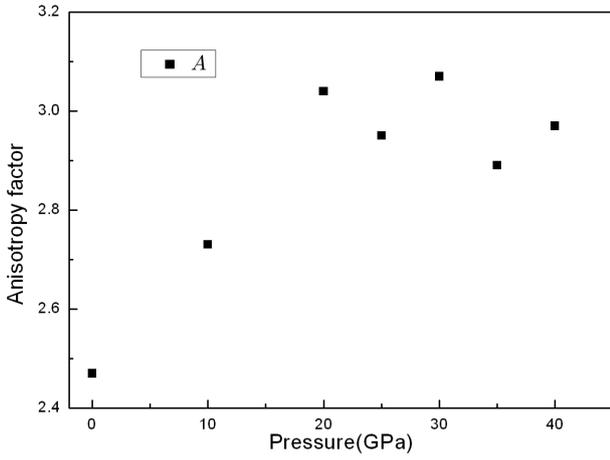


Fig. 5. Pressure dependence of the elastic anisotropy factor.

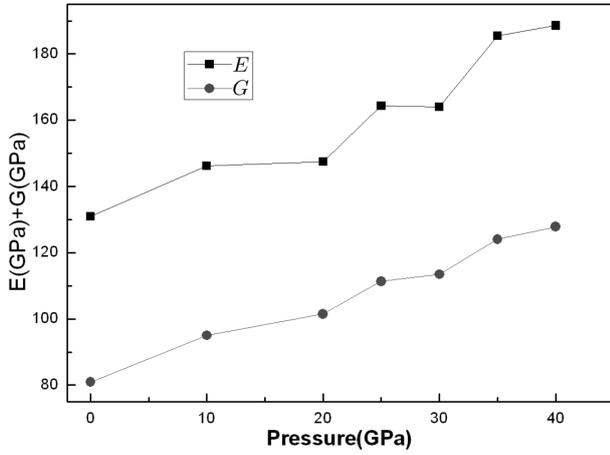


Fig. 6. Pressure dependence of shear modulus G and Young's modulus E of Ni_3Ga .

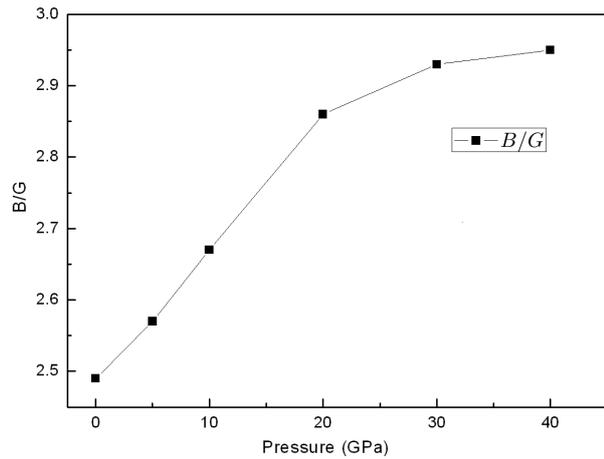


Fig. 7. Pressure dependence of the ratio of shear modulus to bulk modulus B/G for Ni_3Ga .

The shear modulus G , and Young's modulus E of Ni_3Ga at various pressures are also calculated and the results are depicted in Fig. 6. It can be seen from Fig. 6 that the pressure affects significantly the G and E moduli. The results indicate that the values of G and E increase with the increase of pressure. It is interesting to point out that the Ni_3Ga compound has a strongest mechanical behaviour. We also studied the effect of pressure on the B/G ratios and the results are shown in Fig. 7. It can be seen that the B/G ratios increase with an increase in pressure. As shown in Fig. 7, it is clear that Ni_3Ga compound remains in a ductile manner.

4. Conclusion

In this paper, the ground state properties as well as the high pressure behaviour of Ni_3Ga intermetallic compound have been studied by means of the density functional theory plane-wave pseudopotential method, within the LDA and GGA. The calculated equilibrium lattice parameter and bulk modulus of Ni_3Ga compound are in good agreement with the available experimental data. By comparison, it is found that the GGA calculated results give close results to the experimental values for elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} , bulk modulus B , shear modulus G , and Poisson's ratio ν . We find that the elastic constants of Ni_3Ga compound, obtained by the calculations satisfy the requirement of the mechanical stability in a cubic structure with applied pressure. The computed results indicate that Ni_3Ga compound is mechanically stable up to 40 GPa. It is found that the Zener factor A suggests that Ni_3Ga compound exhibits anisotropic elasticity at various pressures. The isotropic bulk modulus B , shear modulus G , and Young's modulus E of the Ni_3Ga compound were determined using the VRH averaging scheme. The results indicate that Ni_3Ga has the strongest mechanical behaviour. It is found that the Ni_3Ga compound remains in ductile nature in the entire pressure range studied. Our results suggest there are potential technological applications of such material in extreme environments.

Acknowledgments

This work is supported by the ENMC laboratory, Department of Physics, University Ferhat Abbas of Setif, Algeria.

References

- [1] J.H. Westbrook, R.L. Fleischer, *Intermetallic Compounds-Principles and Practices*, Wiley, New York 1995.
- [2] D. Iotova, N. Kioussis, S.P. Lim, *Phys. Rev. B* **54**, 14413 (1996).
- [3] G.Y. Guo, Y.K. Wang, L.S. Hsu, *J. Magn. Magn. Mater.* **239**, 91 (2002).
- [4] A. Aguaio, I.I. Mazin, D.J. Singh, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 147201 (2004).

- [5] L.S. Hsu, R.S. Williams, *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 305 (1994).
- [6] A.N. Mansour, A. Dmitrienko, A.V. Soldatov, *Phys. Rev. B* **37**, 15531 (1997).
- [7] Y.K. Cheng, K.P. Lin, W.F. Pong, M.-H. Tsai, H.H. Hseih, J.Y. Pieh, P.K. Tseng, J.F. Lee, L.S. Hsu, *J. Appl. Phys.* **87**, 1312 (2000).
- [8] L.S. Hsu, Y.K. Wang, *J. Alloys Comp.* **377**, 29 (2004).
- [9] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys., Condens. Matter* **14**, 2717 (2002).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 113 (1965).
- [12] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [14] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- [15] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [17] T.H. Fischer, J. Almlof, *J. Phys. Chem.* **96**, 9768 (1992).
- [18] F. Birch, *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
- [19] W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, New York 1958.
- [20] J.F. Nye, *Physical Properties of Materials*, Dunod, Paris 1961 (in French).
- [21] H. Yasuda, T. Takasugi, M. Koiwa, *Acta Metall. Mater.* **40**, 381 (1992).
- [22] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago 1948.
- [23] W. Voigt, *Handbook of Physics of Crystals*, Teubner, Leipzig 1928 (in German).
- [24] A. Reuss, Z. Angew, *Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [25] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* **65**, 349 (1952).
- [26] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York 1973.
- [27] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
- [28] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebisant, *Physica B, Cond. Mat.* **293**, 199 (2001).
- [29] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 909 (1963).
- [30] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* **317**, 236 (2001).
- [31] G.V. Sin'ko, A. Smimov, *J. Phys., Condens. Matter* **14**, 6989 (2002).

High Pressure Behaviour of Elastic and Mechanical Properties of NiGa Intermetallic Compound

F. ZEGRAR^a, S. BOUCETTA^{b,*} AND B. OTHMANI^b

^aFerhat Abbas-Sétif 1 University, Department of Physics, Setif, Algeria

^bFerhat Abbas-Sétif 1 University, Department of E.B.T., Setif, Algeria

We have employed the density functional theory plane-wave pseudopotential method with local density approximation and generalized gradient approximation to investigate the structural, elastic and mechanical properties of the intermetallic compound NiGa. The calculated equilibrium lattice constant and bulk modulus are in good agreement with the experimental and other calculated values. According to our best knowledge, from the elastic constants, the bulk modulus B , anisotropy factor A , shear modulus G , the Young modulus E and the Poisson ratio σ for NiGa compound are obtained for the first time. By comparison, our results for the elastic constants C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G and the Young modulus E are as good as those of NiAl compound. The dependences of the elastic and mechanical parameters of NiGa compound on pressure were also investigated. It was found that the cubic NiGa compound is mechanically stable under pressure according to the elastic stability criteria up to 13 GPa, and it is not elastically isotropic. By analyzing the ratio (B/G), it was concluded that NiGa compound is ductile in nature.

DOI: [10.12693/APhysPolA.130.471](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.471)

PACS/topics: 71.20.Lp, 62.20.-x, 62.50.-p

1. Introduction

Many investigations on the Ni–Ga phase diagram have been performed and many intermetallic compounds were reported in this system (Ni–Ga) such as α' -Ni₃Ga, β -NiGa, γ -Ni₁₃Ga₇, δ -Ni₅Ga₃ and ε -Ni₃Ga₂ [1–3]. In the last years, intermetallics were of particular interest, both from the point of view of their fundamental properties and their practical applications as materials with excellent chemical, mechanical and physical properties. Some intermetallics are interesting functional materials, others have attracted attention as structural materials for high-temperature applications [4]. Literature survey reveals that the NiGa intermetallic compound is less reported.

In order to fully take advantage of the properties of NiGa intermetallic compound for more technological applications, theoretical explorations of the structural, elastic and mechanical properties are necessary. In this paper, therefore, we present a systematic study on the equilibrium structure, elastic constants, and mechanical parameters of NiGa compound. Then the elastic constants were calculated under pressure and the mechanical stability was evaluated by using first-principles calculations based on density functional theory. The rest of the paper is organized as follows: the computational method is given in Sect. 2. The numerical results and discussion are given in Sect. 3, and finally a conclusion is presented in Sect. 4.

2. Computational method

In this study, first-principles calculations are performed with the plane-wave pseudopotential (PW-PP)

total energy method as implemented in the Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) simulation program [5]. This is based on the density functional theory (DFT) [6, 7]. The approximations: local density approximation (LDA) developed by Ceperley and Adler and parameterized by Perdew and Zunger [8, 9], as well as the generalized gradient approximation (GGA) with the new functional of the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE), known as PBE for solids (PBEsol) [10], are made for electronic exchange-correlation potential energy. The Coulomb potential energy caused by electron–ion interaction is described using the Vanderbilt-type ultra-soft scheme [11], in which the orbitals of Ni ($3d^8 4s^2$), Ga ($3d^{10} 4s^2 4p^1$), are treated as valence electrons. The cut-off energy for the plane-wave expansion was 300 eV and the Brillouin zone sampling was carried out using the $10 \times 10 \times 10$ set of the Monkhorst–Pack mesh [12]. The structural parameter (a) of NiGa was determined using the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shenno (BFGS) minimization technique [13]. This method usually provides the fast way of finding the lowest energy structure.

In the structural optimization process, the energy change, maximum force, maximum stress and maximum displacement are set as 1.0×10^{-5} eV/atom, 0.03 eV/Å, 0.05 GPa, and 0.001 Å, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

The atomic structure of NiGa compound crystallizes in a cubic lattice of CsCl-type structure with the space group $Pm\bar{3}m$ (221) and the equilibrium lattice parameter has a value of 2.886 Å [14]. The initial unit cell structural model of the NiGa compound is built according to the experimental data, where the nickel atom (Ni) is positioned at (0,0,0) and the gallium (Ga) atom is positioned at (1/2,1/2,1/2) [14], as shown in Fig. 1.

*corresponding author; e-mail: sd.boucetta@gmail.com

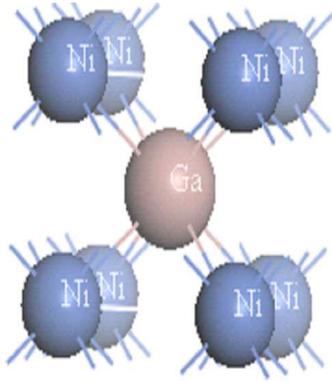


Fig. 1. The cubic structure of NiGa compound.

The results of calculated lattice parameter a of NiGa compound using the PP-PW method within both the LDA and the GGA approximations are listed in Table I, along with the available experimental and theoretical data. From Table I, the calculated lattice constant a is only 0.87% smaller than the experimental value using LDA and it is only 0.31% higher than the experimental value using the GGA-PBEsol. Our calculated equilibrium lattice parameter a is in excellent agreement with the experimental data and it is quite equal to the experimental value in Ref. [15] from GGA-PBEsol calculation.

TABLE I

Calculated and experimental values of the equilibrium lattice constant a [Å] in cubic NiGa compound.

This work:	LDA	2.861
	GGA	2.895
Exp.	[14]	2.886
	[15]	2.895
Calc.	[15]	2.923

3.2. Elastic and mechanical properties

The elastic constants were determined from a linear fit of the calculated stress-strain function according to the Hooke law [16]. The cubic crystal has three independent elastic constants, C_{11} , C_{12} and C_{44} . The bulk modulus B is related to the elastic constants by

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}. \quad (1)$$

In Table II, the calculated elastic constants and the bulk modulus of NiGa at zero pressure are presented.

To the best of our knowledge, there are no experimental and other theoretical data in literature for the elastic constants (C_{ij}) of NiGa for comparison, so we consider the present results as prediction study which still awaits an experimental confirmation. We have included in Table II some experimental data of NiAl compound for comparison [17]. The C_{11} , C_{12} , C_{44} and B obtained within GGA and LDA are much closer to the experimental values of NiAl.

TABLE II

Calculated values of the elastic constants C_{ij} [GPa], bulk modulus B [GPa], anisotropy factor A , shear modulus G [GPa], the Young modulus E [GPa], the Poisson ratio σ and B/G in cubic NiGa compound, and experimental values of NiAl [17].

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A	G	E	σ	B/G
LDA	208.57	163.58	89.94	178.57	3.99	51.93	142.02	0.37	3.44
GGA	171.59	145.56	84.19	154.24	6.46	41.07	113.17	0.38	3.75
NiAl	199	137	116	158					

The Zener anisotropy factor A of NiGa compound is calculated by the following equation [18]:

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

As shown in Table II, the calculated Zener anisotropy factor is larger than 1, which indicates that this compound is higher elastic anisotropic. The elastic constants C_{ij} are estimated for monocrystal NiGa. However, the prepared materials are in general polycrystalline, and therefore it is important to evaluate the corresponding moduli for the polycrystalline phase. For this purpose we have applied the Voigt–Reuss–Hill (VRH) approximation [19–21]. For the cubic system, the Reuss and Voigt bounds on the shear modulus are given by

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}, \quad (3)$$

$$G_V = \frac{1}{5}C_{11} - C_{12} + 3C_{44}. \quad (4)$$

Finally, the VRH mean value is obtained by

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (5)$$

We also calculated the Young modulus E and the Poisson ratio σ which are frequently measured for polycrystalline materials when investigating their hardness. These quantities are related to the bulk modulus and the shear modulus by the following equations [22]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{3B - E}{6B}. \quad (7)$$

The shear modulus G , the Young modulus E and the Poisson ratio σ for NiGa compound, calculated from the elastic constants are also listed in Table II. The results demonstrate that the NiGa intermetallic compound is stiffer in terms of bulk, the Young and shear modulus. The ratio B/G is a simple relationship related to brittle or ductile behaviour of materials; it has been proposed by Pugh [23]. A high B/G ratio is associated with ductility, whereas a low value corresponds to the brittleness. The critical value separating ductile and brittle material is 1.75. The calculated results are listed in Table II. The results indicate that NiGa can be classified as ductile material at zero pressure.

3.3. High pressure behaviour of NiGa compound

In order to investigate the high pressure behaviour of NiGa compound, we have optimized the structural pa-

parameter of its cubic lattice at different pressure up to 20 GPa. As a very good agreement between experimental data and calculated results, we still used GGA approximation in this study. We next evaluate the dependence of the elastic constants on hydrostatic pressure. In Fig. 2, we present the variation of the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) and the bulk modulus B of NiGa with respect to the variation of pressure from 0 to 20 GPa.

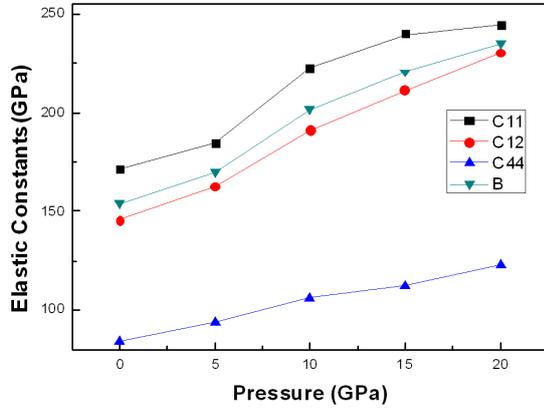


Fig. 2. GGA pressure dependence of the elastic constants C_{11} , C_{12} and C_{44} and the bulk modulus B for NiGa compound.

We observe a linear dependence in all curves in the considered range of pressure. It is easy to observe that the elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} and the bulk modulus B increase when the pressure is enhanced in this compound. The C_{11} is the most sensitive constant to the hydrostatic pressure, whereas C_{44} is the least sensitive one.

For a cubic crystal under pressure P , the generalized elastic stability criteria [24, 25] are

$$K = C_{11} + 2C_{12} + P > 0, \quad K_1 = C_{44} - P > 0$$

and

$$K_2 = C_{11} - C_{12} - 2P > 0. \quad (8)$$

The obtained results are depicted in Fig. 3. As shown in Fig. 3, these criteria are satisfied only when the pressure is smaller than 15 GPa. Consequently this compound is mechanically stable up to 13 GPa and it is unstable mechanically above 13 GPa. Please use different $-y$ axis for the K .

The Zener anisotropy factor A of NiGa compound is calculated at various pressures and the results are shown in Table III. As a result in Table III, it can be seen that NiGa compound exhibits highest elastic anisotropy with increasing pressure. The shear modulus G , and the Young modulus E of NiGa at various pressures are also calculated and the results are listed in Table III. It can be seen from Table III that the pressure affects significantly the G and E moduli. The results indicate that the values of G and E increase with the increase of pressure. It is interesting to point out that the NiGa compound has a strongest mechanical behaviour. We also studied

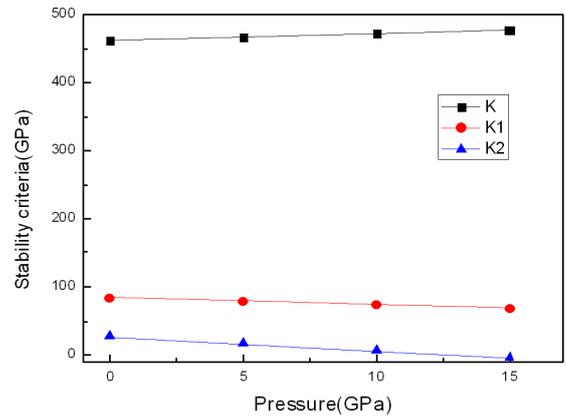


Fig. 3. Stability criteria for NiGa vs. pressure.

the effect of pressure on the B/G ratios and the results are listed in Table III. It can be seen that the B/G ratios increase with an increase in pressure. As shown in Table III, it is clear that NiGa compound remains in a ductile manner and it has larger ductility under high pressure than ambient pressure.

TABLE III

The elastic constants C_{ij} [GPa], bulk modulus B [GPa], anisotropy factor A , shear modulus G [GPa], and the Young modulus E [GPa] at different pressures P [GPa].

P	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A	G	E	B/G
0	171.59	145.56	84.19	154.24	6.47	41.07	113.17	3.75
5	184.25	162.49	93.65	169.75	8.61	41.85	116.02	4.06
10	222.52	191.05	106.37	201.54	6.71	51.16	141.51	3.94
15	239.63	211.08	112.22	220.60	7.86	51.51	143.37	4.28

4. Conclusion

In this paper, the ground state properties as well as the high pressure behaviour of NiGa intermetallic compound have been studied by means of the density functional theory plane-wave pseudopotential method, within the LDA and GGA. The calculated equilibrium lattice parameter and bulk modulus of NiGa compound are in good agreement with the available experimental and theoretical data. By comparison, it is found that the GGA calculated results of elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} , and the bulk modulus B are as good as those for the NiAl experimental values. The computed results of the born stability criteria indicate that NiGa compound is mechanically stable up to 13 GPa. It is found that the Zener factor A suggests that NiGa compound exhibits high elastic anisotropy at various pressures. The isotropic bulk modulus B , shear modulus G and the Young modulus E of the NiGa compound were determined using the VRH averaging scheme. The results indicate that NiGa has the strongest mechanical behaviour. It is found that the NiGa compound remains in ductile nature in the entire pressure range studied. Our results suggest there are

potential technological applications of such material in extreme environments.

References

- [1] S.Y. Lee, P. Nash, *Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys*, ASM International, Materials Park (OH) 1991, p. 133.
- [2] W.B. Pearson, D.M. Rimek, *Can. J. Phys.* **35**, 1228 (1957).
- [3] R. Ducher, R. Kainuma, K. Ishida, *J. Intermet.* **15**, 148 (2007).
- [4] J.H. Westbrook, R.L. Fleischer, *Intermetallic Compounds — Principles and Practices*, Wiley, New York 1995.
- [5] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2717 (2002).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 113 (1965).
- [8] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [9] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [10] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- [11] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [12] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [13] T.H. Fischer, J. Almlof, *J. Phys. Chem.* **96**, 9768 (1992).
- [14] R. Guerin, A. Guivarch, *J. Appl. Phys.* **66**, 2122 (1989).
- [15] Li-Shing Hsu, Y.-K. Wang, G.Y. Guo, *J. Appl. Phys.* **92**, 1419 (2002).
- [16] J.F. Nye, *Physical Properties of Materials*, Dunod, Paris 1961, (in French).
- [17] A.V. Ponomareva, E.I. Isaev, Yu.Kh. Vekilov, I.A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* **85**, 144117 (2012).
- [18] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago 1948.
- [19] W. Voigt, *Handbook of Crystal Physics*, Teubner, Leipzig 1928, (in German).
- [20] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
- [21] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. Sect. A* **65**, 349 (1952).
- [22] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*, McGraw-Hill, New York 1973.
- [23] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
- [24] S. Yip, J. Li, M. Tang, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* **317**, 236 (2001).
- [25] G.V. Sin'ko, A. Smimov, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 6989 (2002).