

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

BOUAYED Mohammed Zakarya

Spécialité : Physique

Option : Physique et chimie des Matériaux

Intitulée

**Propriétés physiques des nouveaux composés
intermétalliques de type RT4X4**

Soutenue le : 25/02/2021

Devant le jury composé de :

Président : Mr TADJER Abdelkader, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès.

Examineurs : Mr DOUMI Bendouma, M.C.A à l'Université de Saida.

Mr BARAKA Oussama, M.C.A à Université de Chlef.

Directeur de thèse : Mr YAKOUBI Abdelkader, Professeur à l'Université de SBA.

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu le tout puissant qui m'a donné la volonté et la santé pour terminer ce travail.

Il m'est très difficile d'exprimer en ces quelques lignes toute ma gratitude et reconnaissance à Monsieur YAKOUBI Abdelkader, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa disponibilité permanente et son aide m'ont été d'un soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissant. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours.

Je tiens à remercier Monsieur TADJER Abdelkader Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur DOUMI Bendouma, Maître de Conférences à l'Université de Saida et Monsieur BARAKA Oussama, Maître de Conférences à l'Université de Chlef d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous les membres du laboratoire d'Étude des Matériaux et Instrumentations Optiques (LEMIO) pour leur soutien.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à:

A mes très chers parents, pour leur soutien moral et leur encouragement.

A ma chère femme et à mon adorable fille.

A ma chère sœur et à mon cher frère.

A toute ma famille et à tous mes amis.

A tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail et à ceux qui me son chers.

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux	i
Liste des figures	ii
Introduction générale.....	2

CHAPITRE 1

Généralités sur les intermétalliques

I.1. Généralités sur les métaux de transition et les terres rares	
I.1.1. les métaux de transition.....	6
I.1.2 les terres rares.....	7
I.2. Développement des études sur les composés intermétallique.....	8
I.3. Les composés intermétalliques.....	9
I.3.1 Définition.....	9
I.3.2 Les différentes phases des intermétalliques.....	10
I.3.3 Les phases ordonnées et désordonnées.....	11
I.3.4 Symétrie cristalline et notation.....	11
I.3.5 Réseaux cristallographiques propres.....	12
I.3.6 Liaison ionique.....	13
I.3.7 Liaison covalente.....	14
I.3.8 Liaison métallique.....	15
I.4 Les propriétés des composés intermétalliques.....	16
I.4.1 Propriétés physiques.....	16
I.4.2 Propriétés magnétiques.....	17
I.4.3 Propriétés électriques.....	17
I.4.4 Propriétés mécaniques.....	17
I.4.5 Propriétés thermiques.....	18

I.5 diagrammes de phases de quelques intermétalliques	19
I.6 Les applications des intermétalliques	20
Références.....	24

CHAPITRE 2

Méthodes de calcul

II.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité	
II.1.1 Introduction.....	27
II.1.2 L'équation de Schrödinger.....	29
II.1.3 Hamiltonien total du cristal.....	29
II.1.4 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	31
II.1.5 L'approximation de Hartree.....	31
II.1.6 L'approximation de Hartree-Fock.....	31
II.1.7 Principe des calculs DFT.....	32
II.1.7.1 L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité.....	33
II.1.7.2 Théorème de Hohenberg et Kohn	34
II.1.7.3 Les équations de Kohn-Sham.....	35
II.1.7.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	37
II.7.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	38
II.7.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)...	38
II.7.4.3 L'approximation GGA-PBEsol	39
II.1.7.5 L'auto-cohérence dans les calculs	39

II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée ou FP-LAPW	
II.2.1 La méthode APW.....	41
II.2.2 La méthode FP-LAPW.....	44
II.2.3 Effet de l'énergie de linéarisation.....	45
II.2.4 Amélioration de la méthode FP-LAPW.....	46
II.2.4.1 La méthode LAPW+LO.....	46
II.2.4.2 La méthode APW+lo.....	47
II.2.5 Le code Wien2K.....	49
Références.....	52

CHAPITRE 3

Résultats et Interprétations

III.1. Détails de calcul	56
III.2. Détails de structure	57
III.3. Les Propriétés Structurales.....	58
III.4. Les propriétés électroniques.....	63
III.4.1 Structure de bande d'énergie.....	63
III.4.2 Densité d'états électroniques.....	65
III.4.3 Densité de charge.....	72
III.5. Propriétés élastique.....	74
III.6. Propriétés thermodynamique	81
Références.....	83
Conclusion générale.....	89

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau III.1:** les paramètres du réseau (a et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') et paramètres internes calculé à l'aide de l'approximation GGA (PBEsol) pour les matériaux REPt₄In₄ (RE= Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) comparés à d'autres valeurs expérimentaux.....62
- Tableau.III.2 :** les constantes élastiques C_{ij} (GPa) , le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G(en GPa), le coefficient de poisson ν , rapport B/G à pour les matériaux REPt₄In₄ (RE= Eu, Gd, Tb, Dy, Ho).....79
- Tableau.III.3 :** Les propriétés thermiques sélectionnées à 300 K: coefficient de dilatation thermique (α , dans 10^{-5} K^{-1}); contribution vibrationnelle aux capacités calorifiques (C_v et C_p, en J/mol K); le module de compressibilité isothermes et adiabatiques (B et BS, en GPa); Température de Debye (Θ_D en K).....83



LISTE DES FIGURES

Généralités sur les intermétalliques

Figure I.1 : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïev.....	7
Figure. I.2 : Exemples de matériaux intermétalliques Fe_3C et Cu_2Mg	12
Figure. I.3 : Exemple de liaison ionique dans une molécule $NaCl$	14
Figure. I.4 : Exemple de liaison covalente dans une molécule de méthane CH_4	15
Figure. I.5 : Exemple d'une liaison métallique	15
Figure. I.6 : diagramme de phase $Ti-Al$	20
Figure. I.7 : l'hydruure $TiNiH_{1,4}$	22

Méthodes de calcul

Figure. II.1: Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	40
Figure. II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.....	42
Figure. II.3 : L'usage des différents programmes dans Wien2k.....	51

Résultats et Interprétations

- Figure.III.1** : structure cristalline des nouveaux composés intermétalliques
REPt₄In₄.....57
- Figure.III.2** : Energie totale en fonction de volume pour (a) EuPt₄In₄, (b) GdPt₄In₄, (C) TbPt₄In₄ ,(d) DyPt₄In₄ et (e) HoPt₄In₄en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).....60
- Figure.III.3** : Energie totale en fonction de c/a pour (a) EuPt₄In₄, (b) GdPt₄In₄, (C) TbPt₄In₄ ,(d) DyPt₄In₄ et (e) HoPt₄In₄en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).....61
- Figure.III.4** : Structure de bandes pour (a) EuPt₄In₄, (b) GdPt₄In₄, (C) TbPt₄In₄ ,(d) DyPt₄In₄ et (e) HoPt₄In₄en utilisant l'approximation GGA (PBEsol)....64
- Figure.III.5** : Densité d'états totale et partielle bandes pour (a) EuPt₄In₄, (b) GdPt₄In₄, (C) TbPt₄In₄ ,(d) DyPt₄In₄ et (e) HoPt₄In₄en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).....66
- Figure.III.6** : La distribution de la densité de charge de pour (a) EuPt₄In₄, (b) GdPt₄In₄, (C) TbPt₄In₄ ,(d) DyPt₄In₄ et (e) HoPt₄In₄en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).....73
- Figure.III.7** : La capacité calorifique en fonction de la température pour EuPt₄In₄, GdPt₄In₄, TbPt₄In₄, DyPt₄In₄ et HoPt₄In₄.....84

Figure.III.8 : La variation du coefficients de dilatation thermique en fonction de la température pour EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_484

Figure.III.9 : La variation du module de compressibilité avec la température pour EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 85

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'application considérés (micro électronique, énergie, etc...). La conception et la fabrication des matériaux nouveaux, aux propriétés souvent étonnantes (alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semi-conducteurs etc.....) constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne.

Une grande partie du travail a été fait dans les dernières années pour développer et caractériser les intermétalliques et de développer des technologies de traitement [1]. La recherche intensive des matériaux intermétalliques a commencé au début des années 1970 en vue de l'attente qu'ils peuvent devenir d'excellents candidats pour des applications structurales à haute température, en particulier dans le domaine d'automobiles, aviation et des applications aérospatiales à fin d'augmenter la température d'utilisation et réduire le poids [2].

Dans la littérature, on trouve de nombreux articles donnant une perspective sur les matériaux intermétalliques. Parmi la grande famille de ces matériaux citons-les aluminiums de Fer (FeAl), de Nickel (NiAl), et de Titane (TiAl), ont des potentialités importantes comme matériaux de structure aux hautes températures puisque ils ont des points de fusion plus élevés et des propriétés mécaniques intéressantes à des températures élevées [3-5]. Par exemple, le Ni₃Al, sa température de fusion proche les 1100 °C et jusqu'à 1400 °C, Ni₃Al présente une excellente résistance à l'oxydation. Ses propriétés mécaniques ont été étudiées en détail en température. Il en ressort que le composé possède une limite d'élasticité élevée lorsque la température s'élève dans une certaine gamme de température (600-1100 °C), tandis que les alliages conventionnels montrent une diminution générale de la résistance avec la température, sont nettement différentes de celles des alliages en solution solide [6].

Le terme « intermétalliques » désigne la classe de matériaux obtenus par combinaison de plusieurs éléments métalliques et dont la structure cristalline est différente de celle des métaux qui le constituent. Pour désigner ces composés, de nombreux auteurs utilisent soit le terme « d'alliages intermétalliques », soit celui de « composés intermétalliques ». Ces composés se forment du fait des forces de liaison

plus importantes entre atomes de natures différentes comparées à celles des liaisons entre atomes identiques.

L'outil informatique de base qui sert de guide à la science des matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Dans ce travail de thèse, nous allons étudier les propriétés structurales, électronique et le comportement mécanique et thermodynamique des nouveaux intermétalliques ternaires $REPt_4In_4$ qui sont composés d'un élément terre rare (RE), un métal de transition (Pt) du groupe *VIII* et (In) du groupe principal du bloc p.

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours de ces dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes de calcul du premier principe, dite les méthodes Ab-initio, ces méthodes ont pu se développer et arriver à un stade très élaboré grâce à l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Le calcul de l'énergie totale, de la structure de bandes électroniques et de toutes les propriétés qui en découlent sont devenus possibles et avec une précision très satisfaisante.

Le deuxième programme utilisé est GIBBS qui est un programme pour le calcul de la dépendance des propriétés thermodynamiques de la température par des données ab-initio, dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique. L'un des principaux objectifs de ce dernier programme est de donner à l'utilisateur un moyen pour inclure autant d'information sur le système que possible afin d'améliorer la qualité des propriétés calculées.

Ce manuscrit se présente en trois chapitres :

- ✓ Dans Le premier chapitre nous rappelons quelques généralités sur les composés intermétalliques, un aperçu sur leurs propriétés particulièrement structurales et thermodynamiques, aussi leurs applications, leurs réseaux cristallographiques et on site un diagramme de phase de quelques alliages.
- ✓ Le second chapitre expose les méthodes utilisées dans les études Ab-initio.
- ✓ Le troisième chapitre est consacré à la présentation et la discussion de nos résultats de calculs.
- ✓ Et enfin, une conclusion générale est présentée pour résumer l'essentiel de ce travail.

Référence :

- [1]: F H Froes, C Suryanayana, D Eliezer, J. Mater. Sci **27**, 5113 (1992).
- [2]: J H Schneibel, E D Specht, W A Simpson, J. Intermetallics **4**, 581 (1996).
- [3]: N S Stoloff, C T Liu, S C Deevi. J. Intermetallics **8**, 1313 (2000).
- [4]: N Yakov, J. Intermetallics 64 (2008).
- [5]: C T Liu, E P George, P J Maziasz, J H Schneibel, J. Mater Sci Eng A **84**, 258 (1998).
- [6]: D B Miracle, R Darolia, J. Intermetallic compounds **2**, 53 (1994).

CHAPITRE 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES INTERMÉTALLIQUES

I.1. Généralités sur les métaux de transition et terres rares :

I.1.1. les métaux de transition :

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique. Ils constituent essentiellement le bloc d. Leurs métaux et alliages possèdent des propriétés mécaniques, électriques, magnétiques remarquables. Ils ont une chimie extrêmement riche, de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison, des complexes moléculaires de structures très variables. Ils sont très utilisés pour leur réactivité en catalyse et comme centres actifs en chimie biologique (métalloprotéines). Le fer est, parmi eux, le plus abondant et le plus utilisé.

Le bloc d est situé entre les groupes 2 et 13 de la classification périodique et comporte trois lignes de 10 éléments (éléments 3d, 4d, 5d) dont la première se situe à la quatrième ligne de la classification.

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d, qui remplissent progressivement une sous-couche électronique d en dessous d'une sous-couche s saturée [1]. Leurs configurations électroniques sont le plus souvent $3d^n4s^2$, $4d^n5s^2$ et $5d^n6s^2$, ce qui les regroupe en trois catégories.

I.1.2. les terres rares :

Les terres rares sont un groupe de 17 éléments chimiques métalliques repris dans le tableau périodique de Mendeleïv (fig. 1). Elles rassemblent 15 lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euprotium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium) [2]. auxquels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium [3], en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique.

atomic number										Symbol										standard atomic weight									
1																		18											
1																	2												
H																	He												
1.007 - 1.009																	4.003												
3	4															5	6	7	8	9	10								
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne								
6.938 - 6.997	9.012															10.80 - 10.83	12.00 - 12.02	14.00 - 14.01	15.99 - 16.00	19.00	20.18								
11	12															13	14	15	16	17	18								
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar								
22.99	24.31															26.98	28.09 - 28.09	30.97	32.05 - 32.09	35.44 - 35.46	39.95								
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr												
39.10	40.08	44.96	47.87	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.38(2)	69.72	72.63	74.92	78.96(2)	79.90	83.80												
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.96(2)		101.1	102.9	106.4	107.8	112.4	114.8	118.7	121.8	127.6	126.9	131.3												
55	56	57 - 71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86												
Cs	Ba	Lanthanoids	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn												
132.9	137.3		178.5	180.9	183.8	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6	204.3 - 204.4	207.2	209.0															
87	88	89 - 103	104	105	106	107	108	109	110	111	112																		
Fr	Ra	actinoids	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn																		
		Lanthanoids	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71												
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu												
			138.9	140.1	140.9	144.2		150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.1	175.0												
		Actinoids	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103												
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr												
				232.0	231.0	238.0																							

Figure I.1 : Les éléments terres rares (en vert) dans le tableau de Mendeleïv [5]

Les éléments terres rares sont souvent subdivisés en deux sous-groupes selon leur masse atomique : d'un côté les terres rares légères, aussi appelées terres cériques, qui comprennent les éléments allant du lanthane à l'euporium, et de l'autre les terres rares lourdes, dites aussi terres yttriques, qui comprennent les autres lanthanides, du gadolinium au lutétium, ainsi que l'yttrium [4]. Cette distinction est importante notamment car chaque catégorie possède des niveaux d'utilisation et de demande différents. Les terres rares légères sont ainsi plus abondantes que les terres rares lourdes.

L'appellation « terres rares » provient de l'époque de leur découverte en 1787 : « terres » car c'était le terme utilisé pour désigner les oxydes réfractaires au feu, et « rares » parce qu'elles étaient présentes en petites quantités, laissant supposer – à tort – qu'il devait donc y en avoir peu dans le reste du monde. [6]. Ainsi, bien que leur nom suggère le contraire, les terres rares sont pourtant assez abondantes dans l'écorce terrestre. Le cérium est ainsi l'élément le plus répandu du groupe [7]. Il est présent en quantité équivalente au cuivre et même 4 fois plus abondantes que le plomb [6]. D'autres, par contre, sont moins répandues. C'est le cas du thulium et du lutétium, les deux terres rares les moins nombreuses, qui ont toutefois des concentrations 200 fois supérieures à l'or [6]. La concentration des terres rares varie fortement d'un élément à

l'autre et constitue généralement moins de 1% de la roche hôte [8]. C'est là que réside la difficulté : alors que certains ETR sont très répandus, la plupart d'entre eux ne sont pas trouvés en concentration suffisante pour être économiquement exploitables [9-10]. De plus, il existe environ 200 types de roches différentes qui contiennent des terres rares [10]. Or, on ne sait les extraire qu'à partir de 3 ou 4 d'entre elles [8]. Il est donc assez compliqué de mettre un nouveau gisement en production, ce qui amplifie leur « rareté ». Les terres rares cumulent aussi d'autres défauts qui les rendent si difficiles à exploiter. Ainsi, la plupart des minerais de terres rares sont liés à des éléments radioactifs, comme l'uranium ou le thorium [8]. On ne les trouve donc jamais à l'état pur, ils ne sont pas facilement séparables et les processus d'extraction, de séparation et de raffinement sont extrêmement longs et polluants [11].

I.2. Développement des études sur les composés Intermétalliques :

Avant les années 70, très peu de progrès ont été faits dans les études et les développements sur les composés intermétalliques en raison de leur fragilité intrinsèque à température ambiante, cela limitait leurs utilisations industrielles. A la fin des années 70, quelques progrès remarquables sur les études de certains composés intermétalliques ont déclenché à nouveau l'intérêt du monde entier pour les alliages intermétalliques [12]. En 1976, les chercheurs américains ont trouvé que, par addition d'élément et par la technique de métallurgie des poudres, la ductilité et la résistance d'alliage à base de TiAl et de Ti₃Al pouvaient être améliorées [13]. Ensuite, ils ont trouvé qu'à la température ambiante, après avoir substitué partiellement au Co du Ni ou du Fe, le composé Co₃Al pouvait être transformé d'une structure hexagonale à une structure L12, ce qui présente une certaine ductilité [14]. En 1979, les chercheurs américains et japonais ont indiqué presque en même temps que, par l'addition du bore B, la ductilité du composé Ni₃Al pouvait être significativement améliorée [15].

Depuis ces 20 dernières années, les composés intermétalliques sont largement étudiés, les plus grands progrès concernent les composés intermétalliques de types A₃B et AB dans les trois systèmes tels que le Ni-Al, Fe-Al et Ti-Al. Les composés intermétalliques tels que le Ni₃Al, NiAl, TiAl, et Ti₃Al présentent de bonne tenue en

température, ils pourraient donc être utilisés comme matériaux de structure mécanique à haute température. Actuellement, certains éléments de turboréacteurs fabriqués en alliages de Ni_3Al , de TiAl et de Ti_3Al sont en train d'être testés en dimensions réelles. En particulier, les composants en alliages de Ti_3Al sont déjà utilisés en pratique. Les composés de Fe-Al seront également prometteurs dans le domaine industriel grâce à leurs bas coûts d'accès, à leurs ressources mondiales et à leurs hautes résistances à l'oxydation. Ils attirent donc beaucoup de chercheurs dans le monde entier [16].

Ces dernières années, des nouveaux systèmes de composés intermétalliques ayant des structures beaucoup plus complexes et des points de fusion beaucoup plus élevés tels que Nb-Al, Be-Nb, Mo-Si deviennent une nouvelle orientation d'étude et une nouvelle tendance de développement comme des nouveaux systèmes de matériaux de structure en température [17].

I.3. Les composés intermétalliques:

I.3.1. Définition :

Un alliage forme un intermétallique à certaines compositions et conditions de pression. Il s'agit d'une alternance d'atomes qui forment une structure périodique. Les 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 strictement métallique mais devient partiellement covalente ou ionique.

Initialement, les alliages intermétalliques formaient des précipités dans un alliage plus complexe (par exemple dans les super-alliages à base nickel comme les Inconels). Ces précipités jouent un rôle important dans le renforcement mécanique des alliages (durcissement structural). Par la suite, ces phases ont été isolées, caractérisées, et on a commencé dans les années 1960 à les utiliser comme constituant massif de pièces et non plus comme phase mineure.

Du fait de l'ordre chimique, ces alliages se déforment assez mal plastiquement : l'ordre chimique devant être conservé, le déplacement au niveau de la dislocation doit être de deux atomes au lieu d'un seul habituellement. Les dislocations sont souvent dissociées et apparaissent comme deux dislocations liées, on les appelle de ce fait des « super-dislocations ». Leurs propriétés mécaniques sont donc souvent appréciables.

Les composés intermétalliques définissent aussi comme :

Une phase qui cristallise avec une structure différente de celles des éléments constitutifs. C'est une indication de l'existence de changement de nature des liaisons, en général vers des liaisons moins métalliques et plus covalentes (c'est-à-dire vers des transferts d'électrons plus importants), ainsi que d'autres facteurs de stabilité.

I.3.2. Les différentes phases des intermétalliques :

Lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration, il peut se former des surstructures. Les composés A_3B , AB , AB_3 sont des exemples de ces nouvelles phases. Le nom de phases intermédiaires est plutôt réservé à celles qui possèdent une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. Ces composés ont un caractère métallique plus ou moins marqué. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires : phases de Hume Rothery (la structure de certains alliages dépend du nombre d'électrons par atome des composants), phases de Laves, phases complexes de type o , et composés semi-métalliques (composés d'un métal avec un élément des sous-groupes B, ou présence des atomes interstitiels H, B, C, N, O en solution d'insertion dans un métal). Pour préciser les termes, nous parlerons de « composé intermétallique » quand la composition stœchiométrique est atteinte, et de « phase ou alliage intermétallique » s'il agit d'une solution solide sur la base du composé.

Phases de Hume Rothery :

- la phase bêta β : cubique centrée, caractérisée par un rapport $3/2$
- la phase gamma γ : cubique complexe, caractérisée par un rapport $21/13$
- la phase epsilon ϵ : hexagonale, caractérisée par un rapport $7/4$.

I.3.3. Les phases ordonnées et désordonnées :

L'alliage formera une solution solide ordonnée, les atomes tendant à s'entourer d'atomes de l'autre espèce chimique. Les composés intermétalliques sont généralement ordonnés à basse température (cas notamment des alliages Ti-Al-Nb, développés pour les moteurs d'avion pour remplacer les superalliages beaucoup plus lourds à propriétés équivalentes). Ils sont également durs et fragiles car les dislocations, pour se déplacer, doivent respecter les voisinages en termes d'espèces chimiques. A haute température, le terme d'entropie l'emporte et la plupart des solutions solides sont désordonnées.

I.3.4. Symétrie cristalline et notation :

Lorsque l'on regarde une maille sans prêter attention à la nature chimique, on voit ressortir une structure cristalline ; cependant, du fait de l'alternance chimique, la structure réelle peut être différente.

Par exemple, dans le cas du FeAl en phase B2, on a en apparence une structure cubique à corps centré mais l'alliage a en réalité une structure cubique simple.

Pour prendre en compte cette « sur structure chimique », on utilise souvent la notation Strukturbericht [18].

Exemples d'alliages intermétalliques :

- Aluminiures de fer :
 - FeAl B2
 - Fe₃Al
- Aluminiures de nickel :
 - NiAl β
 - Ni₃Al
- Aluminiures de titane :
 - TiAl β,γ
 - Ti₃Al α₂

I.3.5. Réseaux cristallographiques propres :

Les composés intermétalliques possèdent des réseaux cristallographiques propres, différents de ceux des éléments constitutants, comme le Fe_3C et Cu_2Mg voir figure I.2. C'est une indication de l'existence de changement de nature des liaisons, en général vers des liaisons moins métalliques et plus covalentes ou ioniques (ils conservent leur caractère métallique, c'est-à-dire que tous les électrons de valence ne sont pas engagés il reste des électrons libres).

Une raison importante pour avoir une compréhension approfondie des liaisons interatomiques dans les solides est que dans certains cas, le type de liaison permet d'expliquer quelques propriétés des matériaux. Si l'on considère par exemple le carbone, qui peut exister en forme de graphite ou de diamant. Alors que le graphite est relativement friable, le diamant est le matériau le plus rigide connu. Cette disparité drastique est directement attribuée aux types des liaisons interatomiques qui se trouvent dans les deux variantes du carbone.

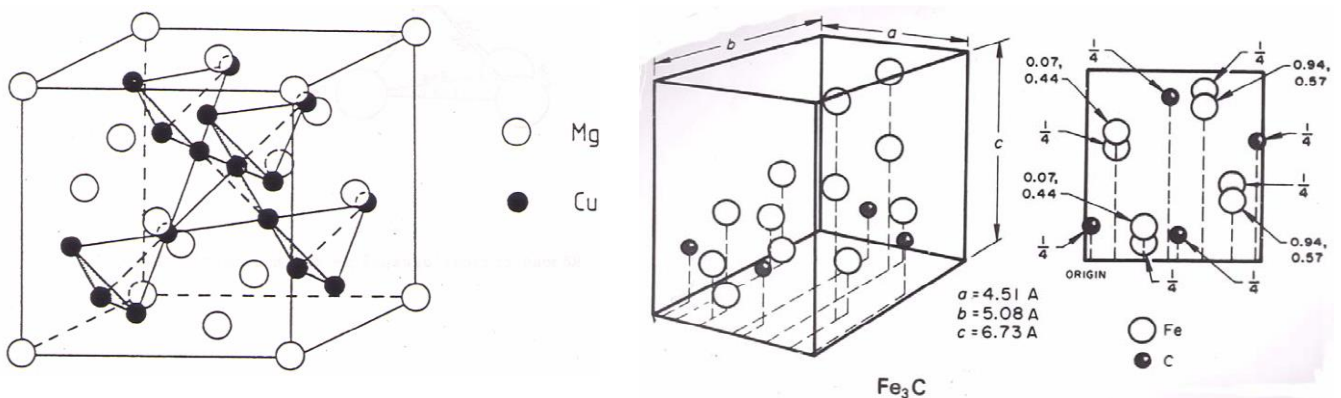


Figure I.2 : Exemples de matériaux intermétalliques Fe_3C et Cu_2Mg [19].

Deux atomes séparés par une distance très grande par rapport à leurs diamètres constituent deux systèmes indépendants. En les rapprochant suffisamment l'un de l'autre, il se produit une superposition de leurs orbitales respectives qui modifie la forme du potentiel dans lequel évoluent les électrons. Il en résulte un changement des orbitales elles-mêmes et, par conséquent, une variation de l'énergie des électrons. A ce stade, les deux atomes forment un système.

Ces atomes exercent l'un sur l'autre une force répulsive si l'énergie du système augmente quand ils se rapprochent. Dans le cas contraire la force est attractive.

L'existence d'une force attractive est fréquente, comme en témoigne le nombre extrêmement élevé de molécules différentes et de substances se présentant sous forme condensée, c'est-à-dire solide ou liquide.

Selon leurs positions respectives dans le tableau de Mendeleïv, les atomes établissent entre eux des liens de valence de natures différentes. L'étude de ces liens à partir d'équations fondamentales de la physique quantique n'a jusqu'ici été entreprise avec succès que dans les milieux cristallins et les molécules simples.

On distingue trois types de liens de valence forts ainsi nommés en raison de l'énergie de cohésion élevée qui leur est associée : ionique, covalente (homopolaire) et métallique.

Pour chaque type, la liaison implique les électrons de valence et la nature des liaisons dépend des structures électroniques des atomes. En général, chacun de ces trois types de liaisons découle de la tendance des atomes à avoir une structure électronique stable pareille à celles des gaz rares en remplissant entièrement leurs couches externes.

Il est rare qu'une liaison donnée appartienne strictement à l'un des types mentionnés. La plupart du temps, elle présente les caractères de deux, voire trois types simultanément, avec prédominance éventuelle de l'un d'eux ; Par exemple, dans le cristal d'arséniure de gallium GaAs, la caractéristique covalente est environ deux fois plus apparente que la caractéristique ionique alors que dans NaCl la caractéristique ionique domine à 94% la caractéristique covalente. Le silicium est purement covalent.

I.3.6. Liaison ionique :

La liaison ionique est la plus facile à imaginer, car elle est entièrement de nature électrostatique et peut s'expliquer au moyen de concepts classiques.

Elle a lieu entre des éléments électropositifs, c'est-à-dire ceux se trouvant à gauche du tableau périodique (les métaux) et les éléments électronégatifs, (ceux se trouvant à droite du tableau périodique), qui sont les éléments non métalliques. Le chlorure de sodium (NaCl) présente un exemple typique de la liaison ionique, car le sodium a la configuration du néon plus un électron de valence sur la couche externe,

tandis que le chlore a sept électrons sur la dernière couche qui pourrait en contenir huit. Si on rapproche les deux atomes de Na et Cl, ils peuvent chacun atteindre une configuration stable si l'électron supplémentaire du sodium quitte la couche externe pour saturer la dernière couche du chlore, à ce moment là, l'atome de sodium est ionisé positivement et l'atome de chlore négativement, et l'attraction électrostatique forme ainsi la liaison ionique. (Figure I.3)

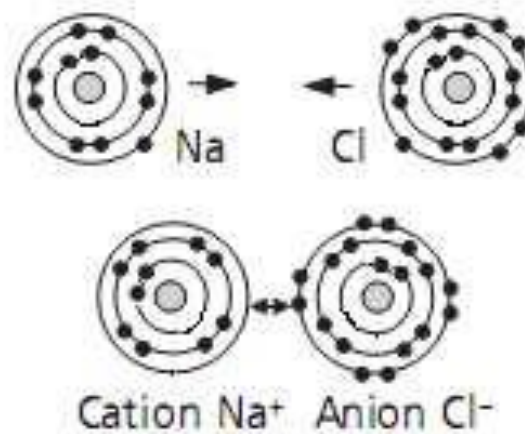


Figure I.3 : Exemple de liaison ionique dans une molécule NaCl [20].

La liaison ionique est une liaison forte et non directionnelle dont l'empilement des atomes est régi par une compacité maximale et la neutralité électrique est vérifiée dans un volume le plus faible possible.

Parmi les solides ioniques, on peut citer les halogénures d'alcalins, partiellement les oxydes, la magnésite, la zirconite ZrO_2 et les constituants du ciment (carbonates hydratés).

I.3.7. Liaison covalente :

La liaison covalente est une liaison forte et très stable dont le terme attractif provient de la mise en commun de deux électrons provenant de chacun des atomes liés, ces électrons ont des spins antiparallèles et occupent la région entre les deux atomes liés faisant ainsi écran à la répulsion des deux noyaux. (Figure I.4).

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

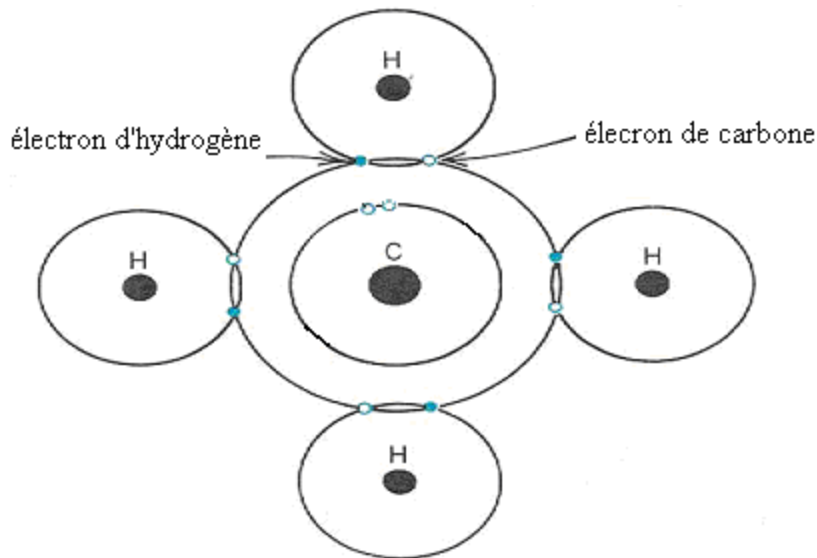


Figure I.4 : Exemple de liaison covalente dans une molécule de méthane CH_4 . [20].

I.3.8. Liaison métallique :

Elle constitue la liaison principale des métaux et leurs alliages (mais pas unique), car les éléments métalliques s'ionisent facilement (1 à 3 électrons sur la couche externe, faiblement liés au noyau) [21]. La liaison se fait alors par la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons dans un nuage délocalisé (Figure I.5)

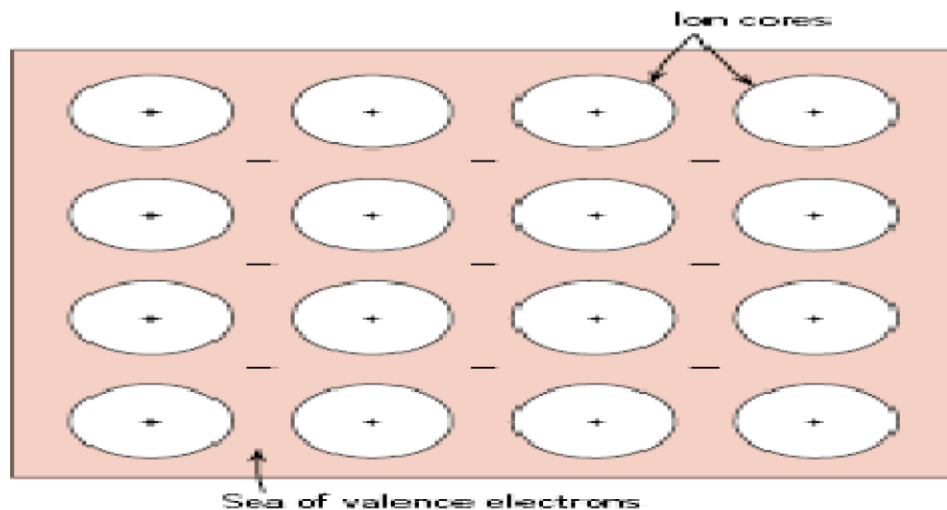


Figure I.5 : Exemple d'une liaison métallique [20].

La délocalisation de ces électrons se traduit par une diminution de l'énergie du système, qui est à la base de la stabilité des métaux. On représente souvent un métal

comme étant formé d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons, ce gaz se déplace librement et lie les ions les uns aux autres, car l'attraction des électrons sur les ions l'emporte sur la répulsion des ions entre eux et des électrons entre eux.

La liaison métallique pure ne se rencontre que pour les métaux normaux, (Ex : alcalins, alcalino-terreux) où elle est assez faible, contrairement aux cas des métaux de transition, où les ions sont beaucoup plus rapprochés et l'interaction entre les sous-couches incomplètes crée une composante covalente, qui renforce la liaison parfois de manière considérable [22]. En général, les liaisons d'atomes dans un solide ne sont jamais exclusivement d'un seul type. Par exemple, des matériaux comme les semi-conducteurs considérés comme covalents sont partiellement liés métalliquement. De même, les métaux de transition présentent un certain caractère covalent dans leurs liaisons. Toutefois, nous avons négligé ces aspects dans ce qui a précédé et nous avons tenu compte uniquement du caractère qui prédomine.

I.4. Les propriétés des composés intermétalliques :

Il existe des relations étroites entre les propriétés macroscopiques des matériaux et la structure rencontrée aux différents niveaux d'échelle, et qu'il nous faut connaître. Les propriétés physiques, chimiques, mécaniques des matériaux permettent de distinguer les grandes familles. Ces propriétés dépendent de la structure du matériau aux différentes échelles. Il faut donc maîtriser les structures pour maîtriser les propriétés.

Il faut connaître les structures aux différentes échelles pour pouvoir agir dessus ce qui implique la compréhension des mécanismes qui font évoluer les structures. Il est à noter que la plupart des progrès technologiques importants sont presque tous liés à l'amélioration des propriétés des matériaux [23].

I.4.1. Propriétés physiques:

Lors de la formation des composés intermétalliques les principales propriétés physiques à savoir la dureté, la conductivité thermique et électrique, la susceptibilité magnétique..., seront modifiées de manières significatives de celles de leurs métaux constituants.

Aussi que la dureté des intermétalliques est plus grande que celles des métaux indiquant leurs grandes fragilités. De même le module d'élasticité est plus grand, provoquant une ductilité inférieure. Les coefficients de dilatation thermique et électrique sont généralement basse pour ces composés.

Les composés à grande maille ont souvent une très grande dureté accompagnée d'une fragilité très marquée ; ils sont souvent utilisés sous forme de pièces frittées (carbures pour outil de coupe).

I.4.2. Propriétés magnétiques :

Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) modifient de façon notable les propriétés de cette matrice. De nombreux alliages sont durcis par précipitation : précipitation des carbures (aciers spéciaux), des composés intermétalliques (alliages légers, aciers à hautes performances). certains composés intermétalliques sont ferromagnétiques comme SmCo_5 .

I.4.3. Propriétés électriques :

Ils ont une densité électronique souvent anisotrope (caractère partiellement covalent de la liaison), Des composés covalents comme InSb et GaAs sont utilisés comme semi-conducteurs, d'autres (de type A_3B) ont des températures critiques de supraconduction élevées : 18,05 K pour Nb_3Sn et 17,9 K pour V_3Si .

I.4.4 Propriétés mécaniques :

Parmi les propriétés attribuées aux intermétalliques en ingénierie sont leurs résistances spécifiques élevées (module d'élasticité/densité). Le module d'élasticité pour plusieurs intermétalliques est grand à température élevée, il comprend entre 150 GPa pour les matériaux qui ont de basse densité entre 2 à 5 g/cm³.

Le module d'élasticité des matériaux ordinaires diminue plus rapidement contrairement aux intermétalliques autant la température s'élève. Cela résulte de leurs liaisons partiellement non métalliques et leurs températures de fusion élevées.

Les constantes élastiques (module de compressibilité et module de cisaillement) sont fortement liées aux propriétés mécaniques et sont importantes dans la conception et la sélection des matériaux. Le module de compressibilité des intermétalliques est moins sensible aux traitements thermo physiques ou aux propriétés microstructurale. Car il mesure la force interatomique intrinsèque, il est souvent utilisé pour estimer les potentiels interatomiques utilisés dans les simulations informatiques. Il est proportionnel à l'énergie de cohésion. C'est des critères utilisés pour caractériser la dureté. Ainsi, il est important de prévoir ou d'estimer les constantes élastiques pour des études théoriques ou des applications industrielles.

Les eutectiques contrôlés possèdent de remarquables propriétés mécaniques : ce sont des composés intermétalliques sous forme de longues baguettes ou de grandes lamelles, régulièrement disposées parallèlement à une même direction, dans une matrice plus ductile (principe du renforcement par fibres).

En outre les propriétés mécaniques des matériaux sont fortement corrélées au type de liaison entre atomes car il détermine l'énergie de cohésion. C'est de la matière, la force nécessaire pour écarter les uns des autres jusqu'à rupture.

Les composés à grande maille ont souvent une très grande dureté accompagnée d'une fragilité très marquée ; ils sont souvent utilisés sous forme de pièces frittées (carbures pour outil de coupe).

I.4.5. Propriétés thermiques :

Les propriétés thermiques concernent la capacité de stockage et de transfert de l'énergie d'agitation thermique.

La chaleur de formation des composés intermétalliques binaires terre-rare-élément de transition peut être calculée à partir du modèle semi-empirique de Miedema. Dans la structure des composés RM_5 (R = terre-rare, M = élément de transition) la contraction du rayon atomique des atomes de terre-rare augmente avec la différence d'électronégativité $\Delta\chi^*$ entre les constituants et est reliée à l'enthalpie de formation des composés. L'état de valence de Ce dans Ce-M peut être prévu à partir du calcul de l'enthalpie de formation; la valeur de la différence d'enthalpie entre les deux états de valence (Ce^{3+} ou Ce^{4+}) est environ $80 \text{ kJ (mol Ce)}^{-1}$.

L'enthalpie de formation ΔH et aussi une autre grandeur qui peut nous servir pour identifier le comportement mécanique d'un matériau, c'est une mesure de l'énergie mise en jeu, lors de la formation d'un composé chimique à partir des corps simples correspondants, purs, pris dans l'état stable à la température considérée T .

Les enthalpies de formation des alliages liquides et d'un certain nombre de composés intermétalliques des systèmes binaires (Ca,Sn) et (Ca,Pb) ont été mesurées par calorimétrie "Calvet". (Ca,Sn), l'enthalpie de formation de CaSn_3 est plus exoénergétique que celle de CaPb_3 , ce qui donne une indication sur les stabilités respectives de ces deux phases dans les alliages ternaires à basse température.

I.5. diagrammes de phases de quelques intermétalliques :

Un diagramme de phases (ou diagramme d'équilibre) permet de résumer les constitutions d'équilibre d'un système d'alliage. Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres.

Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présentes : (1) la température qui joue un rôle particulièrement important lors de la coulée et dans les modifications des propriétés mécaniques des alliages dentaires, et (2) la pression qui est habituellement négligée car elle n'a d'influence qu'à des niveaux extrêmement élevés.

Deux types de transformations peuvent être retrouvés dans les diagrammes de phases.

La stabilité des combinaisons des intermétalliques est satisfaite que dans un domaine de concentration, car il existe des zones du diagramme de phase où il y a mélange de cristaux d'intermétalliques et de cristaux de solution. Il peut y avoir plusieurs combinaisons intermétalliques dans un domaine de concentration qui ne comprend pas nécessairement le minimum d'énergie libre du composé A_xB_y .

Les transformations à l'état solide se réalisent par le passage d'une lacune de solubilité la recristallisation et les transformations allotropiques (changement de phases). Au cours du refroidissement, on peut observer l'apparition ou la disparition des composés intermétalliques.

Ce phénomène s'opère lorsque les lacunes de solubilité augmentent avec l'abaissement des températures.

Les aluminures de titane

- Nouvelle famille (intermétalliques) qui suscite un grand intérêt.
- Ils sont basés sur les composés Ti_3Al , $TiAl$.
- Structures ordonnées bonne stabilité à haute température, mais fragile à température ambiante.

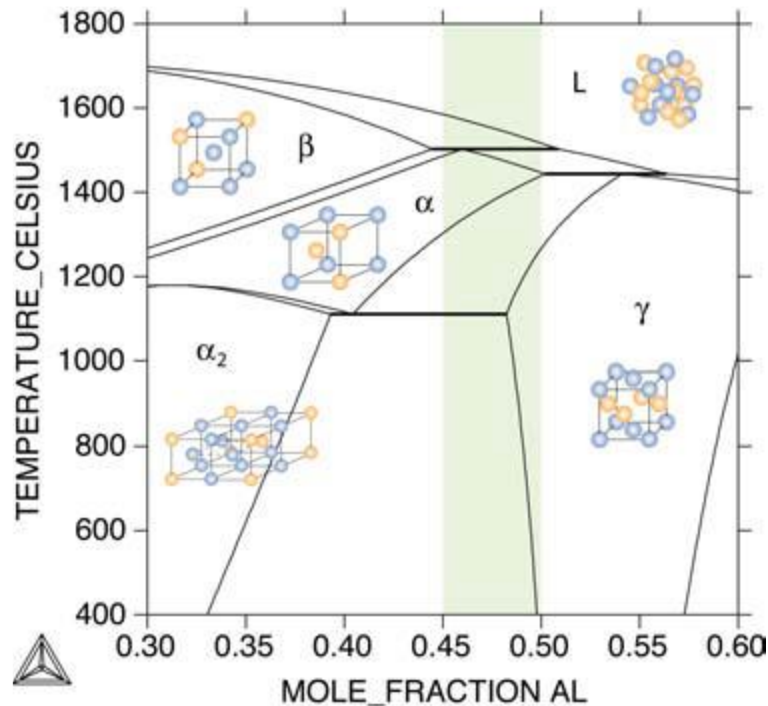


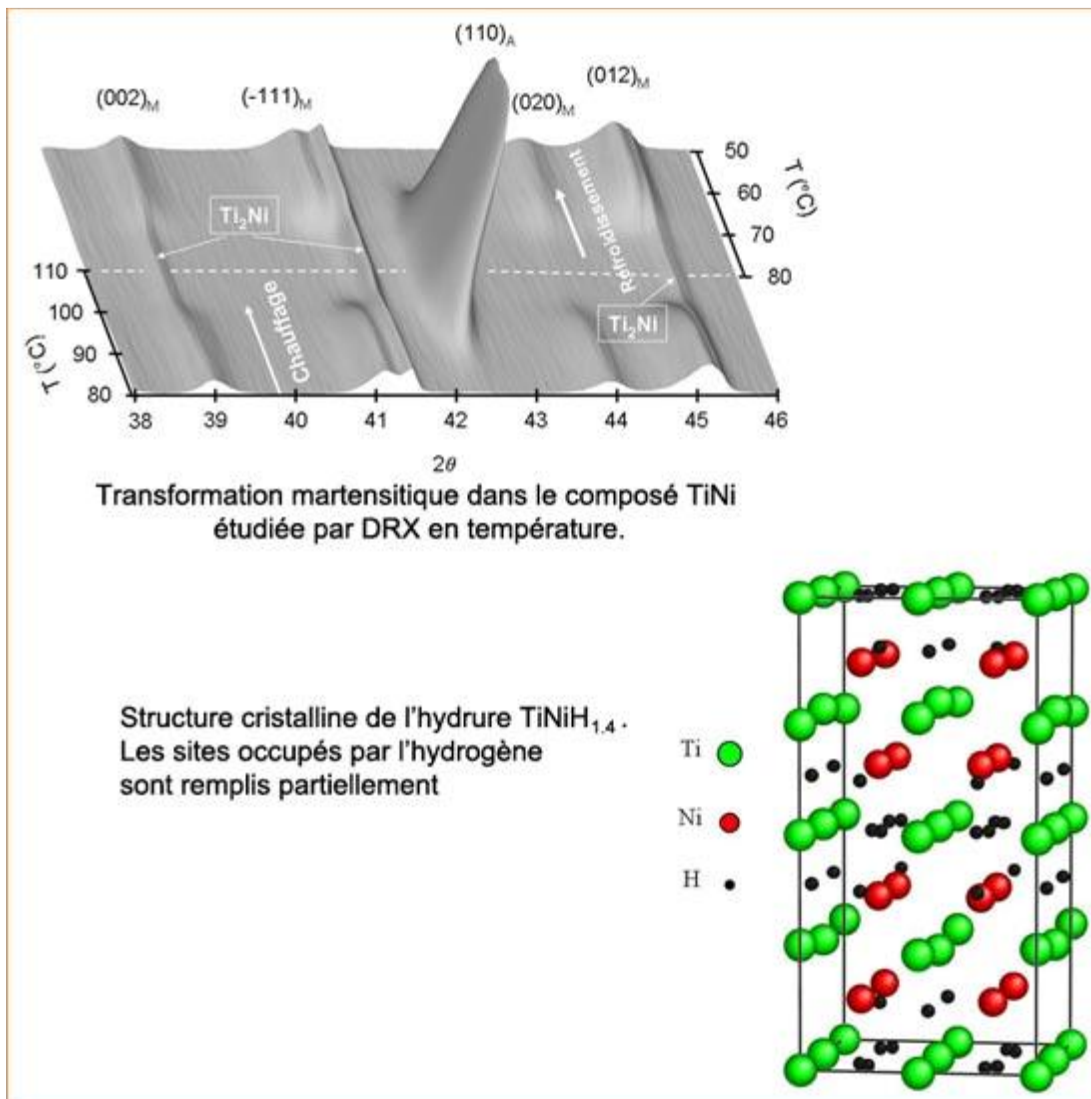
Figure I.6 : diagramme de phase Ti-Al [24].

I.6. Les applications des intermétalliques :

Les intermétalliques ont donné lieu à divers développements de nouveaux matériaux. voici quelques exemples :

- L'inclusion des alnico et des matériaux de stockage d'hydrogène dans les piles au nickel métal hydrure.
- Ni_3Al , qui est la phase de durcissement dans les familles des superalliages à base de nickel, et des aluminures de titane ont également l'intérêt dans les applications de pales de turbine.

- L'application pratiques des intermétalliques, terrestres et aérospatiales;
Les alliages intermétalliques polyphasiques à usage dentaire;
L'application de matériaux magnétiques durs basés sur des intermétalliques, en particulier ceux comportant des métaux des terres rares.
- Applications biomédicales des composés intermétalliques dérivés du TiNi. Le composé intermétallique TiNi est très résistant à la corrosion et son comportement mécanique en déformation ressemble à celui des tissus vivants (os et tendons). Ces propriétés mécaniques si particuliers se dérivent d'une transformation cristallographique qui s'opère à des températures proches de l'ambiante et qui lui confère des propriétés d'alliage à mémoire de forme. De ces faits, le composé TiNi est très utilisé dans les applications biomédicales :
Orthopédie, orthodontie, guide de cathéter, microchirurgie.... Or, lors d'un séjour prolongé dans le milieu humain des soucis liés à la stabilité chimique et mécanique du TiNi apparaissent. En particulier, la réactivité du TiNi avec l'hydrogène provenant du milieu aqueux joue un rôle néfaste. Lors du temps de séjour des implants de TiNi dans le corps humain, l'hydrogène peut se dissoudre dans le composé, affaiblir sa tenue mécanique et perturber son comportement d'alliage à mémoire de forme. La compréhension des propriétés d'hydrogénation des composés base TiNi, qui est assez méconnue, est donc primordiale. Dans nos recherches actuelles, nous nous intéressons à la modification des propriétés d'hydrogénations du TiNi par des substitutions partielles des métaux de transition dans les sous-réseaux de Ti et/ou de Ni. Dans le cadre des applications biomédicales, nous poursuivons des substitutions qui réduisent la capacité et/ou la cinétique d'absorption en hydrogène du composé TiNi. Figure (I.7)

Figure I.7 : l'hydruure $\text{TiNiH}_{1.4}$ [24].

- Matériaux pour l'aéronautique :

Notre objectif est de développer de nouveaux matériaux et de fabriquer des pièces près des côtes pour diverses applications dans le secteur aéronautique. Nous travaillons sur des alliages intermétalliques (Siliciures au Niobium ou Aluminures de Titane) pour des aubes de turbine, des composites à matrice métallique pour des paliers lisses, et

des matériaux magnétiques pour des aimants de rotors. Ces études sont développées en partenariat avec Turbomeca, SnecmaMotors, Mecachrome, Liebherr Aerospace et L'Onera [25, 26].

Référence :

- [1]: P D Wong, *J. Chemical Education* **56**, 714 (1979).
- [2]: N G Connelly and T Damhus, *livre Nomenclature of Inorganic Chemistry* (2005).
- [3]: D I Bleiwas and J Gambogi, *J. U.S. Geological Survey Open-File Report* **1072**, 14 (2013).
- [4]: J FLAHAUT, *livre Les éléments des terres rares* (1969).
- [5]: L M Suli, W Ibrahim, B A Aziz, M R Deraman, N A Ismail, *Rev Chemical Engineering Research Bulletin* **19**, 20 (2017).
- [6]: S Massari, and M Ruberti, *J. Resources Policy* **38**, 36 (2013).
- [7]: R Chakhmouradian and F Wall, *J. Elements* **8**, 333 (2012).
- [8]: K Venkatesan, K Nagarajan, and R Vasudeva, *J. Nucl Mater* **399**, 81 (2010).
- [9]: M HUMPHRIES, *livre Rare Earth Elements: The Global Supply Chain* (2013).
- [10]: A Jordens, Y P Cheng and E Kristian, *J. Minerals Engineering* **41**, 97 (2013).
- [11]: D DEGEORGES, *livre Terres rares: enjeu géopolitique du XXIe siècle* (2012).
- [12]: F H Froes, C Suryanayana and D Eliezer, *J. Materials Science* **27**, 5113 (1992).
- [13]: H A Lipsitt, *J. Aviation Week* **81**, 81 (1976).
- [14]: C T Liu, *Nuclear, J. Materials* **85**, 907 (1979).
- [15]: K Aoki, O Izumi, *J. Nippon Kinzoku Gakkaishi* **43**, 1190 (1979).
- [16]: Y S Chen, *J. Material Science and Engineering* **8**, 30 (1990).
- [17]: A R C Westwood, *J. Metallurgical and Materials Transactions B* **19**, 155 (1988).
- [18]: J H Westbrook, R L Fleischer, *J. Intermetallic Compounds* **3**, 1086 (2002).
- [19]: J B Friauf, *J. the American Chemical Society* **49**, 3107 (1927)..
- [20]: Michel Dupeux, *livre AIDE-MÉMOIRE SCIENCE DES MATÉRIAUX* (2004).
- [21]: F Moret, R Baccino, P Martel and L Guetaz, *Journal de physique IV* **6**, 281 (1996).
- [22]: A F Gourgues, J M Haudin, *livre Matériaux pour l'ingénieur* (2010).
- [23]: J Barralis et G Maeder, *livre Précis de métallurgie* (2006).

[24]: R Molinier, L Séraphin, R Tricot et R Castro, *Rev. Met. Paris* **71**, 37 (1974).

[25]: J Liang, D Fan, P Jiang, H Liu and W Zhao, *J. Intermetallics* **87**, 27 (2017).

[26]: K Kim, S Hun and K Suganuma, *J. Alloys Compound* **352**, 226 (2013).

CHAPITRE 2

MÉTHODES DE CALCUL

II. 1 : La théorie de la fonctionnelle de la densité :

II. 1.1 : Introduction :

La simulation numérique des propriétés physiques des solides est devenue un moyen incontournable en science des matériaux. Permettant de tester les modèles théoriques et de prédire le comportement des solides là où l'expérimentation s'avère être très coûteuse, difficile à réaliser et parfois même impossible.

Depuis plusieurs décennies, différentes méthodes de simulation ont été développées toutes reposent sur un traitement purement quantique tels que la méthode de Monte Carlo quantique QMC [1,2], qui couvrent différentes techniques basées sur l'échantillonnage aléatoire et nécessitent un très grand temps de calcul quand il s'agit de déterminer les propriétés de l'état fondamental par conséquent elles sont très coûteuses [3]. Les méthodes ab-initio basées sur la théorie de Hartree-Fock et de la théorie de la fonctionnelle de la densité sont par contre plus prometteuses pour l'évaluation des propriétés de l'état fondamental des solides car elles ne demandent aucune donnée expérimentale préalable mais uniquement les paramètres atomiques.

Ces deux approches remplacent l'interaction coulombienne électron-électron par un potentiel effectif à un électron ce qui rend l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons plus facile à résoudre.

La méthode de Hartree-Fock propose des fonctions d'onde sous forme d'un déterminant de Slater comme solution de l'équation de Schrödinger, elle traite correctement l'échange mais ignore les corrélations et elle demande un très grand temps de calcul quand il s'agit de traiter un système à un très grand nombre de particules comme c'est le cas des solides. De ce fait cette méthode reste limitée aux petits systèmes tels que les molécules, ainsi cette méthode trouve son application en chimie quantique. Par ailleurs la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) traite facilement les grands systèmes mais avec moins de précision comparée à la méthode de Hartree-Fock. La DFT traite approximativement la corrélation et l'échange, elle utilise les densités électroniques pour construire les fonctions d'onde solution de l'équation de Schrödinger et de ce fait elle est devenue au cours de cette dernière

décennie l'approche la plus populaire pour le calcul des propriétés électroniques des solides et des grandes molécules à l'état fondamental.

Ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de cette approximation notamment sur la théorie de la fonctionnelle de la Densité. Il permet tout d'abord de donner une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. D'autre part, ce chapitre inclut également une présentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plan Waves : FP-LAPW).

II. 1.2 : L'équation de Schrödinger :

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire les propriétés d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par *Erwin Schrödinger* en 1925, appelé depuis équation de *Schrödinger*. La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur cette équation ('**équation à plusieurs corps**'). Le traitement de ce problème à plusieurs corps en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de *Schrödinger* suivante :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\delta \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\delta t} \quad (\text{II.1})$$

Dans laquelle :

- \hat{H}_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps.
- La fonction d'onde $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps.
- $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de *Schrödinger* est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}_T \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E \psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.2})$$

Où E représente l'énergie du système décrit par $\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\})$.

II. 1.3 : Hamiltonien total du cristal :

Dans l'équation (II.2), l'opérateur hamiltonien total \hat{H}_T associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total \hat{T}_T et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes \hat{V}_T :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{II.3})$$

L'opérateur hamiltonien total, peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (\text{II.4})$$

Dans laquelle les termes \hat{T}_n , \hat{T}_e , \hat{V}_{n-e} , \hat{V}_{e-e} , \hat{V}_{n-n} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I :

$$\hat{T}_n = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_j}{M_n} \quad : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_j}{m_e} \quad : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.}$$

Soit :

$$\hat{H}_T = \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_j}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_j}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.5})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction. A titre d'exemple, dans un solide macroscopique, le nombre des noyaux est de l'ordre de 10^{23} , il y a évidemment un nombre correspondant d'électrons. A cause des interactions coulombiennes, l'hamiltonien n'est pas séparable en termes distincts n'agissant que sur le nombre limité de particules indépendantes. Il faut donc résoudre une équation à plusieurs fois 10^{23} variables, ce qui est strictement impossible ; à part l'atome d'hydrogène. La complexité de ce problème serait trop importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification. Les diverses méthodes de calcul des propriétés des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations.

II. 1.4 : L'approximation de Born-Oppenheimer :

Il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau est le plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des premiers. Les noyaux apparaissent donc comme immobiles aux yeux des électrons. Cette approximation est dite adiabatique ou de Born- Oppenheimer [4]. Elle conduit à une fonction d'onde électronique qui ne dépend des coordonnées des noyaux que paramétriquement.

Nous pouvons donc définir un nouvel hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons \hat{H}_e donné par:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (\text{II.6})$$

II. 1.5 : L'approximation de Hartree :

L'approximation de *Hartree* consiste à chercher les fonctions propres de \hat{H} sous la forme approchée :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \dots \dots \psi_n(r_n) \quad (\text{II.7})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte les interactions entre les électrons et les états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne total \hat{V}_{e-e} électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte [5].

II. 1.6 : L'approximation de Hartree-Fock :

Elle consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. Donc, cette approximation ramène le problème à N corps au problème à un seul électron [6,7].

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des hamiltonien décrivant un seul électron [8,9] :

$$\hat{H} = \hat{H}_e \sum_i \hat{H}_i \quad (\text{II.8})$$

Avec

$$\hat{H}_i = \frac{-\hbar^2}{2m} + \hat{V}(r) \quad (\text{II.9})$$

Où

$\hat{V}(r)$: Le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau. Il contient le potentiel périodique des ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec les autres électrons.

L'équation générale du solide s'écrit alors :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(R) = E(k) \psi(r) \quad (\text{II.10})$$

$\psi(R)$: Représente la fonction d'onde propre du système.

$E(k)$: Energie propre du système.

Un des problèmes majeurs dans le calcul des propriétés des solides est la détermination de potentiel du cristal $\hat{V}(r)$, pour résoudre le problème, cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est *la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)*.

II. 1.7 : Principe des calculs DFT :

La Théorie de la fonctionnelle de la DFT (*DFT : Density Functional theory*) fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode *Hartree-Fock*. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importante, solides)

avec une précision excellente comparativement à la méthode de *Hartree-Fock*, qui requiert un effort numérique considérable pour la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme. La DFT c'est une approche qui propose une solution de l'équation de *Schrödinger* à un électron qui s'écrit comme :

$$[\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{Xc} + \hat{V}_{ext}] \psi(r) = E \psi(r) \quad (\text{II.11})$$

\hat{T}_0 : L'énergie cinétique d'un électron dans un gaz d'électron sans interaction.

\hat{V}_H : Energie potentiel d'interaction électron-électron.

\hat{V}_{Xc} : Potentiel d'échange-corrélation et contient, entre l'échange et la corrélation électronique.

\hat{V}_{ext} : Potentiel extérieur créé par les noyaux.

$\psi_i(r)$: La fonction d'onde d'un électron.

II. 1.7.1 : L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité :

Une fonction \mathbf{f} d'une variable \mathbf{x} associe un scalaire $\mathbf{y} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$ à tout scalaire \mathbf{x} . Une fonctionnelle associe un scalaire $\mathbf{x} = \mathbf{F}[\mathbf{f}]$ à toute fonction \mathbf{f} . Une intégrale définie de $\mathbf{f}(\mathbf{x})$.

Pour cela, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde Φ normalisée selon :

$$E[\Phi] = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (\text{II.12})$$

Des théorèmes dus à *Kohn-Sham et Hohenberg* établissent les faits suivants. Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par le donné de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point. L'énergie en particulier est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho] \quad (\text{II.13})$$

Cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie. C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde.

Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction Φ à $3n$ variables à une fonction ρ à 3 variables. Le problème est qu'on ne connaît à peu près rien de F , hormis le fait qu'elle doit exister [10].

II. 1.7.2 : Théorème de Hohenberg et Kohn :

Comme nous avons cité précédemment, le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de *Schrödinger* électronique dans un langage de type champ moyen classique (*hartree*) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Cette formulation de l'équation de *Schrödinger* basée sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$, est la conséquence des deux théorèmes de *Hohenberg et Kohn* [11], présentés ci-après.

Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Si on considère un gaz d'électron, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par *Hohenberg et Kohn* [11], l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(\vec{r})]$$

Ce résultat constitue le premier théorème de *Hohenberg et Kohn* [11]. Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

La connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est pas en principe nécessaire pour évaluer ses propriétés physique ou chimique. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement définies par la connaissance de $\rho(\vec{r})$.

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à *Hohenberg et Kohn* d'exprimer cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression :

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

Dans laquelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de *Hohenberg et Kohn* et \hat{V}_{ext} représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de *Hohenberg et Kohn* [11] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche *Hartree-Fock* pour une fonctionnelle de la fonction d'onde ($\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0$) mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.15})$$

Où $\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique exacte de l'état fondamental du système.

Ce deuxième théorème [11] peut être énoncé de la façon suivante :

- ❖ Pour un potentiel \hat{V}_{ext} et un nombre d'électrons M donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Selon les deux théorèmes de *Hohenberg et Kohn*, la résolution de l'équation de *Schrödinger* consiste à rechercher la minimisation de $E[\rho(\vec{r})]$.

II.1.7. 3 : Les équations de Kohn –Sham :

L'idée de base de *Kohn et Sham* est de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur par un système fictif auxiliaire de N électrons sans interaction dans un potentiel extérieur effectif $\hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})]$ qui implique la

résolution de N équation de *Schrödinger*. Cette idée réalise en effet une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Ainsi, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour ce système fictif, les théorèmes de *Hohenberg et Kohn* s'appliquent également la fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_0[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_H[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{xc}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

L'équation de *Schrödinger* à résoudre dans le cadre de l'approche de *Kohn et Sham* est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] |\psi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\psi_i(\vec{r})\rangle, \quad i=1 \dots N \quad (\text{II.17})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{xc}[(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.18})$$

Connaissant maintenant le terme d'échange et de corrélation et la densité électronique, la résolution de l'équation de *Schrödinger* devient plus claire, reste à remonter à la fonction à partir de la densité et cela est possible en écrivant :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.19})$$

Et en définissant une base pour écrire la forme exacte de cette fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$:

$$\psi_i = \sum_j C_j \varphi_j \quad (\text{II.20})$$

Les équations (II.17) correspondent aux équations de *Kohn et Sham* et doivent être résolues de façon auto-cohérente, en débutant à partir d'une certaine densité initial, un potentiel $\hat{V}_{\text{eff}}(\vec{r})$ est obtenu pour lequel l'équation (II.16) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité un nouveau potentiel effectif pour être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

II. 1.7.4 : La fonctionnelle d'échange –corr élation :

La fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corr élation, l'approximation introduite pour se détermination doit être applicable pour différents syst ème.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

- L'effet d'échange, encore appelé corr élation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde total. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement reli é au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de *Hartree-Fock* le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .
- La corr élation de coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{r-r'}$ contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin.

Cet effet est néglig é par la th éorie de *Hartree-Fock*.

- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de 'self-interaction', qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de *Kohn et Sham* impose au terme d'échange-corr élation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du syst ème fictif consid éré est la même que celle du syst ème réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réel, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corr élation repose sur un certain nombre d'approximations parmi eux : LDA, LSDA, GGA,.....etc.

II.1.7.4.1 : L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électron (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement.

Dans cette approximation LDA (Local Density Approximation), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation [12,13] est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.21})$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho]$ représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin prend le nom de LSDA (local spin density approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités up et down sous la forme [14,15] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (\text{II.22})$$

II.1.7.4.2 : L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSDA, l'approximation du gradient généralisé [16,17] considère les fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow] d^3r \quad (\text{II.23})$$

$\varepsilon_{XC}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les différents GGA diffèrent les uns des autres par les méthodes de construction de ε_{XC}^{GGA} on not par exemple les fonctionnelles GGA de Perdew-Wang 91 (pw91) [18], la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [19] et celui de J. P. Perdew, A.

Ruzsinszky, G. L Csonka, O. A. Vydrov, G. E Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, et; K. Burke [20] connu sous le nom PBE pour les solides (PBEsol).

II.1.7.4.3 : L'approximation GGA-PBEsol:

Une formulation simple d'une approximation de gradient généralisée pour l'énergie d'échange et de corrélation des électrons a été proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [20-21]. La fonctionnelle est basée sur une coupure radiale diffuse pour le trou d'échange dans l'espace réel, et sur l'expansion analytique du gradient de l'énergie d'échange pour les petits gradients. Il n'y a pas de paramètres réglables, les conditions contraignantes de PBE sont maintenues, et la fonctionnalité est facilement implémentée dans les codes existants.

II. 1.7.5 : L'auto-cohérence dans les calculs :

Pour simplifier les calculs, En résolvant les équations de (K-S) pour les points de symétrie dans la première zone de Brouillon. Ces solutions s'obtiendront d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par une densité d'essai ρ_{int} pour la première itération. Typiquement, on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de (K-S), et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de (K-S), à cette étape, en calculant la nouvelle densité ρ_{out} . Si la densité où l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape et en échangeant les deux densités de charge ρ_{int} et ρ_{out} . Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après.

Algorithme

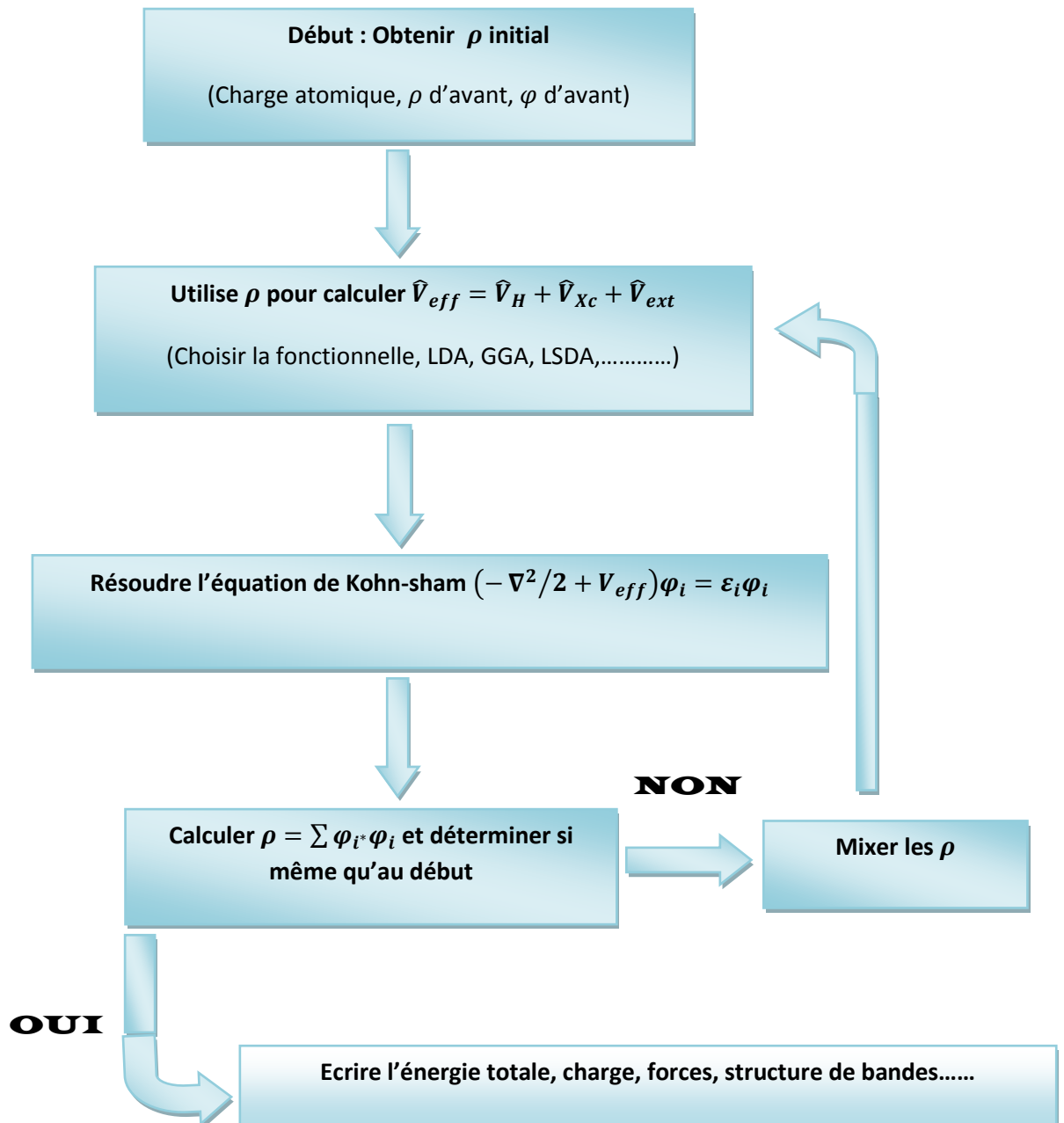


Figure .II.1: Cycle auto coherent de la th éorie de la fonctionnelle de la densit é(DFT) [22]

II.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisée ou FP-LAPW :

La méthode dite des ondes planes augmentées ou APW a été introduite par Slater [23,24], reprise ensuite par Andersen [25], elle a été améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW.

Dans cette dernière le potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » (MT) est continu et prend la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) & \text{à l'intérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

Ceci est à l'origine du nom de la méthode.

La méthode FP-LAPW appartient aux méthodes dites tout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux. Il faut alors chercher une méthode qui permet de résoudre les équations de Kohn-Sham tout en gardant le potentiel total et en traitant la totalité des électrons.

La méthode APW étant le 'parent direct' de la FP-LAPW, nous jugeons nécessaire et naturel de bien comprendre en quoi elle consiste.

II.2.1. La méthode APW :

En 1937, Slater [23] a développé la méthode APW en remarquant qu'au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes devraient être du genre « *Muffin-Tin* » (MT), ces dernières c. à d le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais ont une symétrie sphérique à l'intérieur de toute sphère MT de rayon R .

En outre, dans l'espace entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses. De ce qui précède, les fonctions d'onde des électrons dans le cristal sont alors développées dans des bases différentes selon la

région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (Figure.II.2).

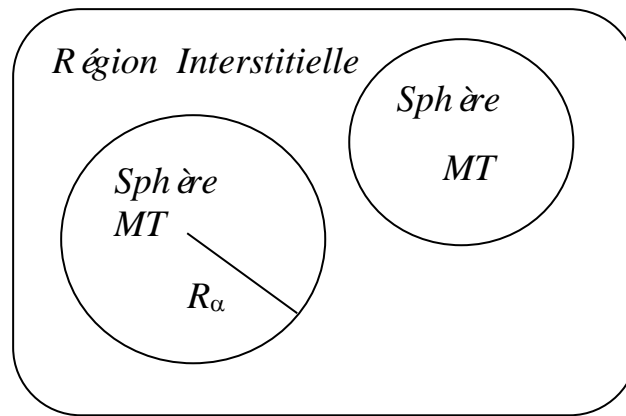


Figure. II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle [26].

La fonction d'onde $\Phi(r)$ est alors de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

Ci-haut R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la maille élémentaire tandis que C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.26})$$

$V(r)$ représente la composante sphérique du potentiel atomique dans la sphère et E_l est un paramètre. Les fonctions radiales définies par (II.28) sont orthogonales à tout état propre du cœur.

Le problème de cette méthode réside dans l'expression (II-27), qui n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère. Donc, il est essentiel d'imposer cette contrainte dans la méthode, en définissant les coefficients A_{lm} en fonction de C_G à travers le développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Le coefficient de chaque composante (lm) étant donné par :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.27})$$

L'origine est prise au centre de la sphère. Les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_l , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW.

Parmi les problèmes qu'on rencontre dans la méthode APW on cite:

- Le manque de liberté variationnelle dû à la fixation de E_l qui conduit à ce que les énergies dans les différentes bandes d'énergie pour un point k donné ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Il est alors nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.
- Dans l'équation (II.29) la relation du coefficient A_{lm} , $U_l(R_\alpha)$ apparaîtra dans le dénominateur, et il peut arriver que pour des valeurs du paramètre d'énergie E_l , $U_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent, les coefficients divergent. Ceci entraînera des difficultés numériques, c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Pour surmonter ces difficultés, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [27] et par Anderson [25].

En 1975, Anderson a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues pour une énergie E_l donnée. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi une méthode de

structure de bandes, flexible et précise. Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW.

II. 2.2. La méthode FP-LAPW:

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l'(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l sont définies exactement comme dans la méthode APW

(II.28) mais avec un E_l fixe. La fonction U_l' , en unités Rydberg, satisfait l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.38})$$

La combinaison des fonctions radiales U_l et U_l' assure la continuité avec les ondes planes de la région interstitielle à la surface de la sphère MT.

Les fonctions d'onde ainsi augmentées sont alors utilisées comme fonctions de base de la méthode FP-LAPW, ainsi nous avons :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs, en effet si E_l diffère un peu de l'énergie propre de bande E , la combinaison linéaire de l'éq. (II.31) reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs prises toute seules.

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) U_l'(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.30})$$

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

Dans cette méthode les calculs perdent un peu en précision par rapport à la méthode APW dont les fonctions d'onde sont plus correctes. La méthode FPLAPW entraîne une erreur d'ordre $(E - E_l)^2$ sur les fonctions d'onde et une autre sur les énergies de bandes d'ordre $(E - E_l)^4$. Malgré ces inconvénients mineurs, les fonctions LAPWs forment une bonne base permettant, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un intervalle d'énergie assez large.

Il arrive cependant de diviser l'intervalle d'énergie en plusieurs fenêtres énergétiques, dont chacune correspond à une énergie E_l et où la solution sera obtenue séparément [28].

En résumant quelque avantage de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation tandis que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote dans la méthode APW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- La base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à celle de la méthode APW à l'intérieur de la sphère. Ceci provient du fait que les fonctions de base de la FP-LAPWs possèdent plus de liberté variationnelle que celles de la méthode APWs où le paramètre E_l est fixe au lieu d'être variationnel.

Lors du passage de la méthode LAPW à la APW, l'erreur introduite est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ pour les fonctions d'ondes et $(E - E_l)^4$ pour les énergies de bandes.

II. 2.3. Effet de l'énergie de linéarisation :

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie E_l soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie E_l est égal à la valeur E , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW.

On peut optimiser le choix de ce paramètre E_l , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l , et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $U_l^*(r)Y_{lm}(r)$ aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie E_l , donc la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW dépend du choix de E_l .

Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [25].

Cependant si le paramètre d'énergie est égal à l'énergie de l'état du cœur, ce problème est résolu.

II. 2.4. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [25] et dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes.

Cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_l ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie.

On rencontre ce genre de problème par exemple avec les matériaux à orbitales 4f [29,30], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [31, 32, 33]. C'est le problème fondamental de l'état dit de semi-cœur : Un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Dans ce cas on contourne la difficulté en utilisant la méthode LAPW+LO de Singh [31] mieux adapté au traitement du problème.

II. 2.4.1. La méthode LAPW+LO :

Dans la linéarisation de l'équation séculaire un problème se pose : Pour une valeur donnée de l , seuls les états d'un nombre quantique principal donné peuvent être décrits. Cela peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valences de faible énergie (i.e. états de semi cœur). On peut citer à titre d'exemple les états p du fer [13]: Une issue est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœurs et ceci en construisant une base qui inclue les états $4p$ parmi les états de

valence. Cependant, dans ce cas il y aura une portion de la charge totale en dehors de la sphère MT, car les états 3p sont d'énergies trop élevées. On rencontre ceci lorsque les distances le long des liaisons sont trop faibles et ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère MT. Ceci se produit, en particulier lorsque le composé est sous pression ou est le siège de vibrations du réseau.

Si on prend 3p et 4p comme états de valence, la base sera moins flexible pour traiter une telle situation. Cette difficulté apparaît nettement dans le calcul de gradients de champs électriques au niveau des positions du cuivre dans les supraconducteurs, par exemple le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [34]. Pour surmonter cet inconvénient de la méthode LAPW, on utilise deux fenêtres d'énergie et on résout séparément les équations séculaires résultantes. Cependant, cette méthode souffre du risque que les fonctions propres correspondant aux deux fenêtres ne soient pas orthogonales.

Une autre méthode, appelée LAPW+LO [31], utilise une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées (LO) :

$$\Phi_{LO}^{lm}(r) = \begin{cases} 0 & r \notin S \\ (A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l})) Y_m^l(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Avec ce choix on peut traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m.

II. 2.4.2. La méthode APW+lo :

Le problème handicapant de la méthode APW est la dépendance de sa base vis-à-vis de l'énergie. Dans la méthode LAPW+LO cette dépendance est éliminée, mais le prix à payer est une augmentation importante de la base utilisée, ceci impose des limitations aux méthodes APW et LAPW+LO.

Sjösted, Nordstrom et Singh [35], ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en introduisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette nouvelle méthode est appelée APW+lo et correspond à une base indépendante de l'énergie à la manière de la méthode LAPW+LO, mais cependant ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très

faiblement supérieure à celle nécessaire dans la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Étant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base APW+lo est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

(1) Des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

(2) Des orbitales locales :

$$\Phi_{lo}^{lm}(r) = \begin{cases} 0 & r \notin S \\ (A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{lo} U_l(r, E_{1,l})) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Les orbitales locales ne sont plus notées (LO) comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO, mais (lo) pour les distinguer. Les orbitales locales (lo) sont relativement similaires aux orbitales (LO) mais elles s'écartent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de k et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales (lo) sont nulles sur la sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales (lo) sont toutes les deux continues à la limite de la sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que ceux de la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un.

II. 2.5. Le code Wien2K :

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est représentée par le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [36]. Il a été appliqué avec succès, à de grands problèmes, tel que le gradient du champ électrique [37,38], les systèmes supraconducteurs à haute température [39], les minéraux [40], les surfaces des métaux de transition [41], les oxydes non ferromagnétiques [42] et même les molécules [43].

WIEN2k [44] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est illustré dans la figure (II.3). L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui gèrent :

NN : Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et, détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF, par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et, répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans

les étapes suivantes :

LAPW0 Génère le potentiel pour la densité

LAPW1 Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER Mélange les densités d'entrée et de sortie.

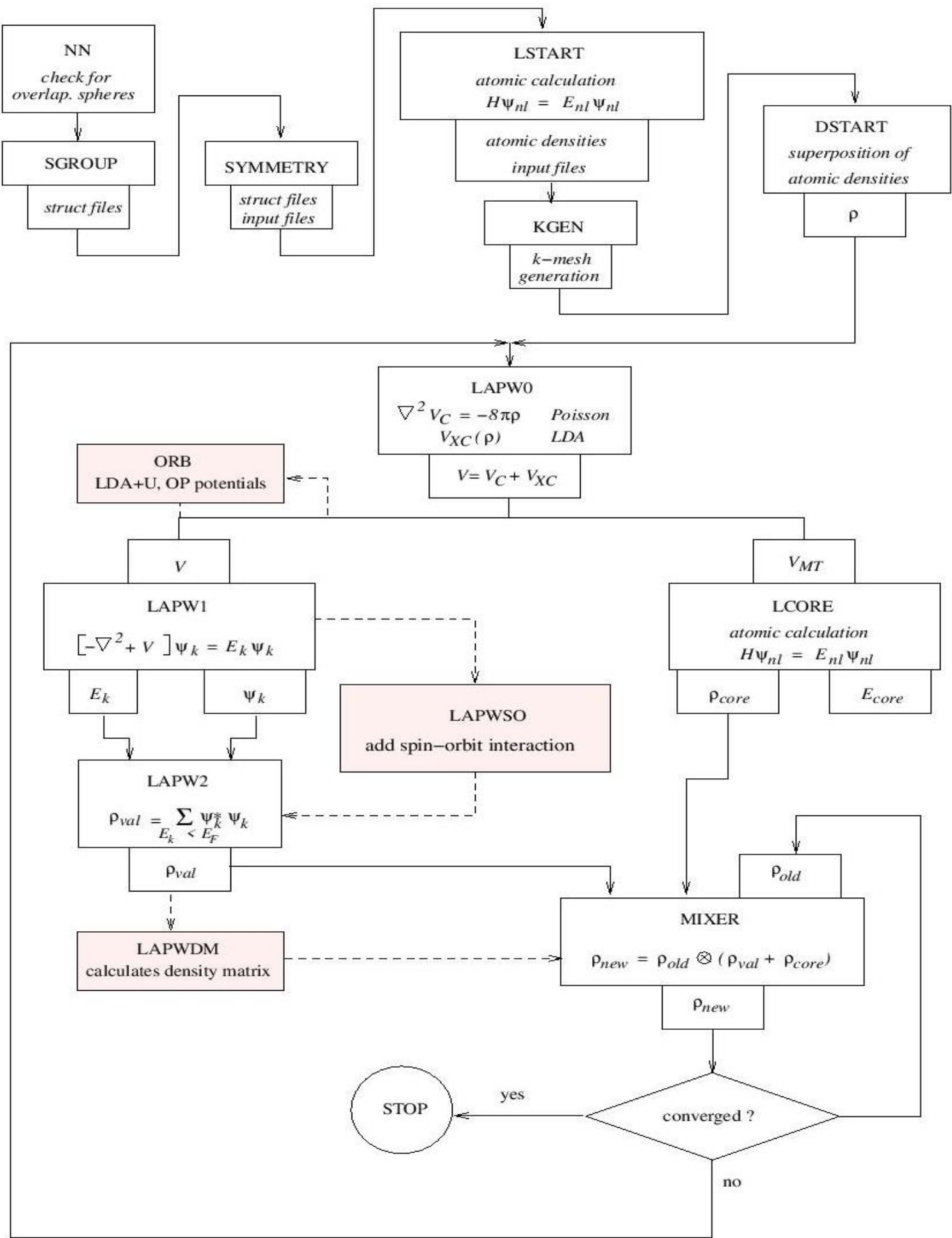


Figure. II.3 : L'usage des différents programmes dans Wien2k [45].

R é f é r e n c e :

- [1]: W M Foulkes, L Mitas, R J Needs et G Rajagopal, *J. Reviews of Modern Physics* **73**, 33 (2001).
- [2]: Z Gurskii, *J. Condensed Matter Physics* **14**, 25 (2001).
- [3]: R J Needs, *J. International Journal of Quantum Chemistry* **86**, 218 (2002).
- [4]: M Born, J R Oppenheimer, *J. Ann.Phys* **87**, 457 (1927).
- [5]: W Pauli, *J. Z. Phys* **31**, 765 (1925).
- [6]: H Stanzel, T Reisinger, K Wolf, M Kastner, B Halnand et W Gbhardt, *J. Phys. Stat. Sol* **187**, 303 (1995).
- [7]: D R Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [8]: NW Ashcroft et N D Mermin, Solid. Stat. Physic, Ed, Holt, Benchart and Winston Philadelphia, (1976).
- [9]: V Fock, *J. Z. Phys.* **61**, 126(1930).
- [10]: P Chaquin, C Gutl é et P Reinhardt, *J. L'Actualité Chimique* **384**, 29-37 (2014).
- [11]: P Hohenberg, W Kohn, *J. phy. Rev B* **136**,864 (1964).
- [12]: J C Slater, *J. Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- [13]: L J Sham, W Kohn, *J. Phys. Rev.* **145**, 561 (1966).
- [14]: P M Marcus, *J. Int. J. Quant. Chem.* **1**, 567(1967).
- [15]: N Elyashar and D D koelling, *J. Phys. Rev. B* **13**, 5362(1976).
- [16]: J P Perdew, *J. Phys. Rev. Lett* **55**, 1665 (1985).
- [17]: J P Perdew, *J. Physica B* **172**, 1 (1991).
- [18]: J P, Perdew et Y Wang, *J. Phys., Rev. B* **13**, 4274 (1976).
- [19]: J P Perdew, K Burke et M Ernzerhof, *J. Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [20]: J P Perdew, A Ruzsinszky, G I Csonka, O A Vydrov, G E Scuseria, L A Constantin, X Zhou, K Burke, *J. Phys Rev Lett* **100**, 136406 (2008).
- [21]: J P Perdew, A Ruzsinszky, G I Csonka, O A Vydrov, G E Scuseria, L A Constantin, X Zhou, K Burke, *J. Phys. Rev. Lett.* **102**, 039902 (2009).

- [22]: F Tran et P Blaha, *J. Phys. Rev. Lett* **102**, 226401 (2009).
- [23]: J C Slater, *J. Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [24]: C Herring, *J. Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [25]: O K Andersen, *J. Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [26]: S.Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsfysica, K.U Leuven, Belgium), ISBN 90-807215-1-4 (2002).
- [27]: D D Koelling et J Kubler, *J. Phys F* **5**, 2041 (1975).
- [28]: L F Matheiss et D R Hamann, *J. Phys.Rev.B* **33**, 823 (1986).
- [29]: D J Singh, *J. Phys. Rev. B* **44**, 7451 (1991).
- [30]: S Goedecker and K Maschke, *J. Phys. Rev. B* **42**, 8858 (1990).
- [31]: D J Singh, *J. Phys. Rev. B* **43**, 1441 (1991).
- [32]: P Blaha, D J Singh, P I Sorantin et K Schwarz, *J. Phys. Rev. B* **46**, 1321 (1992).
- [33]: D J Singh, K Schwarz et P Blaha, *J. Phys. Rev. B* **46**, 5849 (1992).
- [34]: K Schwarz, C Ambrosch-Draxl et P Blaha, *J. Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990).
- [35]: E Sjostedt, L Nordstrom et D J Singh, *J. Solid State Commun.* **114**, 15 (2000).
- [36]: P Blaha, K Schwarz, P I Sorantin et S B Trickey, *J. Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).
- [37]: P Blaha et K Schwarz, *J. Hyperf. Interact.* **52**, 153 (1989).
- [38]: P Dufek, P Blaha et K Schwarz, *J. Phys. Rev. Lett.* **75**, 3545 (1995).
- [39]: K Schwarz, C Ambrosch-Draxl, et P Blaha, *J. Phys. Rev. B* **42**, 2051 (1990).
- [40]: B Winkler, P Blaha et K Schwarz, *J. Am. Mineralogist* **81**, 545 (1996).
- [41]: B Kohler, P Ruggerone, S Wilke et M. Scheffler, *J. Phys. Rev. Lett.* **74**, 1387 (1995).
- [42]: X G Wang, W Weiss, S K Shaikhutdinov, M Ritter, M Petersen, F Wagner, R Schlgel et M Scheffler, *J. Phys. Rev. Lett.* **81**, 1038 (1998).
- [43]: B Kohler, S Wilke, M Scheffler, R Kouba and C Ambrosch-Draxl, *Comp. J. Phys. Commun.* **94**, 31 (1996).

- [44]: P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka et J Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [45]: P Blaha, K Schwarz, G Madsen, D Kvasnicka et J Luitz: WIEN2k userguide (2013).

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

III.1. Détails de calcul :

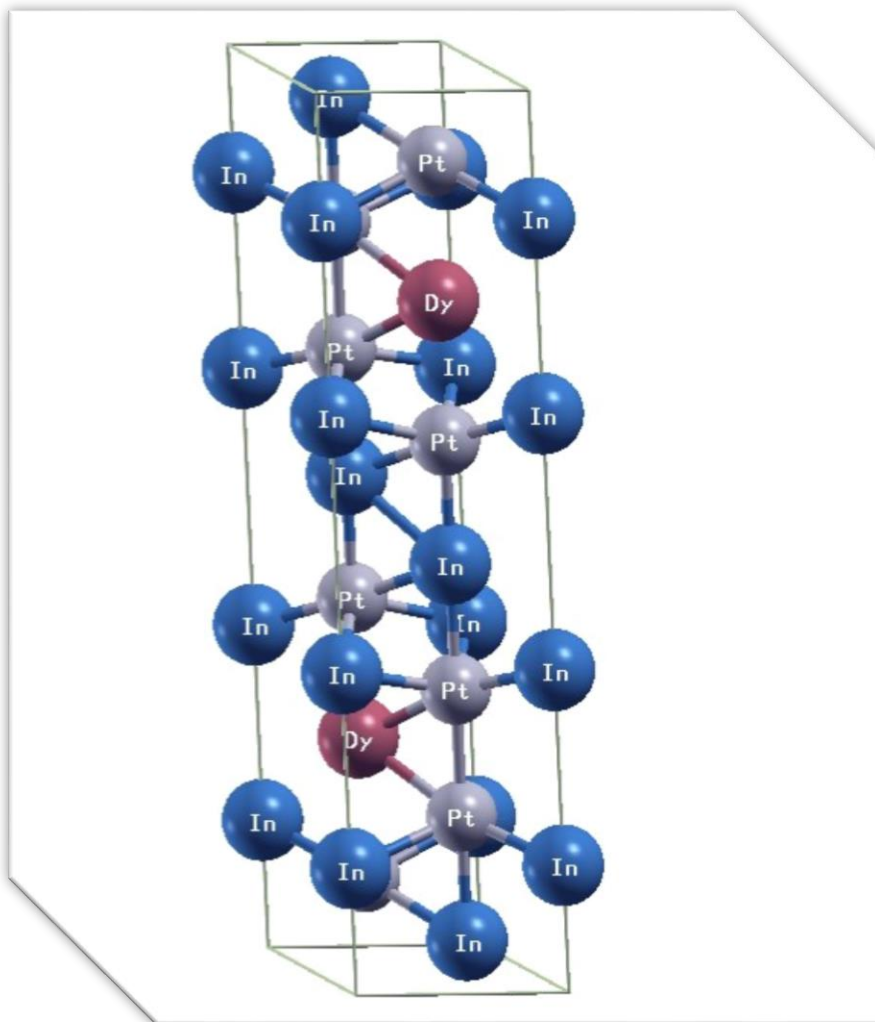
Au cours des dernières années, les calculs théoriques des propriétés de l'état fondamental des solides cristallins sont effectués avec différents codes de premiers principes impliquant les divers types d'approximations d'échange-corrélation.

Dans notre étude, nous avons utilisé le code de calcul Wien2K [1] basé sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [2, 3, 4] encadré dans le DFT [5] (théorie fonctionnelle de la densité). Pour la fonction d'échange-corrélation, l'approximation du gradient généralisée (GGA) proposée par Perdew et al. - GGA (PBEsol) a été utilisée [6]. La cellule unitaire hexagonale avec le groupe d'espace P_{63} / mmc des composés intermétalliques $REPt_4In_4$ a été optimisée et les propriétés structurales, électroniques et élastiques de ces composés ont été calculées. Dans cette approche, les équations de Kohn et Sham ont été résolues de manière cohérente [7] qui défont l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique, la cellule élémentaire du cristal est partitionnée en une série de sphères atomiques (dites sphères muffin tin), centrées sur les noyaux et une zone interstitielle entourant ces sphères. Afin d'obtenir la précision des calculs auto-cohérents, nous avons effectué un test de convergence des paramètres numériques qui régissent la précision de la méthode FP-LAPW pour chaque composé $l_{max} = 10$ a été utilisé pour les régions sans chevauchement et la valeur de $R_{MT}K_{max} = 9$ a été utilisé pour la coupure de l'expansion des ondes planes (K_{max} représente la valeur maximale du vecteur d'onde K , tandis que R_{MT} représente les plus petits rayons d'étain du muffin). Pour l'expansion de Fourier de la densité de charge, $G_{max} = 14$ a été utilisé Pour réaliser l'intégration sur la zone Brillouin (BZ). Pour les composés RE : europium (Eu), gadolinium (Gd), terbium (Tb), dysprosium (Dy), Holmium (Ho) et platine (Pt), les rayons de la sphère atomique ont été sélectionnés comme 2,5 Bohr. Pour l'indium (In), une valeur de 2,39 Bohr a été utilisée. Le code développé par Morteza [8] basé sur la méthode Mehl [9] a été utilisé pour déterminer les constantes élastiques incorporés dans le package de calcul WIEN2k. Pour les calculs de divers paramètres thermodynamiques

dépendants de la température, le modèle de Debye quasi-harmonique a été utilisé [10-12].

III.2. Détails de structure :

La structure cristalline des nouveaux composés intermétalliques $REPt_4In_4$ (ou RE= Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) est une structure hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ [13]. Dans ces composés, les positions Wyckoff des atomes correspondant à leurs structures cristallines sont les suivantes: les atomes RE & Pt occupent les positions $2c$ ($1/3, 2/3, 1/4$) et $4f$ ($1/3, 2/3, z$), respectivement, pour former un sous-réseau hexagonal simple, tandis que les atomes In sont positionnés aux sites $4f$ et $4e$ ($0,0, z$) comme on peut le voir sur la figure III.1.



III.1 structure cristalline des nouveaux composés intermétalliques $REPt_4In_4$

III.3. Les Propriétés Structurales :

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les propriétés d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique, et ceci avant d'accéder à d'autres propriétés physiques. Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre tel que les paramètres de réseau (a et c), le module de compressibilité et sa dérivée pour chacun des composés EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 .

Les propriétés structurales des composés REPt_4In_4 sont calculées en utilisant la procédure d'optimisation volume – énergie. Initialement, les paramètres expérimentaux du réseau [13] ont été utilisés comme paramètres de départ, Dans un premier temps on procède à la minimisation des paramètres internes (position atomique x y z) en utilisant la commande « min_lapw » notre résultats est dans le tableau III.1.

Une fois la structure est relaxée, on fait l'optimisation de la structure pour déterminer les paramètres de réseau (a et c) on optimise le rapport c/a pour obtenir le rapport (c/a) à l'équilibre, l'optimisation de volume se fait une fois c/a optimisés.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [14] donné par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{BP}{B}\right)^{-1/B} \quad (\text{III.1})$$

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

La constante du réseau correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compression B est déterminé par :

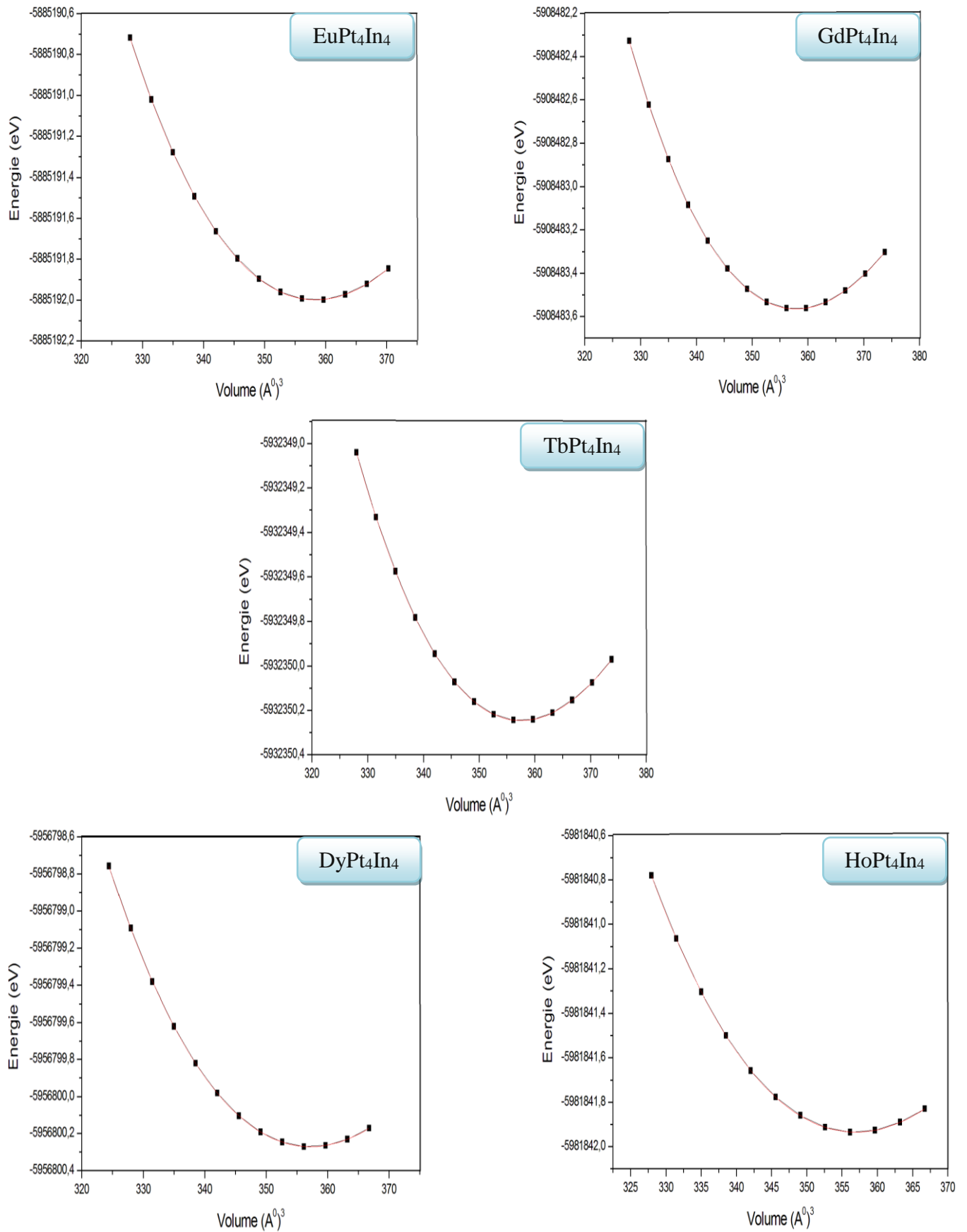
$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La dérive du module de compressibilité B' est déterminé par :

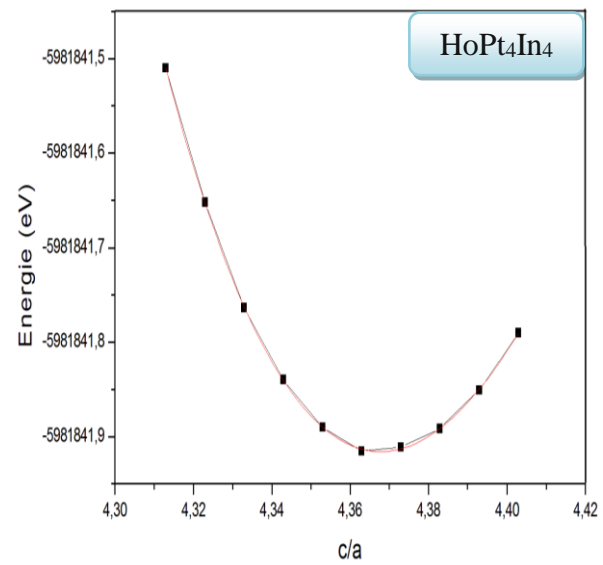
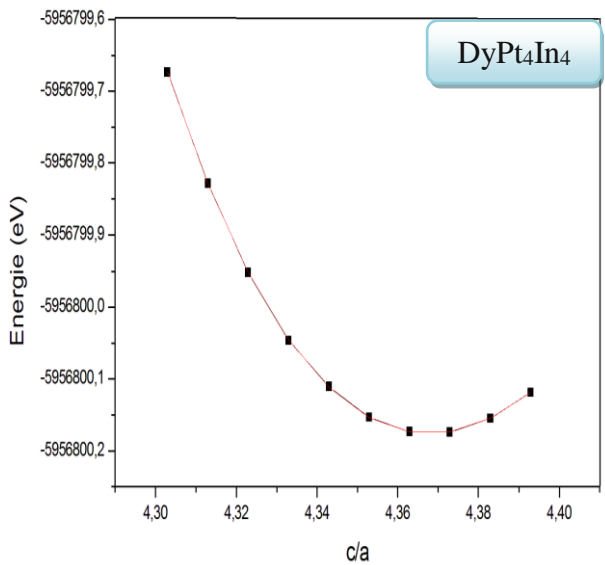
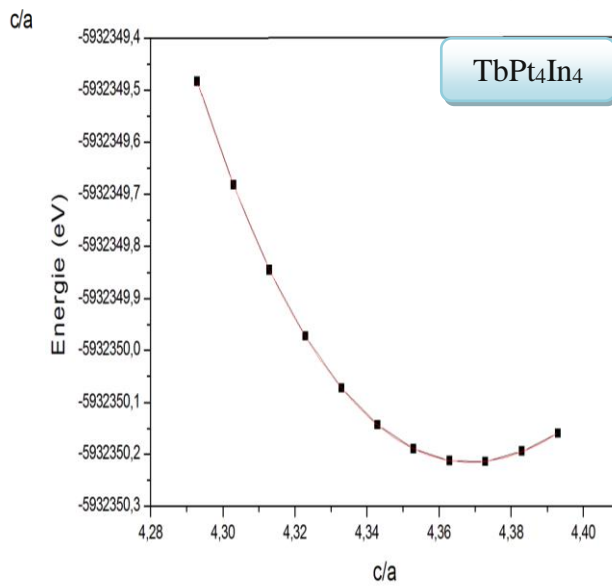
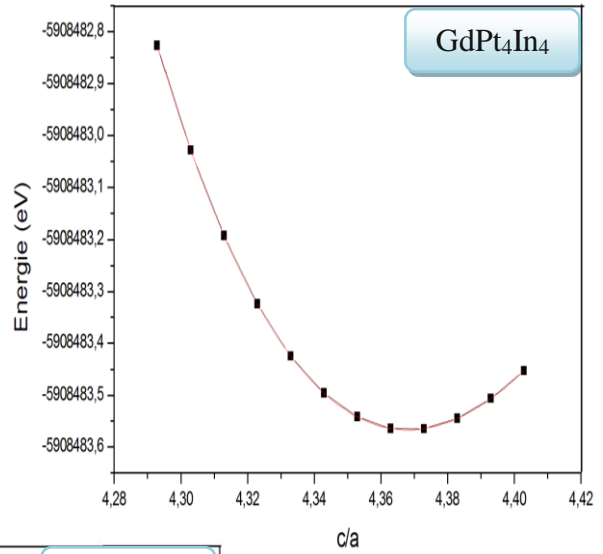
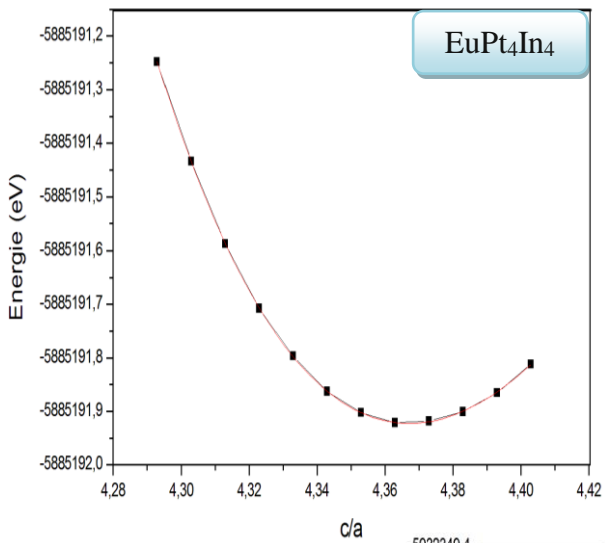
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.3})$$

Nos résultats d'optimisation des paramètres internes de ces matériaux REPt_4In_4 (RE= Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) sont représentés dans le tableau III.1.

Les figures (III.2 et III.3) montrent les courbes de variation de l'énergie totale en fonction de volume et du c/a pour les composés EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 respectivement. Les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).



Figures.III.2. Energie totale en fonction de volume pour $REPt_4In_4$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$) en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).



Figures.III.3. Energie totale en fonction de c/a pour $REPt_4In_4$ ($RE= Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$) en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).

Le tableau III.1 : présente respectivement les grandeurs structurales à l'équilibre à savoir les paramètres du réseau (a et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') et paramètres internes calculé à l'aide de l'approximation GGA (PBEsol) pour les matériaux $REPt_4In_4$ ($RE= Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$). Ce tableau contient également des données expérimentales dans le but de les comparer avec nos valeurs obtenues.

Composés	Notre Calcul					Expérimental		
	a (Å)	c (Å)	Z	B (GPa)	B'	a (Å)	c (Å)	Z
EuPt₄In₄	4.5589	19.90506	Eu =0.25 Pt1=0.09500862 Pt2=0.67999171 In1=0.54166399 In2=0.14318756	131.824	5.298	/	/	
GdPt₄In₄	4.5575	19.8939	Gd =0.25 Pt1=0.09502834 Pt2=0.68006212 In1=0.54172863 In2=0.14356938	130.742	5.429	4.5538 [13]	19.905 [13]	
TbPt₄In₄	4.5559	19.8939	Tb =0.25 Pt1=0.09471928 Pt2=0.68088015 In1=0.54161173 In2=0.14336343	130.796	5.379	4.5502 [13]	19.889 [13]	
DyPt₄In₄	4.5548	19.8897	Dy =0.25 Pt1=0.0947 Pt2=0.6801 In1=0.5416 In2=0.1435	131.864	5.041	4.5364 [13]	19.792 [13]	Dy =0.25 Pt1=0.0955 Pt2=0.6797 In1=0.5413 In2=0.1419 [13]
HoPt₄In₄	4.5528	19.7450	Ho =0.25 Pt1=0.09471359 Pt2=0.68034323 In1=0.54175681 In2=0.14363596	131.190	5.247	4.5350 [13]	19.800 [13]	Ho =0.25 Pt1=0.09584 Pt2=0.67973 In1=0.54148 In2=0.14221 [13]

Tableau III.1: les paramètres du réseau (a et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') et paramètres internes calculés à l'aide de l'approximation GGA (PBEsol) pour les matériaux $REPt_4In_4$ ($RE= Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$) comparés à d'autres valeurs expérimentaux.

Les paramètres de réseau calculés (a et c) des composés intermétalliques $REPt_4In_4$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, les valeurs calculées sont surestimées par rapport aux résultats expérimentaux, cette surestimation des constantes de réseau est probablement une conséquence de l'utilisation de l'approximation GGA.

On constate une diminution des paramètres du réseau dans l'ordre suivant: $EuPt_4In_4$, $GdPt_4In_4$, $TbPt_4In_4$, $DyPt_4In_4$ et $HoPt_4In_4$, cette tendance à la baisse peut être mise en évidence en prenant en considération les rayons atomiques des atomes Eu, Gd, Tb, Dy et Ho .

En comparant le module de compressibilité des cinq composés, nous notons que $EuPt_4In_4$, $DyPt_4In_4$ et $HoPt_4In_4$ sont les plus ductiles, cependant, il n'y a pas encore de données expérimentales disponibles sur le module de compressibilité de ces composés.

III.4. Les propriétés électroniques :

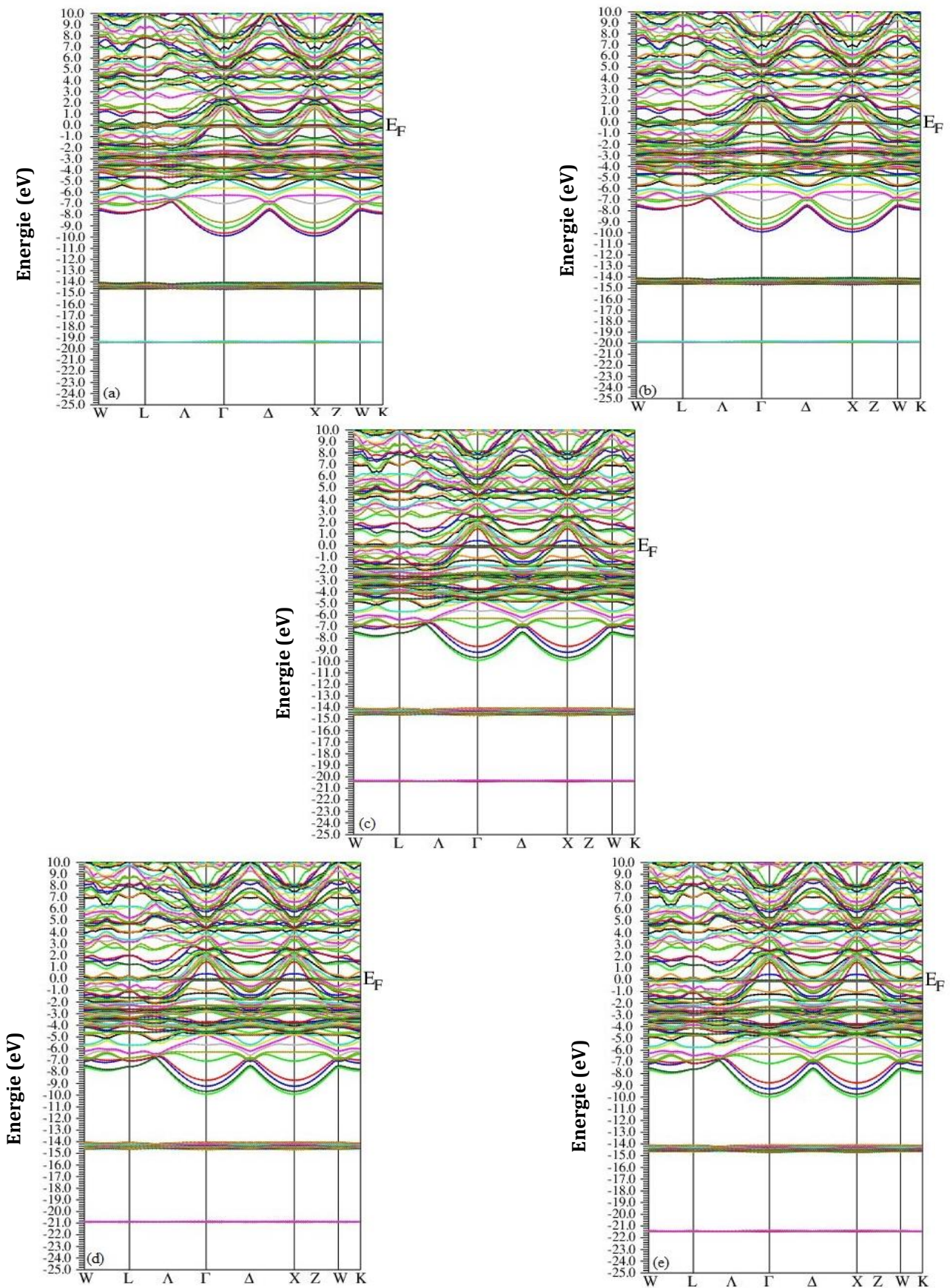
L'importance des propriétés électronique d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et densité de charge. Ils dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction ainsi que la valeur du gap.

III.4.1. Structure de bande d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les figures III.4 (a, b, c, d et e) montrent les structures de bandes électroniques des composés $EuPt_4In_4$, $GdPt_4In_4$, $TbPt_4In_4$, $DyPt_4In_4$ et $HoPt_4In_4$ respectivement en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).



Figures.III.4. Structure de bande de (a) EuPt_4In_4 , (b) GdPt_4In_4 , (c) TbPt_4In_4 , (d) DyPt_4In_4 et (e) HoPt_4In_4 en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).

D'après les figures, à première vue on peut immédiatement noter l'absence de la bande interdite pour les cinq structures de bandes ce qui confirme la nature métallique de ces composés.

III.4.2. Densité d'états électroniques :

Les densités d'états (**DOS** - Density Of States) sont des courbes présentant le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie. Pour la représentation des **DOS**, l'origine des énergies sera en général fixée au niveau de Fermi qui sépare la bande de valence **BV** de la bande de conduction **BC**. Ces courbes sont très riches en information et permettent de visualiser facilement les bandes interdites si elles sont disponibles et les contributions de chaque atome à la DOS totale.

Les densités d'états totale (**TDOS**) et partielle (**PDOS**) de nos composés EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 sont calculées sur une fenêtre d'énergies $[-25,10]$ (eV) par la GGA (PBEsol) et représentées dans les Figures.III.5. (a, b, c, d et e).

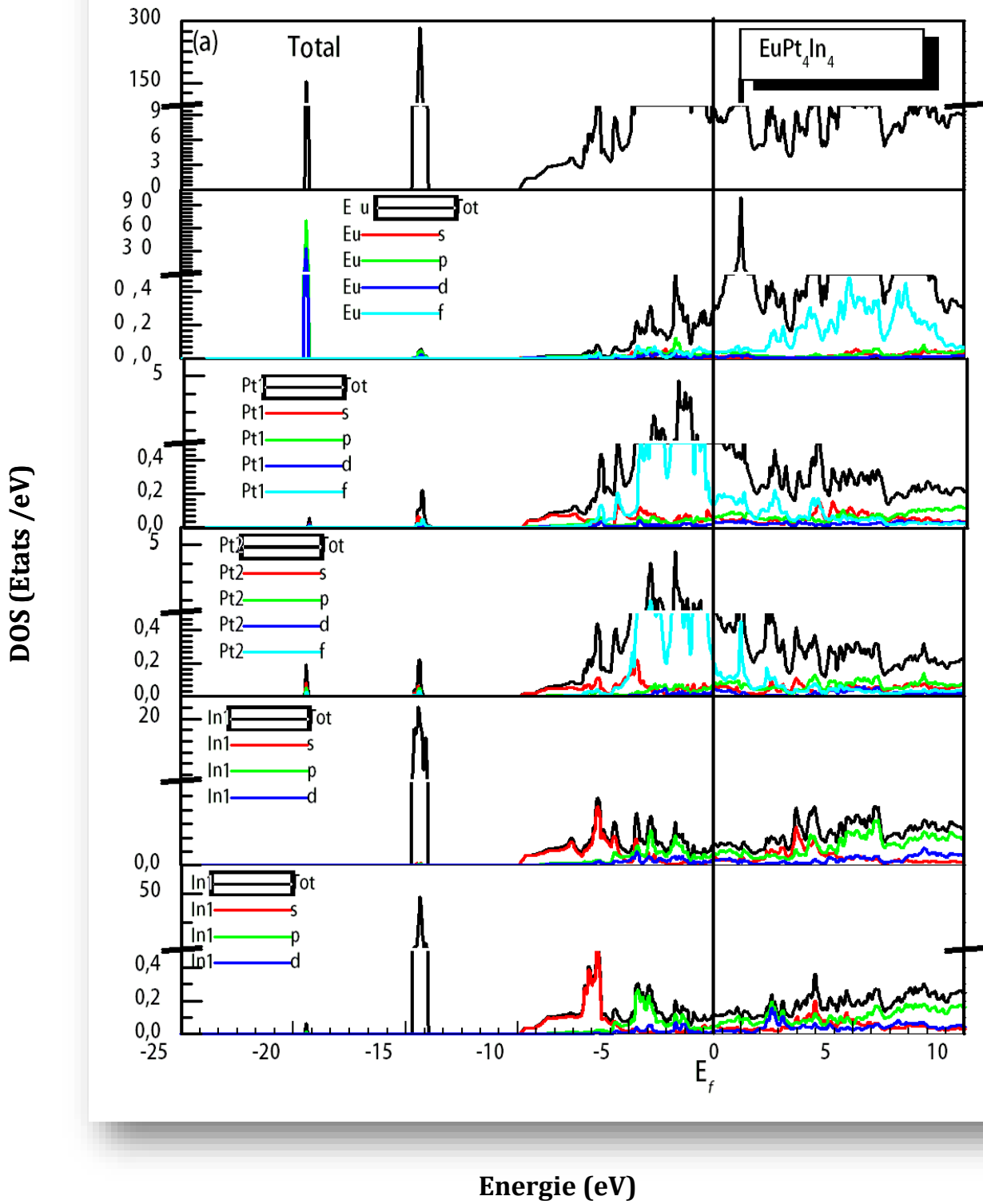


Figure III.5.a. Densité d'états totale et partielle du EuPt_4In_4 en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).

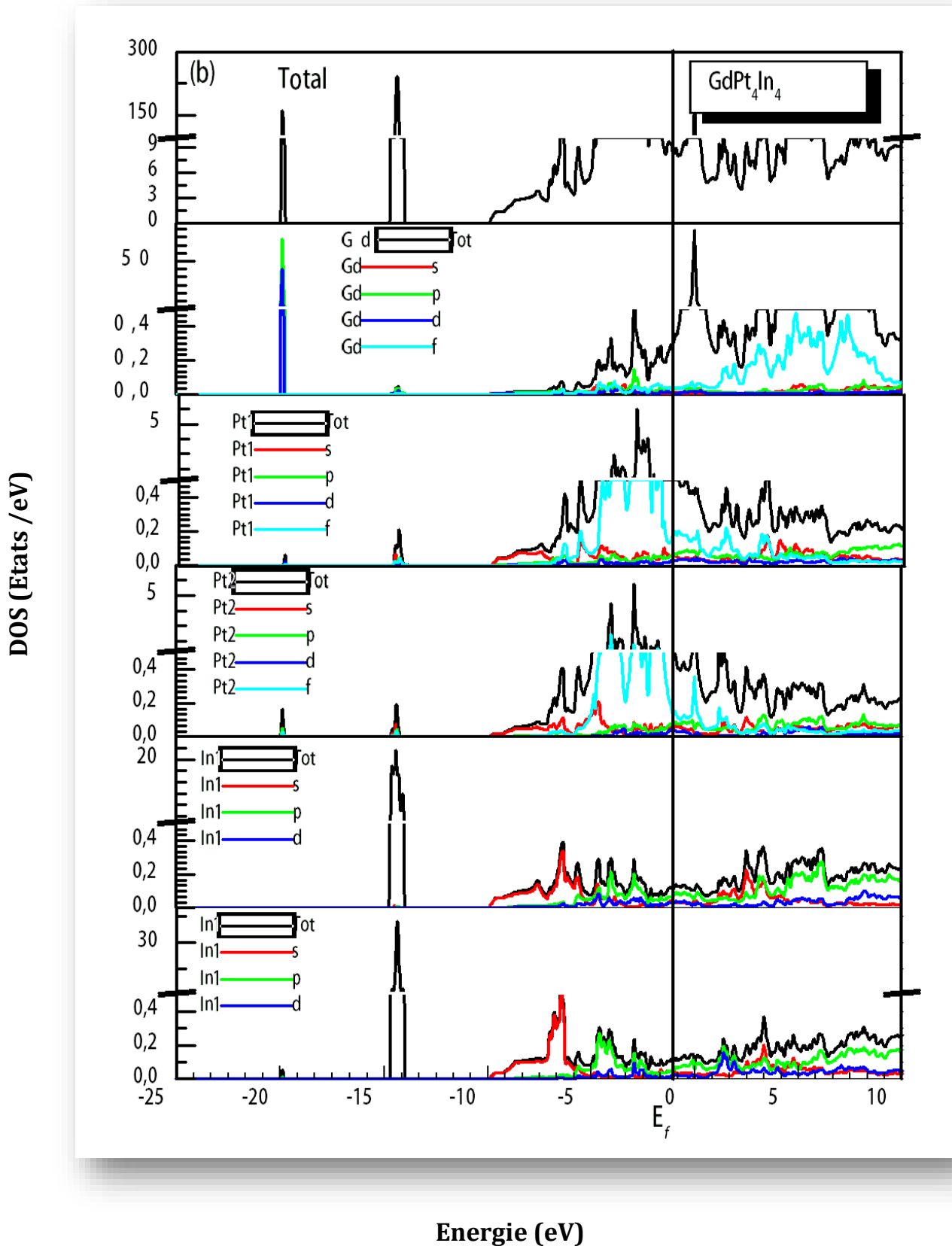


Figure III.5.b. Densité d'états totale et partielle du $GdPt_4In_4$ en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).

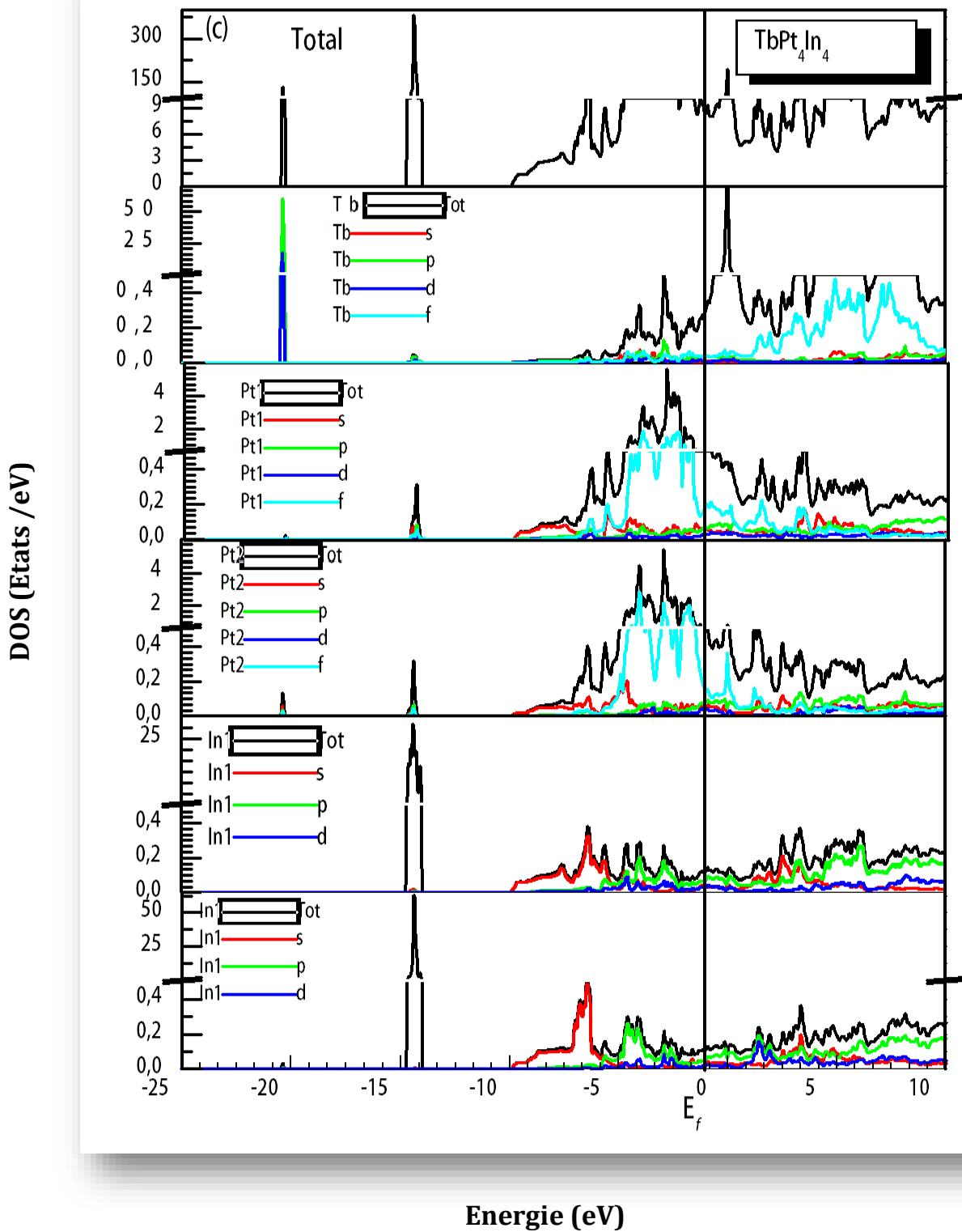


Figure III.5.c. Densité d'états totale et partielle du $TbPt_4In_4$ en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).

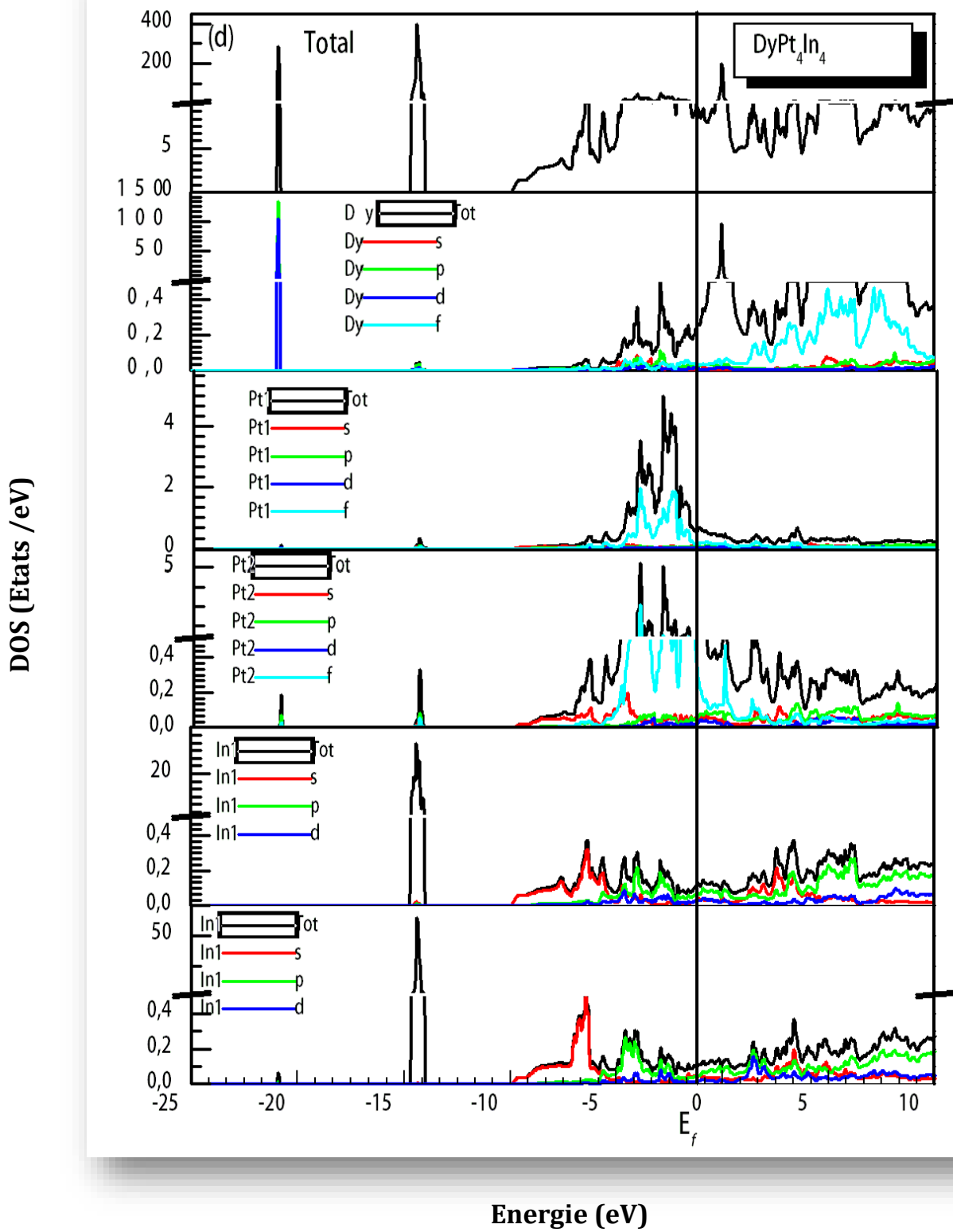


Figure III.5.d. Densité d'états totale et partielle du DyPt₄In₄ en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).

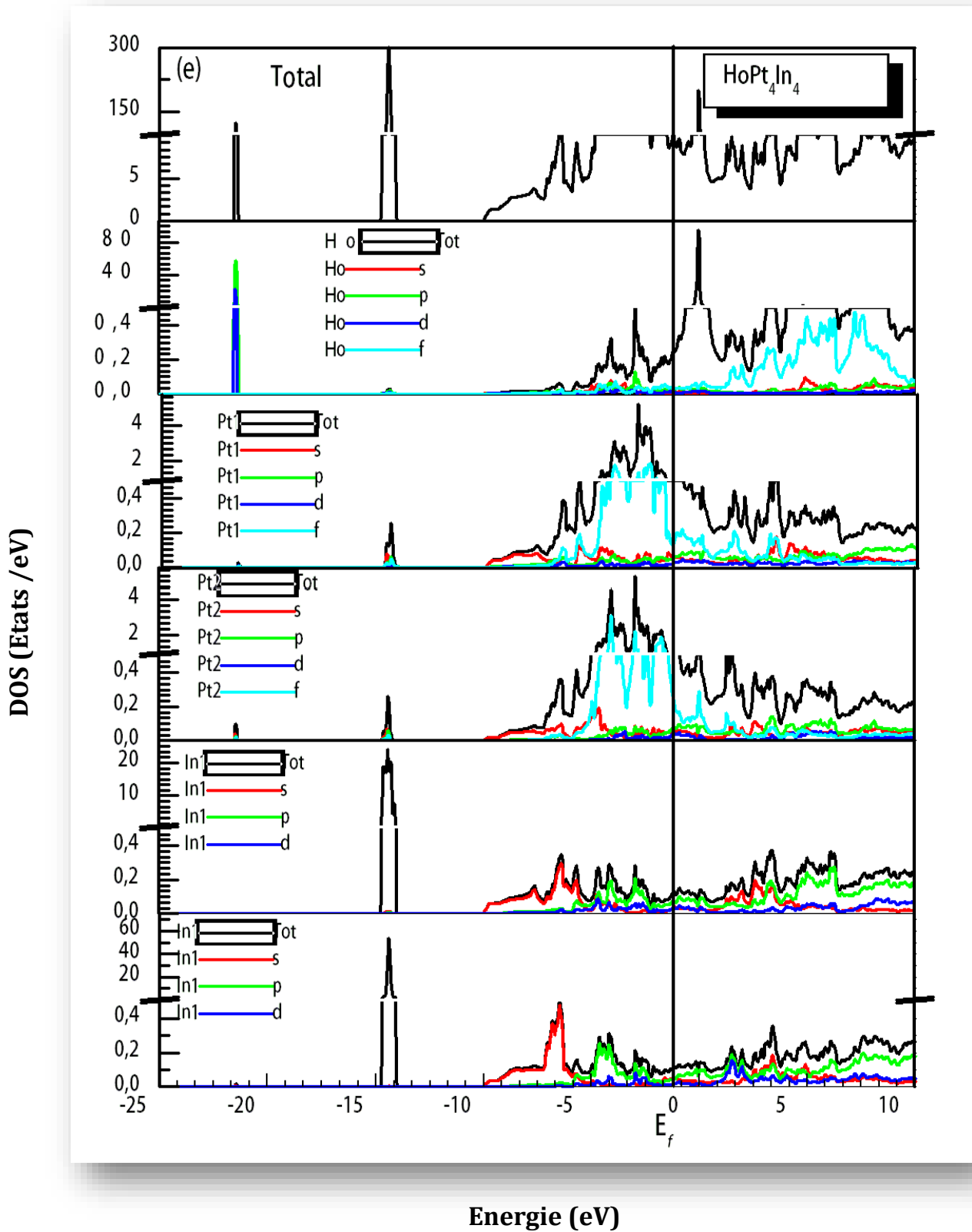


Figure III.5.e. Densité d'états totale et partielle du HoPt₄In₄ en utilisant l'approximation GGA (PBEsol).

En même diapason que les structures de bandes, les caractéristiques des profils DOS sont également similaires pour tous les composés étudiés.

Il faut noter que les états électroniques proches du niveau de Fermi (EF) sont essentiels dans le transport électronique et la liaison atomique.

D'après les figures III.5, la comparaison faite entre le TDOS des composés REPt₄In₄ et le PDOS des Pt, In et RE (RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho), nous avons constaté que les états électroniques de Pt et RE autour du niveau de Fermi jouent un rôle central dans la conductivité des composés intermétalliques REPt₄In₄. De plus, on remarque qu'il n'y a pas de bande interdite électronique autour du niveau de Fermi pour les composés considérés, car le DOS fini est présent dans la région alentours du niveau de Fermi, démontrant leur caractère métallique avec une liaison métallique substantielle.

À partir de nos DOS illustrées à la figure III.5, nous voyons que les états de liaison des composés intermétalliques REPt₄In₄ dans les bandes inférieures profondes en dessous du niveau de Fermi sont dominés par les états p de (RE) avec une petite contribution d'états s de (In), ces bandes sont suivies d'un écart jusqu'à -10 eV.

Cependant, les états de liaison situés entre le niveau de Fermi et -10 eV sont dominés par les états f de (Pt), tandis que les états anti-liaison (bande de conduction) sont dominés par les états f de (RE) du niveau de Fermi à 5 eV. De plus, on note qu'au niveau de Fermi, il y a une hybridation entre les états f de (Eu) et f de (Pt), vérifiant que certaines liaisons covalentes entre ces deux espèces atomiques sont également présentes dans les composés intermétalliques REPt₄In₄.

III.4.3. Densité de charge :

Pour connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et pour expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans les composés EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 , nous avons calculé la densité de charge électronique, car cette dernière représente un moyen pratique et judicieux pour l'interrelation et l'analyse de leurs caractères.

Ainsi, pour visualiser la nature du caractère des liaisons des composés REPt_4In_4 , nous avons calculé par la **GGA(PBEsol)** la densité de charge de valence totale. Les Figures.III.6 (a, b, c, d et e) représentent les contours des densités de charge calculées avec la **GGA(PBEsol)** pour les composés EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 .

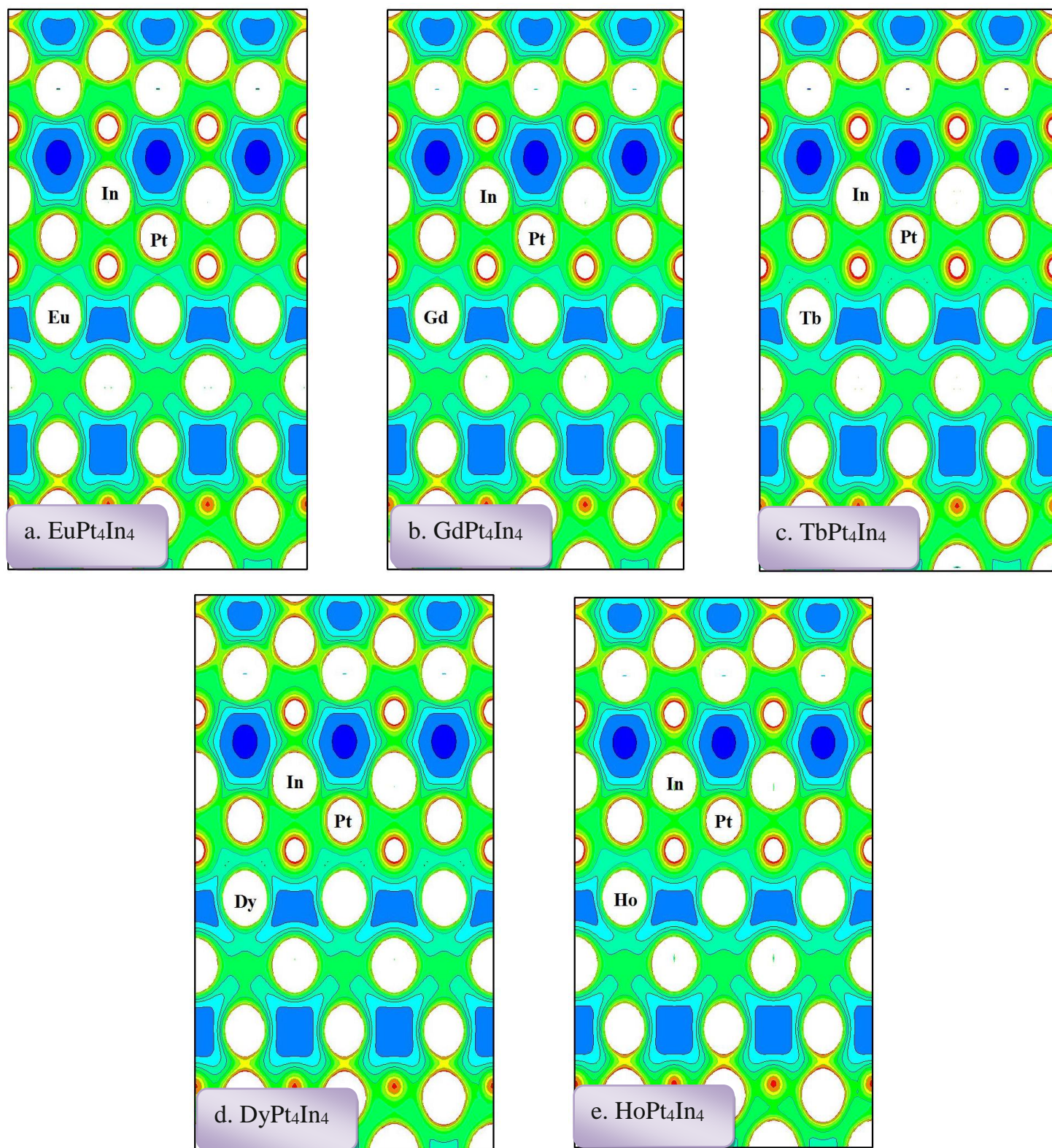


Figure III.6 : La distribution de la densité de charge pour EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 dans le plan (100)

A partir des figures, on peut voir que les nuages de charges sont presque sphériques, sauf pour les atomes de Pt, où il se trouve être légèrement déformé. D'un autre côté on peut voir un chevauchement clair entre les densités électroniques des atomes In et Pt, qui indiquent une liaison covalente entre eux, cependant, la distribution presque homogène des électrons dans les atomes RE montre une liaison métallique. D'après cette analyse, on peut comprendre que la liaison entre RE – In et RE – Pt est considérée plus faible par rapport à la liaison entre Pt et In dans les composés intermétalliques $REPt_4In_4$.

En effet, la liaison covalente entre Pt et In est très forte que celle de la liaison métallique entre les atomes RE – In et RE – Pt. Ce point de vue est mieux compris en comparant la structure de la distance atomique entre les atomes RE – In, RE – Pt et Pt – In les plus proches.

Comme il existe une grande différence entre les valeurs d'électronégativité des atomes RE, Pt et In, conformément à l'échelle d'électronégativité de Pauling, dans une certaine mesure, la nature de la liaison ionique entre les atomes des éléments de RE, Pt et In est également attendue.

III.5. Propriétés élastique :

La compréhension des propriétés élastiques est essentielle car leurs connaissances donnent un aperçu des propriétés structurelles et mécaniques des solides sous contrainte appliquée.

Une contrainte est définie comme un état de pression dans lequel se trouve un matériau lorsqu'on lui applique une ou plusieurs forces. Il s'agit d'une réaction distribuée dans la matière, par conséquent, les atomes se réorganisent pour compenser les forces extérieures.

On peut distinguer deux types de déformations, la déformation élastique qui est réversible et la déformation plastique qui ne l'est pas. On s'intéresse pour l'élasticité

linéaire qui concerne les petites déformations proportionnelles à la sollicitation, dans cette gamme, l'allongement est proportionnel à la force dans le cas d'un étirement [15].

Les constantes élastiques se trouvent par le développement de Taylor de l'énergie totale $E(V, \delta)$ du système, avec des petites δ de réseau cristalline. Si nous considérons les vecteurs de réseau de Bravais d'une structure cristalline hexagonale comme une matrice (R) , la distorsion du réseau (R') est donnée par le produit de (R) et $\delta_{xy} = \delta_{yx}$ la matrice de distorsion de symétrie $R' = R * D$ [15].

$$D = \begin{bmatrix} 1 + \delta_{xx} & \frac{\delta_{xy}}{2} & \frac{\delta_{xz}}{2} \\ \frac{\delta_{yx}}{2} & 1 + \delta_{yy} & \frac{\delta_{yz}}{2} \\ \frac{\delta_{zx}}{2} & \frac{\delta_{zy}}{2} & 1 + \delta_{zz} \end{bmatrix} \quad (III.4)$$

Pour réduire le nombre des indices on écrit:

$$xx \rightarrow 1, yy \rightarrow 2, zz \rightarrow 3, zy \text{ et } (yz) \rightarrow 4, xz \text{ et } (zx) \rightarrow 5, xy \text{ et } (yx) \rightarrow 6$$

$$D = \begin{bmatrix} 1 + \delta_1 & \frac{\delta_6}{2} & \frac{\delta_5}{2} \\ \frac{\delta_6}{2} & 1 + \delta_2 & \frac{\delta_4}{2} \\ \frac{\delta_5}{2} & \frac{\delta_4}{2} & 1 + \delta_3 \end{bmatrix} \quad (III.5)$$

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

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

Les termes linéaires disparaissent si la souche ne provoque pas de changements dans le volume du cristal. Dans le cas contraire, τ_i sont liés à la pression exercée sur le cristal C_{ij} sont constantes élastiques est V_0 le volume du système hexagonale sans contrainte et nous l'utilisons pour évaluer les constantes élastiques [15].

Il y a cinq constantes élastiques indépendantes pour une symétrie hexagonale, appelées C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , et C_{55} . Puisque nous avons cinq constantes élastiques indépendantes, nous avons besoin de cinq contraintes différentes pour déterminer ces constantes élastiques. Les cinq distorsions utilisées dans le package hex-élastique sont décrites ci-dessous [15].

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (III.7)$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta (\tau_1 + \tau_2) + V_0 ((c_{11} - c_{12}) \delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (III.8)$$

$$D_2 = \begin{bmatrix} \left(\frac{1+\delta}{1-\delta}\right)^{1/2} & 0 & 0 \\ 0 & \left(\frac{1-\delta}{1+\delta}\right)^{1/2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (III.9)$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 ((c_{11} + 2c_{12}) \delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (III.10)$$

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{bmatrix} \quad (III.11)$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta (\tau_3) + V_0 ((c_{33}) \frac{\delta^2}{2} + 0(\delta^3)) \quad (III.12)$$

$$D_4 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & \delta \\ 0 & 1 & 0 \\ \delta & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (III.13)$$

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \delta (\tau_5) + V_0 ((2c_{55}) \delta^2 + 0(\delta^3)) \quad (III.14)$$

Enfin, la dernière déformation que nous avons utilisée est conservée en volume et garde la symétrie du réseau déformé hexagonale et peut s'écrire:

$$D_5 = \begin{bmatrix} (1 + \delta)^{-1/3} & 0 & 0 \\ 0 & (1 + \delta)^{-1/3} & 0 \\ 0 & 0 & (1 + \delta)^{2/3} \end{bmatrix} \quad (III.15)$$

Et l'énergie est donnée par :

$$E(V, \delta) = E(V_0, 0) + V_0 \left(C_{zz} \frac{\delta^2}{9} + O(\delta^3) \right) \quad (III.16)$$

Avec $C_{zz} = c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}$

Les calculs des constantes élastiques, C_{ij} ($i, j = 1, 2, 3, 4, 5$ et 6) sont effectués pour comprendre les propriétés élastiques des composés intermétalliques $REPt_4In_4$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$).

Les calculs des constantes élastiques sont effectués en utilisant le code de Morteza [8] basé sur la méthode Mehl [9], qui est implémenté dans le package de calcul WIEN2k. Les valeurs calculées des constantes élastiques indépendantes pour les cristaux hexagonaux ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{55}$ et C_{66}) sont données dans le tableau III. 2.

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [16,17], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C) soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs, pour la structure hexagonale La stabilité mécanique d'un composé est régie par les critères de stabilité suivants :

$$C_{11} > |C_{12}|; \quad (C_{11} + C_{12}) C_{33} > 2C_{13}^2; \quad C_{55} > 0 \quad [8] \quad (III.17)$$

A partir des valeurs calculées de C_{ij} (tableau III.2), on peut conclure que les composés $REPt_4In_4$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$) sont stables après la déformation de la forme et suivent les critères de stabilité mentionnés ci-dessus.

Le module de compression (B), et le module de cisaillement (G) peuvent être calculés pour la structure hexagonale en utilisant les approximations Voigt (V) et Reuss (R) [18,19], à partir des expressions suivantes:

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (III.18)$$

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + 2C_{13}) \quad (III.19)$$

$$B_R = \frac{1}{(2S_{11} + S_{33}) + 2(2S_{12} + 2S_{13})} \quad (III.20)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (III.21)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - 2C_{13} - C_{12}) + \frac{1}{5}(2C_{55} + C_{66}), \quad C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad (III.22)$$

$$G_R = \frac{15}{4(2S_{12} + S_{33}) - 4(S_{12} + 2S_{13}) + 3(2S_{55} + S_{66})} \quad (III.23)$$

Avec G : le module de cisaillement qui mesure la résistance au mouvement du glissement des plans à l'intérieur du solide avec les plans parallèles à ces derniers.

Le module de Young (E) et le coefficient de Poisson (ν) sont liés aux paramètres B et G , et ils peuvent être calculés à partir des relations suivantes:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (III.24)$$

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

ν : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué.

E : le module de Young qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur.

B est le module de compressibilité qui mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique, B' sa dérivée par rapport à la pression.

Les valeurs calculées pour les constantes élastiques et les différents modules (G , E et A , ν) pour les composés EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 sont résumés dans le tableau III.2.

Composés	EuPt ₄ In ₄	GdPt ₄ In ₄	TbPt ₄ In ₄	DyPt ₄ In ₄	HoPt ₄ In ₄
C₁₁(GPa)	209.806	210.009	208.231	209.774	205.681
C₁₂(GPa)	100.115	98.456	98.994	96.905	101.352
C₃₃(GPa)	232.374	232.159	238.974	247.512	256.573
C₁₃(GPa)	90.701	83.565	77.688	82.384	88.600
C₅₅(GPa)	44.734	46.735	45.477	46.797	46.119
C₆₆(GPa)	54.845	55.776	54.618	56.434	52.164
G(GPa)	52.218	54.149	53.621	55.000	52.824
E(GPa)	138.752	142.835	141.328	144.879	140.237
ν	0.328	0.318	0.317	0.317	0.327
B/G	2.58	2.42	2.41	2.40	2.56

Tableau III.2: les constantes élastiques C_{ij} (GPa), le module de Young E (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le coefficient de poisson ν , rapport B / G pour les matériaux $REPt_4In_4$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$)

D'après les résultats du tableau .III.2, les constantes de compression C_{11} et C_{33} sont plus grandes que celles des constantes de cisaillement C_{55} et C_{66} , soulignant que ces composés ont une résistance à la déformation de cisaillement pure inférieure à la résistance à la compression unidirectionnelle.

D'autre part, la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{55}$) [20] explique la ductilité et la fragilité d'un matériau. Sa valeur positive caractérise un matériau comme ductile et la valeur négative comme fragile. La valeur calculée s'est révélée positive pour les cinq composés et présente donc un caractère ductile.

Le rapport de Pugh [21] représenté par le rapport B / G fournit également des informations sur le comportement ductile ou fragile des solides. Selon cette formule, si B / G est $< 1,75$, le matériau est considéré comme étant de nature fragile, sinon il sera

ductile. Notre rapport de Pugh est d'environ 2,58, 2,42, 2,41, 2,40 et 2,56 pour EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 , respectivement. De toute évidence, les cinq composés intermétalliques sont $> 1,75$, ce qui démontre que les matériaux sont de nature ductile.

Aussi, on observe que les composés GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 et DyPt_4In_4 ont un rapport B / G relativement faible, ce qui reflète une valeur élevée du module de cisaillement (G) de 54,149, 53,621 et 55 000, respectivement. En outre, EuPt_4In_4 et HoPt_4In_4 sont plus ductiles que GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 et DyPt_4In_4 .

Pettifor [20] a conclu que la pression de Cauchy $C_{12} - C_{55}$ peut décrire le caractère angulaire de la liaison atomique dans les métaux et les composés, qui à son tour est lié à la nature fragile / ductile des matériaux. Si le matériau a une liaison directionnelle en conjonction avec un caractère angulaire, il donne la valeur négative de la pression de Cauchy. Une valeur plus élevée de la pression négative correspond à un caractère directionnel ajouté tandis que la valeur positive typique de la pression de Cauchy indique le caractère de liaison métallique du matériau. Dans la présente étude, les résultats calculés de la pression de Cauchy pour les composés REPt_4In_4 sont positifs, reflétant la nature ductile, en plus d'exposer leur caractère de liaison métallique.

Frantsevich et al [22] ont élaboré une règle à la base du coefficient de Poisson (ν) pour faire une distinction entre les matériaux ductiles et fragiles. En ce qui concerne son critère, la valeur critique de ν est de 0,26. Pour les matériaux fragiles, la valeur de ν doit être $< 0,26$. Les valeurs du coefficient de Poisson dans nos calculs, comme indiqué dans le tableau III.2, sont de 0,328, 0,318, 0,317, 0,317 et 0,327 pour EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 , respectivement, confirmant leur nature ductile.

Le coefficient de Poisson fournit non seulement des informations sur la nature ductile ou fragile du matériau, mais donne également des connaissances sur la nature des liaisons dans le matériau. La plage de la valeur du coefficient de Poisson varie de 0,0 à 0,5. Si cette valeur est de 0,25, on dit que les composés sont liés ioniquement,

tandis que pour les matériaux liés par covalence, la valeur du coefficient de Poisson est petite et égale à 0,1 [23]. De plus, la liaison métallique domine lorsque le coefficient de Poisson est de $\sim 0,33$ [24]. Les valeurs de ν dans les matériaux actuellement étudiés sont plus ou moins de 0,33, ce qui suggère que les composés intermétalliques REPt₄In₄ ont une liaison principalement métallique.

Cependant, le module d'Young (E) traite de la rigidité physique des équipements solides. Le tableau III.2 montre que GdPt₄In₄, TbPt₄In₄ et DyPt₄In₄ ont des valeurs E plus élevées et sont donc plus rigides que les autres composés.

III.6. Propriétés thermodynamiques :

L'étude des propriétés thermiques des matériaux est d'une grande importance car elle nous permet d'accéder aux comportements spécifiques de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à de sévères contraintes telles que les hautes pressions et les hautes températures. Le calcul de ces propriétés permettra la résolution de certains problèmes en géophysique, astrophysique, accélérateur de particules.etc.

De plus, la connaissance des propriétés thermiques fournit des informations utiles sur sa nature de liaison, sa stabilité de phase, son point de fusion et sa résistance mécanique. Pour effectuer des calculs concernant les propriétés thermiques, le modèle Debye quasi-harmonique implémenté dans le code GIBBS [25] est utilisé

Le modèle quasi harmonique de debye sert à calculer les propriétés thermiques. L'approximation isotropique permet la détermination de la température de debye comme suit :

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{K_B} (6\pi^2 V^{1/2} r)^{1/3} \sqrt{\frac{B_S}{M}} \mathcal{F}(\sigma) \quad (III.26)$$

Où r : est le nombre d'atomes par formule unité

M : représente la masse molaire,

V : désigne le volume,

K_B : la constante de Boltzmann

$F(\sigma)$: une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson du solide isotrope [26].

De même, B_S est décrit pour le module de compressibilité adiabatique, approximé de la compressibilité statique, et peut être calculé par la formule [27]:

$$B_S \approx B_{\text{static}} = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.27})$$

Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de REPt_4In_4 (RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) à température constante, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye. Dans un premier temps, un jeu de calculs de l'énergie totale en fonction du volume ($E-V$) a été performé, dans l'approximation statique. Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à $T = 0$ K, et de dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la température à partir des relations thermodynamiques standards.

Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 600 K, module de compressibilité B , coefficient de dilatation thermique α , capacité calorifique à volume constant C_v , capacité calorifique à pression constante C_p et la température de Debye Θ_D des composés.

Dans le tableau III.3, nous avons résumé les résultats de certaines propriétés thermiques fondamentales obtenues à la température 600 K. Nous observons que les résultats des propriétés thermodynamiques pour tous les composés étudiés sont presque identiques. Cela implique que différents éléments RE ne modifient pas de manière significative les comportements thermodynamiques des composés.

	EuPt₄In₄	GdPt₄In₄	TbPt₄In₄	DyPt₄In₄	HoPt₄In₄
α (10^{-5} K^{-1})	3.41	3.73	2.62	2.96	2.85
C_p (J/mol K)	218.7	219.78	216.78	217.54	217.31
C_v (J/mol K)	213.85	214.14	213.94	213.86	213.92
B (GPa)	127.23	123.87	126.91	128.38	127.92
B_s (GPa)	130.12	127.13	128.60	130.59	129.94
Θ_D (K)	297.26	292.99	295.83	297.05	296.21

Tableau III.3: Les propriétés thermiques sélectionnées à 300 K: coefficient de dilatation thermique (α , dans 10^{-5} K^{-1}); contribution vibrationnelle aux capacités calorifiques (C_v et C_p en J/mol K); module de compressibilité isothermes et adiabatiques (B et B_s , en GPa); Température de Debye (Θ_D en K).

Dans la figure III.7, nous représentons les résultats de la capacité calorifique en fonction de la température. Lorsque la température augmente, les valeurs de la capacité calorifique augmentent rapidement aux faibles températures, puis augmentent lentement aux températures élevées. À haute température, la capacité calorifique C_v suivent de près la limite classique de Dulong – Petit. De plus, nous mentionnons que les courbes pour différents composés sont quasi-identiques; ce qui est dû à la masse atomique presque identique des composés étudiés.

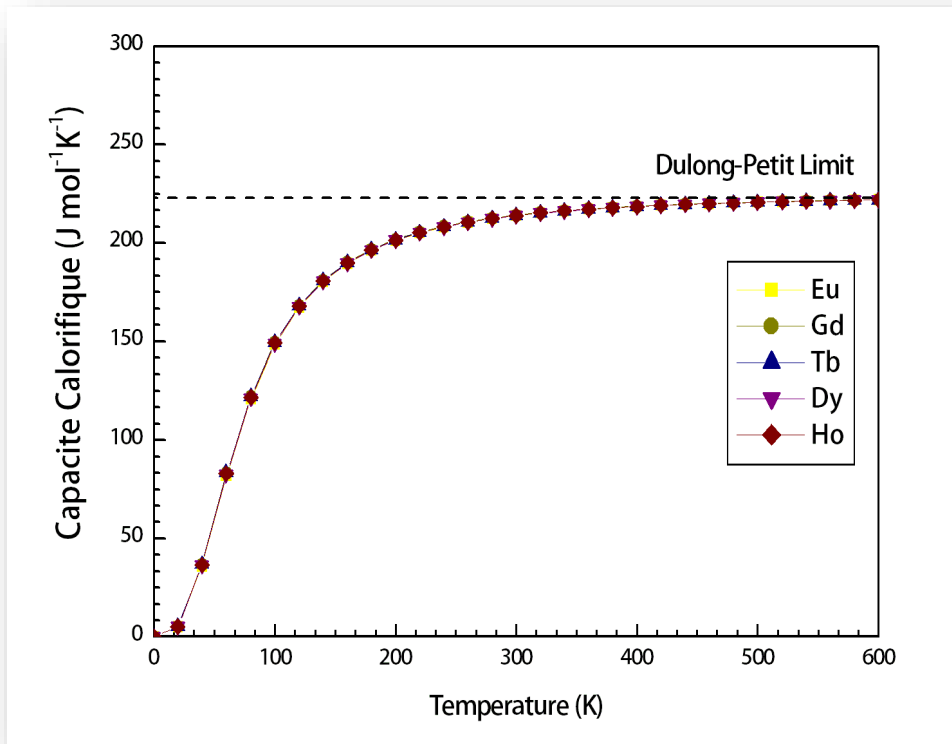


Figure III.7 : La capacit é calorifique en fonction de la temp érature pour EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 .

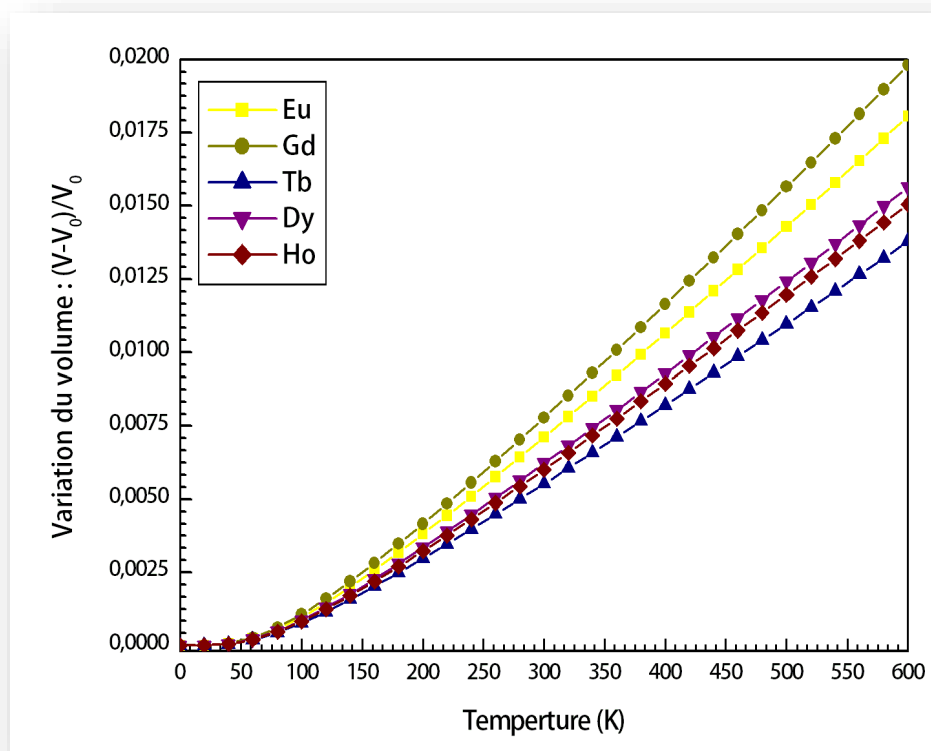


Figure III.8 : Variation du coefficients de dilatation thermique en fonction de la temp érature pour EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 .

La figure III.8 montre une expansion relative par rapport à la température. De ce graphique, nous voyons qu'à très basse température, la dilatation thermique relative est presque négligeable. Cependant, la pente augmente fortement de 100 à 200 K, puis, au-dessus de 200 K, les courbes deviennent presque linéaires et montrent que les cellules unitaires des composés correspondants se dilatent considérablement. Pour avoir une idée de l'évolution de la dureté de notre échantillon avec la température, nous présentons la variation du module de compressibilité avec la température sur la figure III.9. On peut voir qu'entre 0 et 100 K, la variation des valeurs du module de compressibilité avec la température est négligeable. Cependant, le module de compressibilité diminue considérablement quand la température s'élève. Parmi les cinq composés à l'étude, GdPt_4In_4 est le plus compressible, tandis que TbPt_4In_4 est le moins. Enfin, les valeurs de bulk modulus à 600 K atteignent 120,34, 115,86, 122,83, 123,11 et 123,07 GPa pour EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 respectivement.

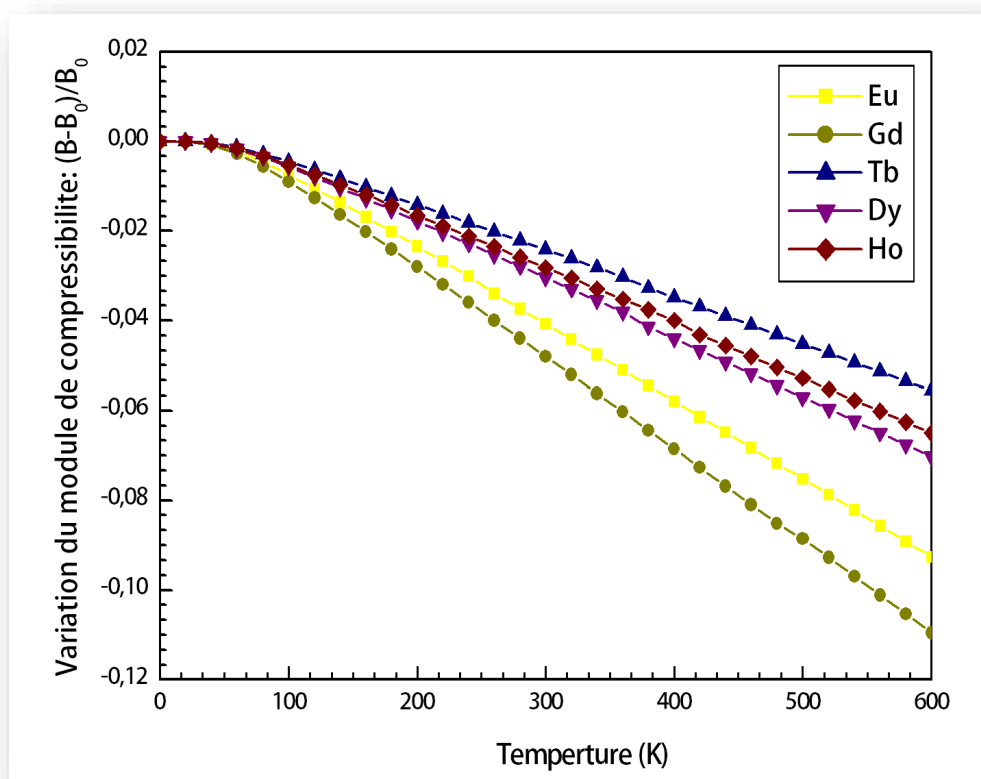


Figure III.9 : La Variation du module de compressibilité avec la température pour EuPt_4In_4 , GdPt_4In_4 , TbPt_4In_4 , DyPt_4In_4 et HoPt_4In_4 .

Référence :

- [1]: P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka et J Luitz, in WIEN2k: An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz ('Technische Universität Wien', Austria) (2001).
- [2]: O K Andersen, *J. Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [3]: K Schwarz et P Blaha, *J. Lecture notes chemistry* **67**, 139 (1996).
- [4]: S H Wei, H Krakauer et M Weinert, *J. Phys. Rev. B* **32**, 7792 (1985).
- [5]: P Hohenberg, W Kohn, *J. Phys. Rev B* **136**, 864(1964).
- [6]: J Perdew, A Ruzsinszky, G Csonka, O Vydrov, G Scuseria, L Constantin et al *J. Phys. Rev. Lett* **100**, 136406 (2008).
- [7]: W Kohn, *J. Phys. Rev A* **34**, 737(1986).
- [8]: M Jamal Hex-elastic http://www.wien2k.at/reg_user/unsupported/(2012).
- [9]: M Mehl, *J. Phys. Rev B* **47**, 2493 (1993).
- [10]: S A Dar, V Srivastava , U K Sakalle, *J. Mater. Res. Express* **4**, 106104 (2017).
- [11]: A Otero-de-la-Roza, D Abbasi-Perez, V Luana, *J. Comput. Phys. Commun* **182**, 2232 (2011).
- [12]: S A Dar, V Srivastava , U K Sakalle, *J. Electron. Mater* **46**, 6870 (2017).
- [13]: A Tursina, S Nesterenko , Y Seropegin et D Kaczorowski , **J. Intermetallics** **32**, 194 (2013).
- [14]: F D Murnaghan, *J. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 5390(1944).
- [15]: M Jamal, N K Sarvestani, A Yazdani et A H. Reshak, *J. RSC Advances* **4**, 57903 (2014).
- [16]: M Born, *J. Proc. Cambridge Philos. Soc* **36**, 160 (1940).
- [17]: M Born et K Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [18]: M Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Taubner) (1928).
- [19]: A Reuss et Z Angew, *J. Math. Mech* **9**, 58 (1929).
- [20]: D G Pettifor, *J. Mater. Sci. Technol* **8**, 345 (1992).
- [21]: S F Pugh, *J. Philos. Mag* **45**, 823 (1954).

- [22]: I N Frantsevich, F F Voronov et S A Bokuta, Elastic constants and elastic modules of metals and insulators p 60 (1983).
- [23]: F D Murnaghan, *J. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [24]: T Benmessabih, B Amrani, F El Haj Hassan ,F Hamdache et M Zoeter, *J. Physica B* **392**, 309 (2007).
- [25]: M Blanco , E Francisco et V Luana, *J. Comput. Phys. Commun* **158**, 57 (2004).
- [26]: F D Murnaghan, *J. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
- [27]: E Francisco , M Blanco and G Sanjurjo, *J. Phys. Rev. B* **63**, 094107 (2001).

CONCLUSION GÉNÉRALE

En résumé, nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des nouveaux composés intermétalliques $REPt_4In_4$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$) à l'aide de l'approche DFT. Ces composés cristallisent dans la structure hexagonale.

Nous avons tout d'abord calculé les propriétés structurales des composés $EuPt_4In_4$, $GdPt_4In_4$, $TbPt_4In_4$, $DyPt_4In_4$ et $HoPt_4In_4$. Nous avons pu déterminer les paramètres du réseau, le module de compression B et sa première dérivée B' en utilisant l'approximation de la densité local (GGA-PBEsol).

Les résultats obtenus dans notre calcul sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

L'étude des propriétés électroniques : les structures de bandes, les densités d'état et les densités de charge nous ont permis de faire les conclusions suivantes :

L'analyse du DOS total et partiel et les structures de bandes pour les états électroniques au niveau de Fermi des composés intermétalliques $REPt_4In_4$ ont démontré la nature de la liaison chimique, qui était principalement métallique dans ces systèmes.

D'autre part, les distributions de charges électroniques de $REPt_4In_4$ ont approuvé la liaison métallique entre les atomes de ces composés avec une certaine contribution des liaisons covalentes et ioniques. Les résultats calculés pour les constantes élastiques ont montré que ces composés étaient mécaniquement stables.

Les ratios de Pugh et de Poisson ont tous deux prédit la nature ductile des composés $REPt_4In_4$. Comme nous l'avons mentionné précédemment, actuellement il n'existe aucun travail théorique ou expérimental dans la littérature concernant les propriétés élastiques des composés $REPt_4In_4$ pour comparaison. Par conséquent, nos résultats doivent être traités comme des prédictions.

Dans l'étude des propriétés thermodynamiques, la capacité calorifique augmente rapidement dans les valeurs de température inférieures de 0 à 200 K, et > 200 K une augmentation lente du C_V peut être observée, qui se révèle en

outre devenir constante à la température de 600K et atteint le célèbre Dulong – Petit limite. En ce qui concerne la variation du coefficient de dilatation thermique avec la température, on voit qu'à basse température, la dilatation thermique est presque négligeable. Cependant, la pente augmente fortement de 100 à 200 K, et après 200 K, les courbes deviennent presque linéaires. Inversement, le module de compressibilité diminue avec la croissance de la température. Nous prévoyons que nos prédictions sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques concernant les nouveaux composés intermétalliques REPt₄In₄ serviront de référence pour d'autres recherches théoriques et expérimentales.

Abstract

In this study, the full potential linearized augmented plane wave method with the GGA approximation was employed to study the structural, elastic, electronic and thermal properties of the novel intermetallic $REPt_4In_4$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$) compounds. Our findings demonstrate that the equilibrium lattice parameters are in good agreement with the available experimental measurements. The elastic constants (C_{ij}) were also calculated to understand the mechanical properties and structural stability of the compounds. Furthermore, the density of states and the charge density distributions of the compounds were calculated to understand the nature of the bonding in the material. Our analysis of the calculated values of the Poisson's ratio and the B/G ratio shows their ductile structure. Additionally, the temperature-dependent thermodynamic parameters are computed by the quasi-harmonic Debye model in the range of 0–600 K, where the primitive cell volume and thermal expansion coefficients have been obtained successfully. Consequently, this study on the structural, elastic, bonding and thermal properties of $REPt_4In_4$ intermetallic compounds demonstrate that these compounds can be used as potential candidates in the domain of energy storage and electronic devices.

Keywords: Rare-earth intermetallics; crystal structure; elastic and mechanical properties; DFT; thermal properties.

Résumé

Dans cette étude, On a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec l'approximation du gradient généralisée GGA pour étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des nouveaux composés intermétalliques $REPt_4In_4$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$). Nos résultats démontrent que les paramètres de réseau d'équilibre sont en bon accord avec les mesures expérimentales disponibles. Les constantes élastiques (C_{ij}) ont également été calculées pour comprendre les propriétés mécaniques et la stabilité structurales des composés. De plus, la densité des états et les distributions de densité de charge des composés ont été calculées pour comprendre la nature de la liaison dans les matériaux. Notre analyse des valeurs calculées du coefficient de Poisson et du rapport B / G montre leur structure ductile. Les paramètres thermodynamiques dépendant de la température sont calculés par le modèle quasi-harmonique Debye dans la plage de 0 à 600 K, où le volume de la cellule primitive et les coefficients de dilatation thermique ont été obtenus avec succès. Par conséquent, cette étude sur les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés intermétalliques $REPt_4In_4$ démontre que ces composés peuvent être utilisés comme candidats potentiels dans le domaine du stockage d'énergie et des dispositifs électroniques.

Mots Clés : intermétalliques de terres rares ; La structure cristalline ; propriétés élastiques et mécaniques; DFT; propriétés thermiques.

ملخص

في هذه الدراسة تم استخدام طريقة FP-LAPW المبنية على نظرية الكثافة DFT باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA لدراسة الخصائص البنيوية الإلكترونية ' المرونية و الحرارية لسلسلة من المركبات البين معدنية الجديدة $REPt_4In_4$ ($RE = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$). توضح النتائج التي توصلنا إليها أن معاملات شبكة التوازن تتوافق جيداً مع القياسات التجريبية المتاحة. تم حساب الثوابت المرنة (C_{ij}) أيضاً لفهم الخصائص الميكانيكية والاستقرار الهيكلي للمركبات. علاوة على ذلك، تم حساب كثافة الحالات وتوزيعات كثافة الشحنة للمركبات لفهم طبيعة الترابط في المادة. يُظهر تحليلنا للقيم المحسوبة لنسبة Poisson's و B/G هيكلها المرن. بالإضافة إلى ذلك، يتم حساب المعلمات الديناميكية الحرارية المعتمدة على درجة الحرارة بواسطة نموذج Debye شبه التوافقي في نطاق 0-600 كلفن. حيث تم الحصول على حجم الخلية البدائية ومعاملات التمدد الحراري بنجاح. وبالتالي، توضح هذه الدراسة حول الخصائص الهيكلية والمرنة والربط والحرارية للمركبات بين المعادن $REPt_4In_4$ انه يمكن استخدام هذه المركبات في مجال تخزين الطاقة والأجهزة الإلكترونية.

الكلمات المفتاحية: الخصائص الحرارية; خصائص مرنة وميكانيكية; المعادن الأرضية النادرة؛ الهيكل بلورية.