

PHYSIQUE

HAMADA Samira

*L'étude des propriétés structurale, électronique ,élastique et et
thermodynamique du antiperovskite Ti_3AlC
« PHYSIQUE »*

dédicace

A tous ceux qui me sont chers,.....

Remerciements

Je remercie chaleureusement l'ensemble des responsables et enseignants qui nous ont aidé durant le cycle de notre formation. J'exprime toute ma profonde gratitude à M^{elle}. F. SAADAoui qui m'a guidé avec beaucoup de compétence et de gentillesse. J'adresse mes Remerciements à messieurs membres de jury : M.M. ELKEURTI, M.M. ZEMOULI, M.M. CHEHROURI, qui ont bien voulu examiner ce travail et faire partie de jury .

Saida
juin , 2014

Samira HAMADA

résumé

Les propriétés structurales, électronique, élastique et thermodynamique du matériaux $AlTi_3$ ont été calculés avec la méthode FP-LAPW avec l'utilisation de corrélation des changes GGAPBEsol, GGA, LDA Les propriétés élastiques les constantes élastique C_{11} , C_{12} et C_{44} et A, G, B et ν Le model quasi-harmonique de Debye, en utilisant un ensemble d'énergie totale en fonction de volume obtenus avec la méthode FP-LAPW qui est appliquée pour étudier les effets thermique et vibratoires. effets de la température et pression sur les paramètres structuraux, dilatations thermique, des capacité de chaleur et les températures de Debye sont déterminées à partir des fonctions de Gibbs de non-équilibre.

abstract

The electronic, structural, elastic, properties of the AlCTi₃ have been calculated using the full potential linearized Augmented plane wave (FP-LAPW) method within the local, the electronic exchange correlation energy is described by generalized gradient approximation GGA, GGAPBESol and LDA elastic properties (elastic values C_{11} , C_{12} et C_{44} et A, G, B et ν) The quasi-harmonic Debye model, using a set of total energy versus volume calculations vibrational effects. Temperature and pressure effects on the structural parameters thermal expansions, heat capacities and Debye temperatures are determined from the non-equilibrium Gibbs functions.

Table des figures

1.1	Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dan la DFT	18
2.1	Partition de l'espace selon la méthode APW	23
2.2	Organisation des programmes dans Wien2k	27
3.1	Variation de l'énergie totale en fonction de K point	31
3.2	Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{mt} \times K_{max}$	31
3.3	structure de $AlCTi_3$	32
3.4	La variation d'énergie en fonction de volume GGA PBEsol	33
3.5	La variation d'énergie en fonction de volume GGA	34
3.6	La variation d'énergie en fonction de volume LDA	34
3.7	La Structure de bande $AlCTi_3$	36
3.8	La densite d'états total et partiel de $AlCTi_3$	37
3.9	La densité de charge $AlCTi_3$	38
3.10	Variation de paramètre a en fonction de température (K) avec 0,15,25 Gpa	42
3.11	Variation de $B(GPa)$ en fonction température (K) avec 0,15,25 Gpa	42
3.12	Variation de capacité calorifique en fonction de températeur (K) avec 0,15,25 Gpa	43
3.13	Variation de coefficient de dilatation thermique ($10^{-5}K^{-1}$) en fonction température (K) avec 0,15,25 Gpa	43
3.14	Variation de temperature de debye(K) en fonction température (K) avec 0,15,25 Gpa	44

Liste des tableaux

3.1	les Positions de Wyckoff des structures $AlCTi_3$	32
3.2	Propriété structurales de Ti_3AlC , avec GGA PBEsol et GGA et LDA	35
3.3	Propriété élastiques de Ti_3AlC	39
3.4	les propriétés thermiques à 300 K $P = 0$: coefficient de dilatation thermique ($\alpha, 10^{-5} K^{-1}$) (la capacité la chaleur), (C_v et C_p en $J/molK$), γ , module de compressibilité isotherme et adiabatique (B et B_S , en GPa) et la température de Debye (Θ_D) pour $AlCTi_3$	44
3.5	La variation Grüneisen paramètre γ en fonction de la température et la pression	45

Table des matières

dédicace	i
Remerciements	ii
résumé	iii
abstract	iv
Introduction	7
CHAPITRE 1 – La théorie de la fonctionnelle de la densité	11
1.1 L'équation de Schrödinger	12
1.1.1 L'approximations de Born -Oppenheimer et adiabatique :	12
1.1.2 l'approximation de Hartree :	13
1.1.3 l'approximation de Hartree-Fock :	15
1.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :	15
1.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation	16
1.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	16
1.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :	17
1.4 Références	19
CHAPITRE 2 – La méthode des ondes planes augmentées linéarisées Fp-LAPW	21
2.1 La méthode de LAPW	22
2.2 La méthode APW :	22
2.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées Fp-LAPW :	24
2.4 La base LAPW avec les orbitales locales(LAPW+lo)	25
2.4.1 La méthode LAPW+lo	25
2.4.2 La méthode APW+lo :	25
2.5 Wien2k :	26
2.6 Références	28
CHAPITRE 3 – Résultats et discussions	29
3.1 Introduction	30
3.2 Détail de calcul	30

3.2.1	Texte de convergence	30
3.3	la structure de $AlCTi_3$	32
3.4	Propriétés structurales	33
3.5	Propriétés électroniques	35
3.5.1	Structure de bande	35
3.5.2	La densité d'état	36
3.5.3	La densité de charge	37
3.6	Propriétés élastiques	38
3.7	Propriétés Thermodynamiques	40
3.8	Référence	46
	conclusion	49

INTRODUCTION

Les Carbures ternaires ou nitrures avec une structure antiperovskite possèdent une large gamme de propriétés physiques intéressantes en fonction de leur composition chimique. Par exemple $GaCMn_3$ présente une grande magnéto-résistance négative à 0.3T proche à la limite de phase entre la antiferromagnétique et ferromagnétique, alors que $CuNMn_3$ montre le coefficient presque zéro de la température de résistance. $MgCNi_3$ montre supra-conductivité mais $SbNMg_3$ est un isolant. Travaux considérables ont été consacrés à ces carbures et nitrures ternaires dans le but de clarifier le mécanisme de ces comportements physiques et la recherche de nouveaux composés avec propriétés uniques. D'autre part, les propriétés mécaniques et thermiques jouent un rôle critique dans l'application du matériau. Mais les autres auteurs ils sont limités son travail sur les propriétés mécaniques et thermiques de ces carbures et nitrures ternaires. Ti_3AlC appartient à la grande famille de composés antiperovskite. Il a été signalé que Ti_3AlC était de loin supérieur pour le verre polissant aux abrasifs forts communs tels que le carbure de silicium, l'alumine, borides, et carbonitrides des éléments de transition[1]. Wilhelmson et al[2]. Mesuré la dureté et le module de couches minces Ti_3AlC déposées par la pulvérisation de magnétron de DC ; Il a été démontré que la dureté et un module de Young Ti_3AlC étaient dans la même gamme de deux autres carbures dans le système ternaire Ti-Al-C, Ti_3AlC_2 , et Ti_2AlC . Hosoda et al[3]. Son étudiés les propriétés de la composition à base mécaniques Ti_3AlC , avec Ti_2AlC comme une seconde phase, par des essais de compressibilité dans la température ambiante de la température ambiante à $1000^\circ C$. Les résultats ont été stoppés pour la haute limite d'élasticité à température élevée. A $800^\circ C$ la limite d'élasticité était 1084MPa. Ces rapports primaires ont montré que Ti_3AlC promettait comme abrasifs ou matériau de structure à haute température.

Dans le présent travail, Ti_3AlC a été choisi comme représentant de composés antiperovskite pour les raisons suivantes :

1– Des travaux antérieurs ont été principalement axés sur les antiperovskite contenant Ni, Ru, Rh et, et Mg, alors que de nombreuses propriétés de Ti contenant antiperovskite restent jusque-là inconnues[4-5].

2– Les rapports préliminaires d'Aforementioned prouvent que Ti_3AlC montre un potentiel élevé pour des applications telles que des abrasifs et des matériaux structuraux

[3-6]à hautes températures. Néanmoins, la recherche détaillée pour ce composé en raison de sa possibilité de combiner des propriétés physiques intéressantes et d'excellentes propriétés mécaniques. Ce travail est organisé comme suit :

Le premier chapitre consiste la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la méthode utilise FP-LAPW on va voir dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre, l'étude des propriétés structurales, électronique, élastique et thermodynamique du matériau $AlCTi_3$, en fin la conclusion générale

Références

- [1] :J. C. Schuster, H. Nowotny, and C. Vaccaro, “The Ternary Systems Cr–Al–C, V–Al–C, and Ti–Al–C and Behavior of H-Phases (M₂AlC),” *J. Solid State Chem.*, **32**, 213–9 (1980).
- [2] :Wilhelmsson, J. P. Palmquist, E. Lewin, J. Emmerlich, P. Eklund, P. O. A. Persson, H. Hogberg, S. Li, R. Ahujia, O. Eriksson, L. Hultman, and U. Jansson, “Deposition and Characterization of Ternary Thin Films within the Ti–Al–C System by DC Magnetron Sputtering,” *J. Cryst. Growth*, **291**, 290–300 (2006).
- [3] :H. Hosoda, T. Inamura, and K. Wakashima, “Mechanical Properties of E21 *Ti₃AlC*-Base Alloy,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **980**, (2007), 0980-II07–08.
- [4] :A. L. Ivanovskii, “Ternary Carbides and Nitrides Based on Transition Metals and Subgroup IIIB and IVB Elements : Electronic Structure and Chemical Bonding,” *Russ. Chem. Rev.*, **65** [6] 499–518 (1996).
- [5] :A. Bouhemadou, R. Khenat, M. Chegaar, and S. Maabed, “First-Principles Calculations of Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of the Antiperovskite *AsNMg₃*,” *Phys. Lett. A*, **371**, 337–43 (2007).
- [6] :J. C. Schuster, H. Nowotny, and C. Vaccaro, “The Ternary Systems Cr–Al–C, V–Al–C, and Ti–Al–C and Behavior of H-Phases (M₂AlC),” *J. Solid State Chem.*, **32**, 213–9 (1980).

**LA THÉORIE DE LA
FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ**

1.1 L'équation de Schrödinger

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débuté nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte (l'équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximation de manière à ce qu'elle puisse être résolue. On peut exprimer l'operateur hamiltonien plus précisément selon l'équation :

$$H = T_n + T_e + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (1.1)$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{énergie cinétique des noyaux de masses } M_n$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{énergie cinétique des électrons de masse } m_e$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

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

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau - noyau}$$

Soit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (1.2)$$

Le traitement de ce problème consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (1.3)$$

étant donné que la résolution de cette équation est très complexe on à donc recours à des approximations.

1.1.1 L'approximations de Born -Oppenheimer et adiabatique :

L'approximations de Born -Oppenheimer [1], offrant la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d un système réel dans les calculs ab-initio, appuie sur l importante différence de masse entre les deux familles de particules, le rapport de la masse de l électron sur la masse de cœur de l ion est inferieure à Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système.

La fonction d ondes total du système peut s'écrire :

$$\psi_R(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R}) \psi_R(\vec{r}) \quad (1.4)$$

Dans cette approximation, la résolution de l'équation de Schrödinger revient à calculer les énergies électroniques pour les positions nucléaires fixes : les noyaux sont privés de leur statut dynamique et sont réduits à une charge positive qui est devenue externe au nuage électronique. Le problème à (N+M) corps a été simplifié dans la mesure où les seules particules à considérer sont désormais les M électrons chargés négativement et se déplaçant dans le potentiel maintenant externe des noyaux. Dans le cadre de cette approximation, on peut alors considérer que les électrons peuvent être traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à les termes couplés ($i \neq j$) non-adiabatique (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur les fonctions d'onde électronique $\psi_R(\vec{r})$. Les conséquences de cette double simplification peuvent être mesurées en évaluant l'évolution des termes contenus dans l'hamiltonien total du système.

$$H = T_e + V_{e-n} + V_{e-e} (+V_{n-n} = V_{ext} = cte) \quad (1.5)$$

Soit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \left(+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} = cte \right) \quad (1.6)$$

Le terme d'énergies cinétiques nucléaires ; indépendant des électrons s'annule $T_n = 0$ la corrélation dans l'énergie potentielle attractive électron-noyau est éliminée et le terme l'énergie potentielle de répulsion électron-noyau devient une constante. Les parties non constantes de l'hamiltonien issues de cette double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique sont ainsi l'énergie cinétique du gaz d'électrons, l'énergie potentielle due aux interactions électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel désormais externe des noyaux. Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique m_e/M_n , et sont par conséquent inférieure à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

1.1.2 l'approximation de Hartree :

Partant du constat -presque trivial- qu'un atome avec un cortège électronique pouvant atteindre une centaine d'électrons est un système complexe à étudier, et sachant que l'on ne sait exactement traiter que le cas d'un atome avec un seul électron (l'atome d'hydrogène), il devient presque intuitif de chercher une méthode permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono électronique : H_1^1 . Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer

découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_Z) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_Z(r_Z) \quad (1.7)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) = E_i \psi_i(r) \quad (1.8)$$

Les vecteurs r et R expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement. Dans l'équation (1.8) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(r)$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (1.8) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel 1. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r-R|} \quad (1.9)$$

Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge négative $\rho(r')$. En outre, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprime par :

$$V_H(r) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (1.10)$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (1.11)$$

Il est important de signaler que le terme (1.9) est à un seul centre, en r , alors que (1.10) est à deux centres, en r et r' . Nous en verrons la conséquence dans les approches suivantes. Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (1.8) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_i \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (1.12)$$

La relation densité-potential est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\rho(r)/\epsilon_0 \quad (1.13)$$

Où $V_H(r)$ est le potentiel de Hartree en r et $\rho(r)$ est la densité électronique. ϵ_0 est le constant diélectrique du vide. Ceci sous-tend bien le cycle auto-cohérent, puisque la fonction d'onde et la densité électronique (et donc le potentiel) sont inter-dépendantes. Un grand mérite de cette approche est donc d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique.

1.1.3 l'approximation de Hartree-Fock :

La théorie HF utilise le principe variationnel et se base sur le fait que l'énergie calculée pour un état électronique donné d'un système décrit par une fonction d'onde de type variationnelle est toujours supérieure à l'énergie que l'on obtiendrait pour ce même état en utilisant une fonction d'onde exacte.

équations de Hartree-Fock :

La fonction d'onde $\psi = |r_1, r_2, \dots, r_n\rangle$ construite sous la forme d'un déterminant de Slater est utilisée pour résoudre l'équation (1.2, 1.3) et calculer l'énergie électronique correspondante :

$$E = \sum_i \langle r_i(1) | H^c(1) | r_i(1) \rangle + \sum_i \sum_{j < i} \left[\langle r_i(1) r_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| r_j(1) r_i(2) \rangle \right] \quad (1.14)$$

Si on fait l'hypothèse que ces orbitales correspondent à un minimum de l'énergie, on doit vérifier qu'une petite modification apportée à une orbitale quelconque, qui n'en modifie ni la norme ni l'orthogonalité aux autres orbitales, n'entraîne pas de variation de l'énergie. Cette condition impose aux orbitales d'être fonctions Propres d'un opérateur F appelé opérateur de Fock. Les équations de Hartree-Fock [2] correspondantes déterminent ces orbitales :

$$F(1) \psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \quad (1.15)$$

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i J_i(1) - K_i(1) \quad (1.16)$$

$$J_i(1) = \int_{(2)} \psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \quad (1.17)$$

$$K_i(1) \psi_i(1) = \psi_i(1) \int_{(2)} \psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (1.18)$$

Les opérateurs J et K portent le nom d'opérateur colombien et d'opérateur d'échange.
 ε_i : L'énergie de l'orbitale i correspondante.

1.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Dans 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 qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental.

- Premier théorème de hohenberg et kohn :

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondent. L'énergie

totale d un système a 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 [3]. ce théorème est a la base de la théorie de la fonctionnelle de densité et explique l'appellation donnée a 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 a l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électroniques de l'état fondamental.

- Deuxième théorème de hohenberg et kohn :

Le deuxième théorème de hohenberg et kohn [3] est un principe vibrationnel analogue a celui propose initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une de la fonction d'onde $\left(\frac{\delta E[\psi]}{\delta \psi} = 0\right)$ mais applique cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique $\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \Big|_{\rho_0(\vec{r})} = 0$

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

Ce deuxième théorème [3] peut être énoncé de la façon suivante : Pour un potentiel 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 a la densité exacte de l'état fondamental

1.3 Fonctionnelle d'échange et corrélation

1.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (local Density Approximation) [6], il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1- Les effets d'échange-corrélation sont dominés pas la densité située ou point \vec{r} .
- 2- La densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis -à-vis \vec{r} .

Ainsi, hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ que la contribution de à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.

La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite selon l'expression $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r}) d\vec{r}$

Dans la quelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

A partir de $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentielle d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'un façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (1.19)$$

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée par la formule de Dirac :

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.20)$$

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r}) \quad (1.21)$$

Dans laquelle : $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA : Local Spin Density Approximation)

$$E_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x \int [\rho_{\downarrow}^{4/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{4/3}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.22)$$

$$\epsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{1/3} C_x [\rho_{\downarrow}^{1/3}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{1/3}(\vec{r})] \quad (1.23)$$

L'approximation LSDA peut également être formulée à partir de la densité totale et de la polarisation de spin :

$$\epsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}] \quad (1.24)$$

Dans laquelle $\zeta = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}$ représente la polarisation de spin (différence normalisée entre ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow}).

1.3.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans le formalisme de la GGA, la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion de gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.25)$$

$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$; L'énergie d'échange - corrélation par électron dans le système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

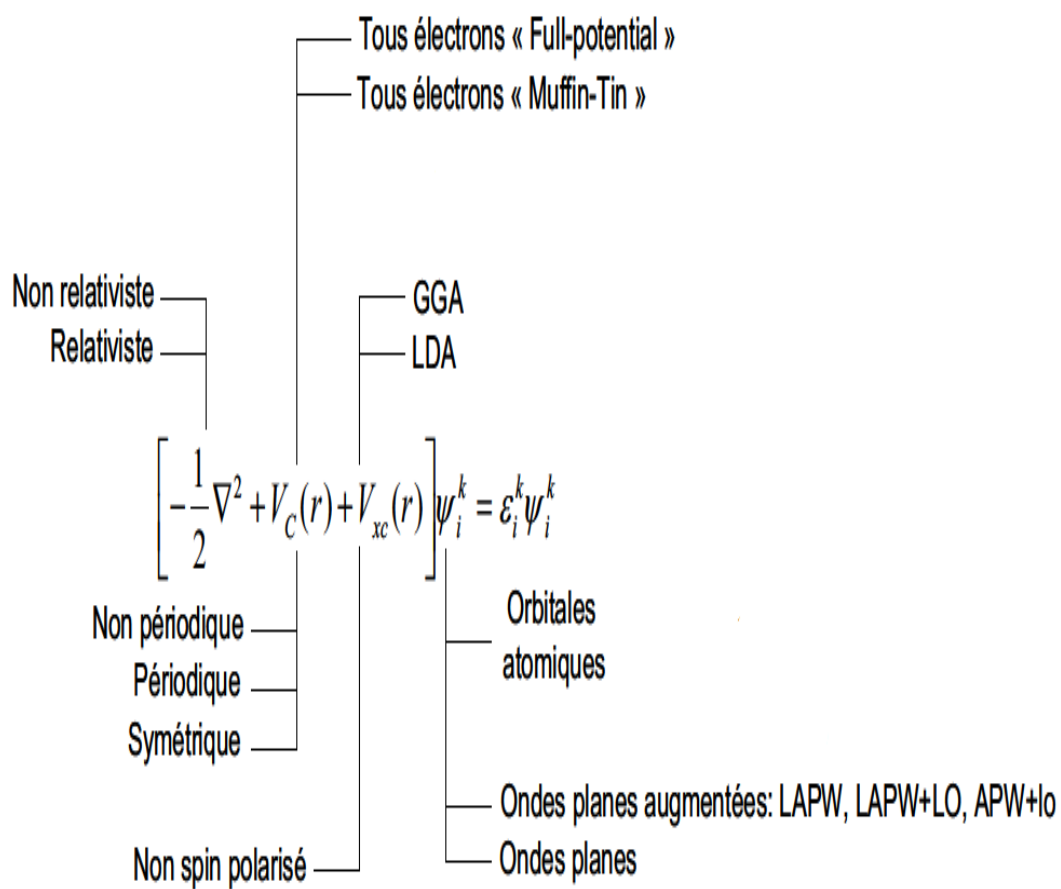


FIG. 1.1 – Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT

1.4 Références

- [1] :M.Born, J.R.Oppenheimer, Ann. Phys.**87**, 457(1927).
- [2] : DR. Hartree,Proc Cambridge Phil Soc, **24** 1928 89 ; V. Fock, Z Physik. 1930,61,126.
- [3] : P.Hohenberg, W.Kohn, phys.Rev. B136,**864**(1964).
- [4] : T. Ziegler, Chem. Rev., 1991, **91**, 651.
- [5] : A.D. Becke, J. Chem. Phys.,1988, **88**, 1053.
- [6] :L.J.Sham,W.Kohn, Phys.Rev.,**145**,561(1966).

LA MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES LINÉARISÉES FP-LAPW

la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

2.1 La méthode de LAPW

La méthode de LAPW linearized augmented plan wave développée par Andersen[1] Constitue l'une des bases les plus précisée pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées élaborée par Slater[2]-[3]. Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentielle.

2.2 La méthode APW :

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que :

1 – à proximité des noyaux, le potentiel et les fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une système sphérique ;

2 – entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisse.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions :

1 – des sphères appelées " Muffin-Tin" englobant les atomes.

2 – une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (figure2.1) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

a – des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques " Muffin-Tin" région1.

b – Des ondes planes pour la région interstitielle région2.

Soit :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} \quad (\vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} \quad (\vec{r} \in I) \end{cases} \quad (2.1)$$

OU $\Omega, u_l^{\alpha}(r, E), Y_{lm}(), A_{lm}^{\alpha}, et R_{\alpha}$ représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques et le rayon de la sphère " Muffin-Tin". La base APW est une base dépendant de \vec{k} , comme l'est la base d'ondes planes.

La fonction $u_l^{\alpha}(r, E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partir radiale dans le cas d'un atome libre qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E_l \right\} r u_l^{\alpha}(r, E) = 0 \quad (2.2)$$

$V^{\alpha}(r)$: la composante sphérique du potentiel a l'intérieure de la sphère Muffin-Tin et E_l : L'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur[1].

Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer a partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) ru_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 ru_2}{dr^2} \quad (2.3)$$

u_1 et u_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

1—Les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

2—Les fonctions radiales sont solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lors que E_1 est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de fonction $\phi_{\vec{k}}(\vec{r}; E)$ une condition de doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm}^α en fonction des $C_{\vec{K}}$ à partir du développement en harmoniques sphériques des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{K}} J_l(|\vec{k} + \vec{k}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{k}) \quad (2.4)$$

A_{lm}^α : sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{K}}$ et les paramètres E_l qui constituent les coefficients vibrationnels dans cette méthode. Les fonctions individuelles, étiquetées par \vec{k} , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères "Muffin-Tin" et correspondant de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concernant le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.5)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \dot{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes.

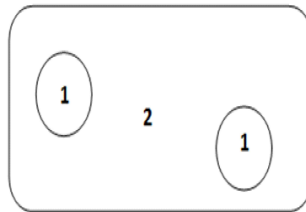


FIG. 2.1 – Partition de l'espace selon la méthode APW

Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & r \in R_{\alpha} (\vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & r \in R_{\alpha} (\vec{r} \in I) \end{cases} \quad (2.6)$$

B_{lm}^{α} : sont les coefficients correspondant à la fonction $\dot{u}_l(r)$ et sont de même que les coefficients A_{lm}^{α} .

Pour un calcul de surface, utilisant une géométrie de "slab" (filme mince) unique trois régions sont nécessaires : des sphères autour des atomes une région interstitielle entre ces sphères, et des régions de vide des deux cotes du "slab". Les fonctions d'onde dans ces régions sont :

1 – des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques.

2 – Des ondes planes pour la région interstitielle.

3 – Les fonctions qui dépendent de la distance normale vis-à-vis de la surface (direction z), modulées avec ondes planes parallèles à la surface. Aux limites, les fonctions de base s'adaptent aux modifications de telle façon que les valeurs et dérivées normales à travers tous les limites soient continues. Les fonctions radiales et les fonctions dépendant de z sont recalculées dans chaque cycle de l'itération SCF. En d'autres termes, les fonctions de base s'adaptent au changement pendant la procédure SCF.

La précision d'une base d'onde planes est déterminé par K_{\max} . il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$ dans lequel R_{α}^{\min} représente le plus petit rayon de MT.

2.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées Fp-LAPW :

Le code qui a été utilisé pour obtenir les résultats présentées dans cette thèse est le code Wien2k [4]. Si l'organisation de ce code et son principe de fonctionnement, il est préférable d'introduire dorénavant la méthode (c'est à dire la base de fonctions mono-électroniques utilisées pour résoudre les équations de Kohn et Sham) sur laquelle ce code repose. Wien2k est un code Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) qui permet d'étudier un cristal infini et périodique. La méthode FP-LAPW consiste à partitionner l'espace en deux parties : S_{α} une région à l'intérieur de sphères atomiques (V qui entourent les noyaux (d'indice α)) et ne se chevauchent pas. I S_{α} a région hors des sphères, appelée région interstitielle (I). Si l'on considère que dans une région éloignée des noyaux (dans la région (I)), les électrons sont plus ou moins libres, et qu'à proximité du noyau (dans la région (S)), ils se comportent plus ou moins comme s'ils étaient dans un atome isolé, il est possible de décrire les fonctions d'onde électroniques différemment à l'intérieur et à l'extérieur des sphères. L'application des différentes méthodes

et approximations décrites jusqu'à présent va en effet reposer sur un développement de ces fonctions d'onde sur une base de fonctions, les (L) APW. Le choix de cette base comme crucial pour la précision des résultats et le temps de calcul requis. Méthodes de calcul de la structure électronique Contrairement aux codes utilisant des pseudo-potentiels et une base entièrement d'ondes planes, l'utilisation de la méthode (L)APW revient à utiliser une expression des fonctions de base différente dans les deux régions (S_α) et (I) définies précédemment. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'harmonique sphérique dans (S_α) et sur une base d'ondes planes dans (I). Cette base peut de plus être augmentée grâce à l'ajout de nouvelles fonctions lo (local orbital) entièrement contenues dans les sphères atomiques et qui permettent de mieux décrire les états de semi-cœur. Le code Wien2k propose un choix entre les bases APW (+lo) et LAPW (LO). Ces bases sont décrites par l'équations

2.4 La base LAPW avec les orbitales locales(LAPW+lo)

2.4.1 La méthode LAPW+lo

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [5] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha (\vec{r} \in I) \\ \left(A_{lm}^{\alpha', LO} u_1^{\alpha'}(r, E_I) + B_{lm}^{\alpha', LO} \dot{u}_1^{\alpha'}(r, E_I) + C_{lm}^{\alpha', LO} u_1^{\alpha'}(r, E_{LO}) \right) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha (\vec{r} \in I) \end{cases} \quad (2.7)$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

2.4.2 La méthode APW+lo :

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

1 – Des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées E_I^α ,

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha (\vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_1^\alpha(r, E_I) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha (\vec{r} \in I) \end{cases} \quad (2.8)$$

2 – des orbitales locales :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} 0 & r \in II \\ \left(A_{lm}^{\alpha', lo} u_1^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha', lo} \dot{u}_1^{\alpha'}(r, E_l) \right) Y_{lm}(\vec{r}) & r \in I \end{cases} \quad (2.9)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées "LO" comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais "lo" de manière à les différencier. Les orbitales locales "lo" sont relativement similaires aux orbitales "LO" mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de \vec{k} et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales "lo" sont nulles en limite sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales "lo" sont tous deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues. Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un. Ce qui correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

2.5 Wien2k :

Dans cette section on va présenter l'architecture et les différents programmes qui s'exécutent lors d'un calcul auto-cohérent effectué avec le code FP-LAPW Wien2k.

En partant d'une densité initiale définie 'à partir d'une somme de densités atomiques, Wien2k va donc exécuter une série de programmes pour converger de façon auto-cohérente. Tout d'abord les différents potentiels vont être générés 'à partir de la densité électronique (programme lapw0), les fonctions d'onde sont ensuite développées sur la base d'ondes planes augmentées et les valeurs propres sont trouvées par diagonalisation (lapw1).

Enfin, le code détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi (lapw2), ainsi que la densité de charge des états de cœur (lcore).

La succession de ces programmes constitue une itération. Chaque itération se termine par le programme mixer qui va réunir les densités de charge pour les électrons de cœur, de semi-cœur et de valence pour chaque type de spin (dans le cas d'un calcul polarisé en spin, lapw1, lapw2 et lcore sont exécutés indépendamment pour chaque type de spin). La figure (2.2) résume le fonctionnement et la structure de Wien2k. Plusieurs paramètres vont donc être déterminants pour la précision du calcul.

Tout d'abord il convient de déterminer une énergie pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence.

Les Méthodes de calcul de la structure électronique Ry séparent ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de \vec{K} . Les vecteurs \vec{K} qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon K_{\max} . Le paramètre permet donc de définir la taille de la base. Enfin, il est nécessaire d'échantillonner la première zone de Brillouin avec un nombre de vecteurs de Bloch assez important. Du calcul auto-cohérent, il est possible grâce à Wien2k d'avoir accès à diverses propriétés

physiques (forces de Pulay, moments magnétiques, énergie totale. . .) ainsi que de tracer différents spectres, les densités d'états (Density of States, DOS), la structure de bandes,

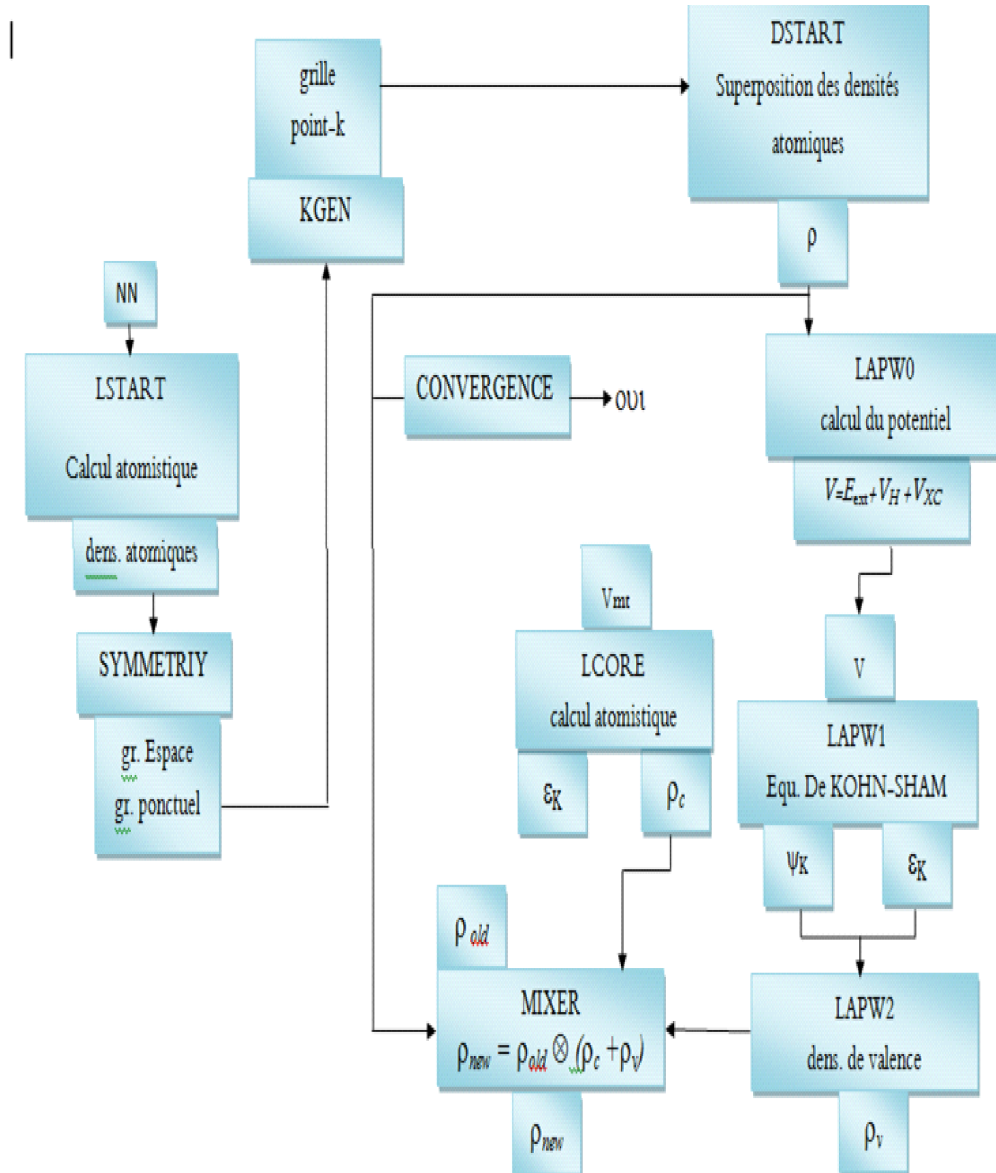


FIG. 2.2 – Organisation des programmes dans Wien2k

2.6 Références

- [1] :O.K.Andersen ,Phys.Rev.,B12,3060(1975).
- [2] :J.C.Slater, QuantumTheory of Molecules and solids,Vol.2,Chp.8(1965).
- [3] : J.C.Slater,Adv,QuantumChem. ,1,35(1964).
- [4] :P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [5] : D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction

dans cette mémoire nous avons réalisées le calcul de premier principe [1] avec la méthode des ondes planes augmentées linéairement qui basé sur le code Wien2K [2] avec l'approximation gradient généralisé GGA[3], LDA[4], GGAPBEsol [5] pour étudier les propriétés structurale, élastique, électronique et thermodynamique pour le matériaux des antiperovskite $AlCTi_3$.

3.2 Détail de calcul

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurale, électronique, élastique et thermodynamique avec la méthode Fp-LAPW basé sur la théorie de la fonction de la densité (DFT) implémenté dans le code Wien2K avec le potentiel de change et de corrélation traité avec l'approximation GGAPBEsol [5]. La première étape de nous calcul :

3.2.1 Texte de convergence

Avant commencer de calculer, les propriétés structurales, électronique, élastiques et thermodynamique, nous allons, tout d'abord, faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab initio dans un formalisme DFT. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- La taille de la base d'ondes planes par le choix du cutoff $E_{R_{mt}} \times K_{max}$ (énergie de coupure) qui permet une approximation correcte des fonctions propres.
- La qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de points k).

les figures (3.1) et (3.2) nous montrent la variation de l'énergie totale de $AlCTi_3$ et en fonction de point K E. Il apparaît clairement que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie totale du système à environ 2000. Au-delà de cette valeur, l'énergie totale devient constante. La deuxième étape de nous calcul le choix de $R_{mt} \times K_{max}$. Dans ce cas ou fixe K point à 2000 et on varie $R_{mt} \times K_{max}$ de 5 jusqu'à 9 est on trace la variation de l'énergie en fonction de $R_{mt} \times K_{max}$ la figures (3.2) montre que l'énergie devient constante à 8. Avec un critère de convergence 10^{-5} Ry. Le rayon muffin-tin choisis sont 2.5, 1.96 et 1.76 pour Al, C, Ti respectivement le nombre de point K utilisé de Monkhorst and pack [6] correspondant à $12 \times 12 \times 12K$ pour ce matériaux $AlCTi_3$.

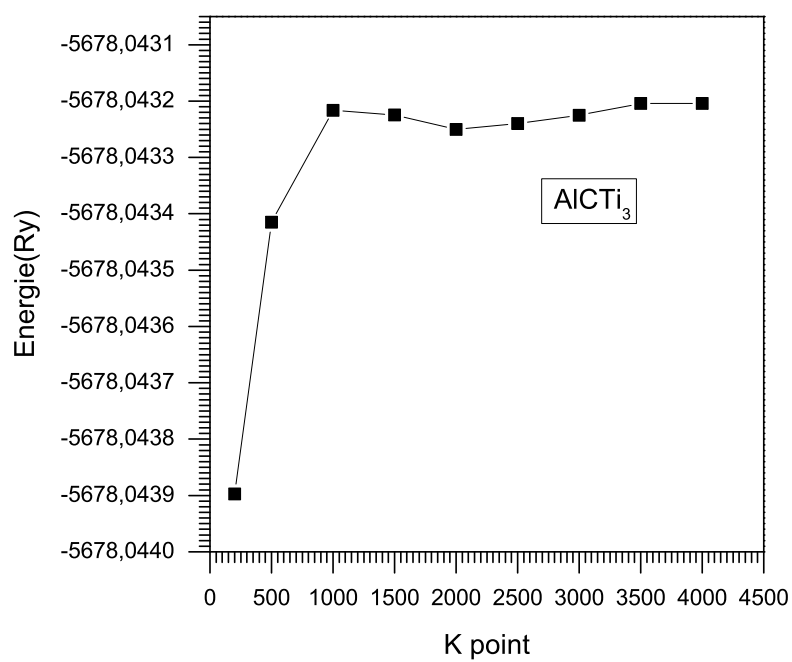


FIG. 3.1 – Variation de l'énergie totale en fonction de K point

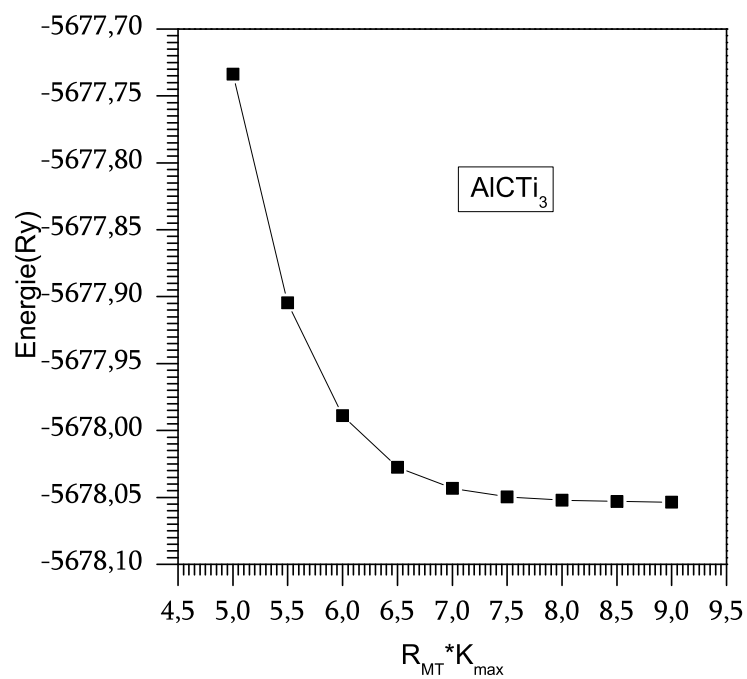


FIG. 3.2 – Variation de l'énergie totale en fonction de $R_{mt} \times K_{max}$

3.3 la structure de $AlCTi_3$

Pour le composé antiperovskite $AlCTi_3$ se cristallisé dans la structure cubique dans cette structure le space groupe (221) les atomes Al et Si sont occupés les positions des sommets, C occupé le centre du cubique et Ti occupés les face centre du cubique. les positions de wyckoff d' $AlCTi_3$ atome sont respectivement

TAB. 3.1 – les Positions de Wyckoff des structures $AlCTi_3$

<i>atome</i>	wyckoff <i>site</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>Al</i>	1 <i>a</i>	0	0	0
<i>C</i>	1 <i>b</i>	1/2	1/2	1/2
<i>Ti</i>	3 <i>c</i>	1/2	1/2	0

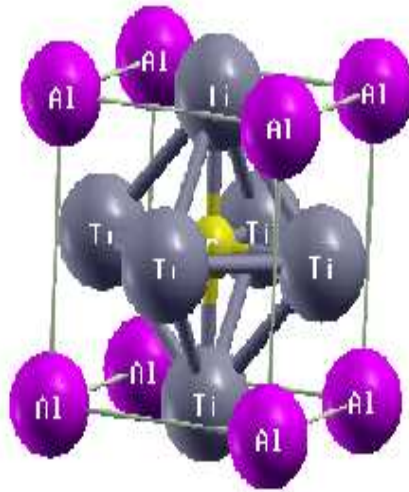


FIG. 3.3 – structure de $AlCTi_3$

3.4 Propriétés structurales

Les propriétés de l'état fondamental de $AlCTi_3$ sont obtenues en employant un calcul totalement relativiste basé sur la FP-LAPW :GGA, GGAPBEsol et LDA. l'approximation du potentiel total "tout électron", est actuellement une des meilleures approches pour traiter un système fortement corrélé. Nous utilisons le code WIEN2k [2].

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume de réseau. Les résultats obtenus sont ensuite ajustés à une équation d'état. Dans le présent travail nous avons utilisé l'équation de Birch Murnaghan [7] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right] + C^{dte} \quad (3.1)$$

La dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (3.2)$$

Les figures suivantes(3.4)(3.5)(3.6) représentent la variation de l'énergie en fonction du volume avec GGAPBEsol, GGA et LDA.

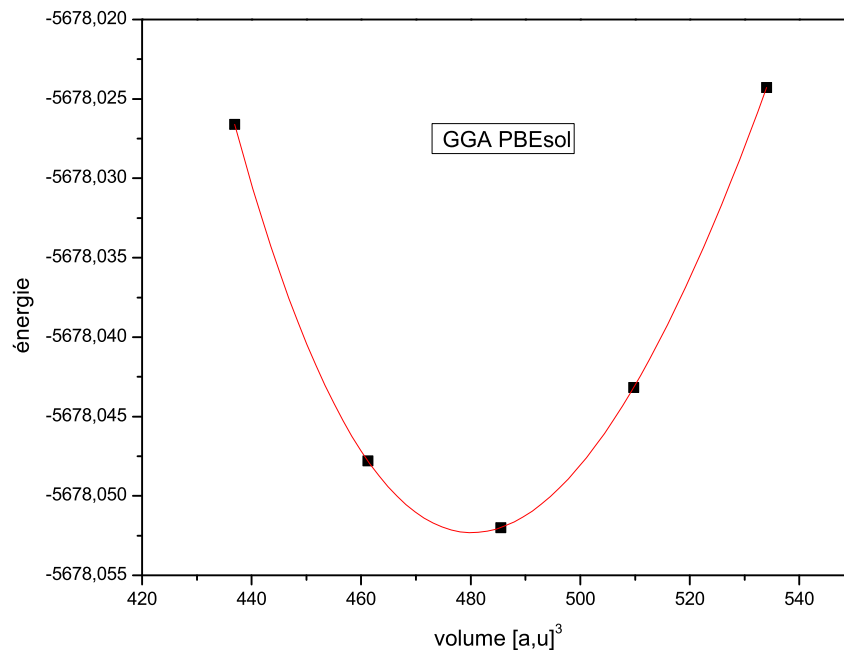


FIG. 3.4 – La variation d'énergie en fonction de volume GGA PBEsol

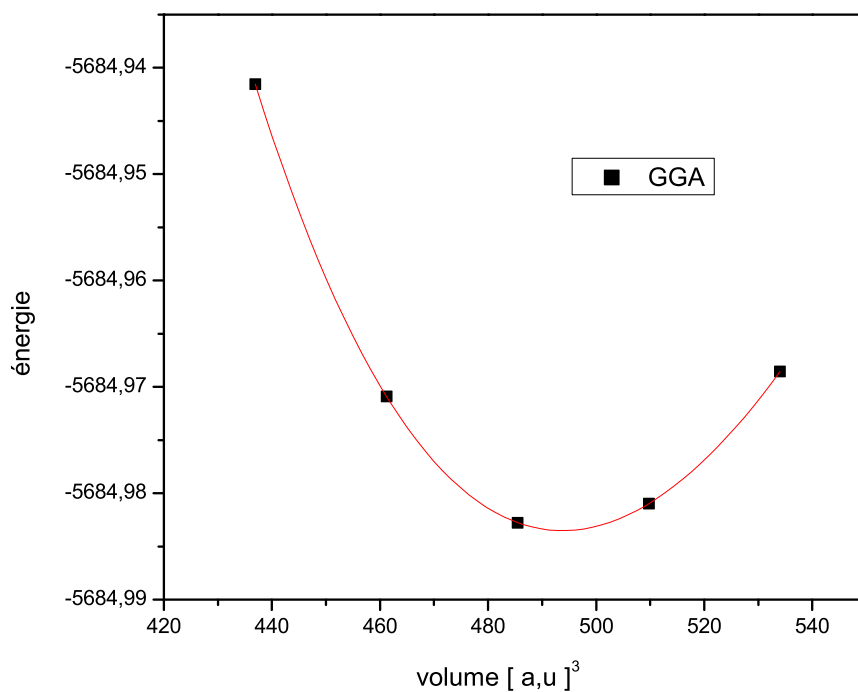


FIG. 3.5 – La variation d'énergie en fonction de volume GGA

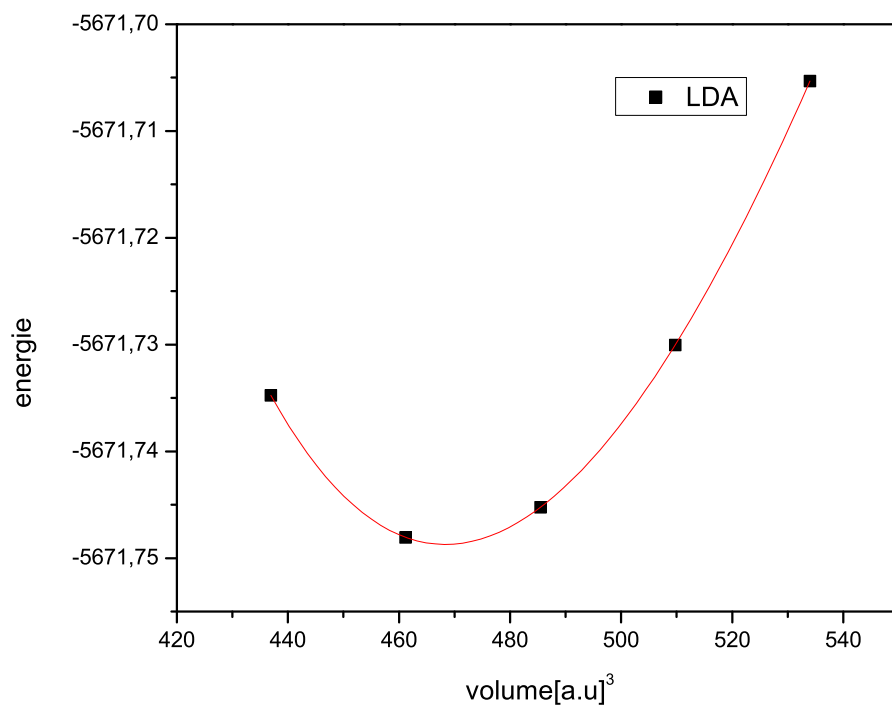


FIG. 3.6 – La variation d'énergie en fonction de volume LDA

Nous reportons au tableau (3.2) les différentes valeurs du paramètre de réseau, le module de compressibilité ainsi que de sa dérivée par rapport à la pression pour le système étudiés avec GGA PBEsol, GGA et LDA, d'autre cote une comparaison est faite entre les résultats expérimentaux et d'autre calcul théorique..

TAB. 3.2 – Propriété structurales de Ti_3AlC , avec GGA PBEsol et GGA et LDA

matériau	GGA PBEsol	GGA	LDA	Expérience	théorie
Ti_3AlC	$a = 4.1439$ $B = 163,8572$ $B' = 4,2197$	$a = 4.1828$ $B = 152.9656$ $B' = 3.9657$	$a = 4,1039$ $B = 172,8933$ $B' = 4,2192$	$a = 4.156[8]$	$a = 4,159[9]$ $B = 155[9]$ $B' = 3,9[9]$

Les résultats obtenues sont montres dans le table(3.2) Indiquer que les valeurs du paramètre de réseau obtenues avec le GGA et GGA PBEsol sont plus grandes que des valeurs de LDA pour le matériau $AlCTi_3$ par 1.92%,0.97% respectivement.

si on fait la comparaison avec les résultats expérimentales On voit que le GGA est surestime les constantes de réseau par 0.64% par rapport à la valeur expérimentale . Tandis que LDA sous-estime les valeurs de réseau par 1.25% par rapport à la valeur expérimentale , par contre la valeur obtenus par GGA PBEsol est bon accord au valeur expérimentale, on c'est bien que la GGA surestime le paramètre a et sous-estime le module compressibilité par contre LDA sous-estime le paramètre a surestime le module de compressibilité (voir tableau 3.2) .

3.5 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques 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 la structure de bande et la densité d'états et la densité de charge .

3.5.1 Structure de bande

La structure de bandes d' $AlCTi_3$,Est tracée dans l'intervalle d'énergie [-12,12] Cette dernière est établie suivant les directions principales de la zone de Brillouin du système Cubique $[X,R,M,\Gamma,R]$ Dans ce calcul nous avons utilisé 4000 points K dans la zone de Brillouin. On peut regroupées Les bandes en quatre régions distinctes par rapport de niveau de Fermi. La première situe en bas de la bande de valence, dans la fenêtre énergétique de -12 à -7 eV, est construite par les états C-2s, dans le segment [-7, -1] est regroupées par $Al - 3s, Al - 3p, C - 2p$ et $Ti - 3d$ avec une dominance des états $Ti - 3d$. La seconde, s'étendant de -1 jusqu' au dessus de E_f regroupe les états $C - 2p$ et $Ti - 3d$. Le 3ème région allant de 0 à 12 eV représente le bas des états de la bande de conduction. Est regrouper par les états $Al - 3s, Al - 3p$ et $C - 2p, Ti - 3d$. Par conséquent l'excitante des

bandes croise au niveau de fermi résulte des états $Ti-3d$ ceci montre que cette matériaux à une caractère métallique.

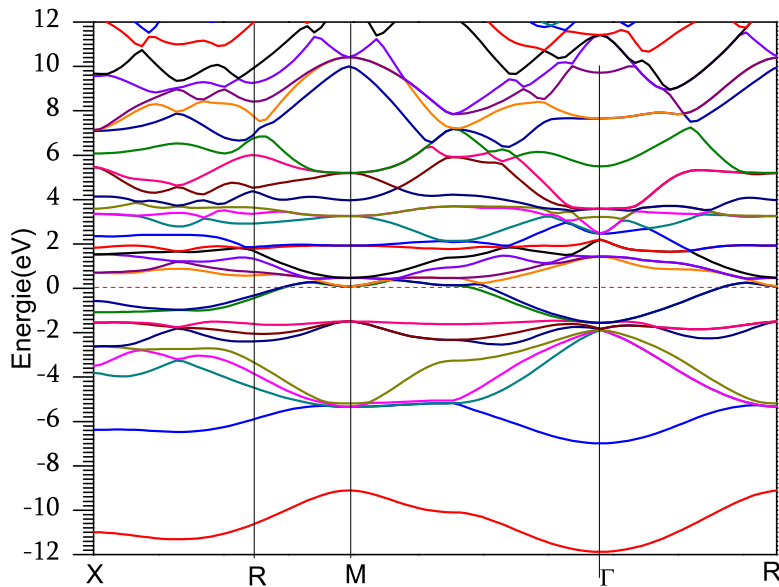


FIG. 3.7 – La Structure de bande $AlCTi_3$

3.5.2 La densité d'état

la figure (3.8) montre La densité d'état totale et partielle pour le matériau $AlCTi_3$, nous pouvons voir que la courbe est déviée en quatre régions :

- 1– Un région qui s'étend de -12 a -7 ev est due principalement des états $C-2S$.
- 2– Le bas de la bande de valence situé entre -7et -1 ev due partiellement des états $Ti-3d$ avec une faible hybridation des états $C-2p$.

Ce pendant cette région est sépare par la précédant avec un gap de large 3ev. D'autre part la région qui allons de -1 au niveau fermi due principalement des états $Ti-3d$ avec un pic de tensite 10ev situe au -1.2 . D'autre cote, la continue des état $Ti-3d$ entre de haut de la bande de valence et le bas de bande conduction. Ceci indique que $AlCTi_3$ à un caractère métallique. Ainsi que la quatreime région (la bande de conduction) dominée par les états $Ti-3d$ avec une présence non négligeable d'état de l'atome Al et C

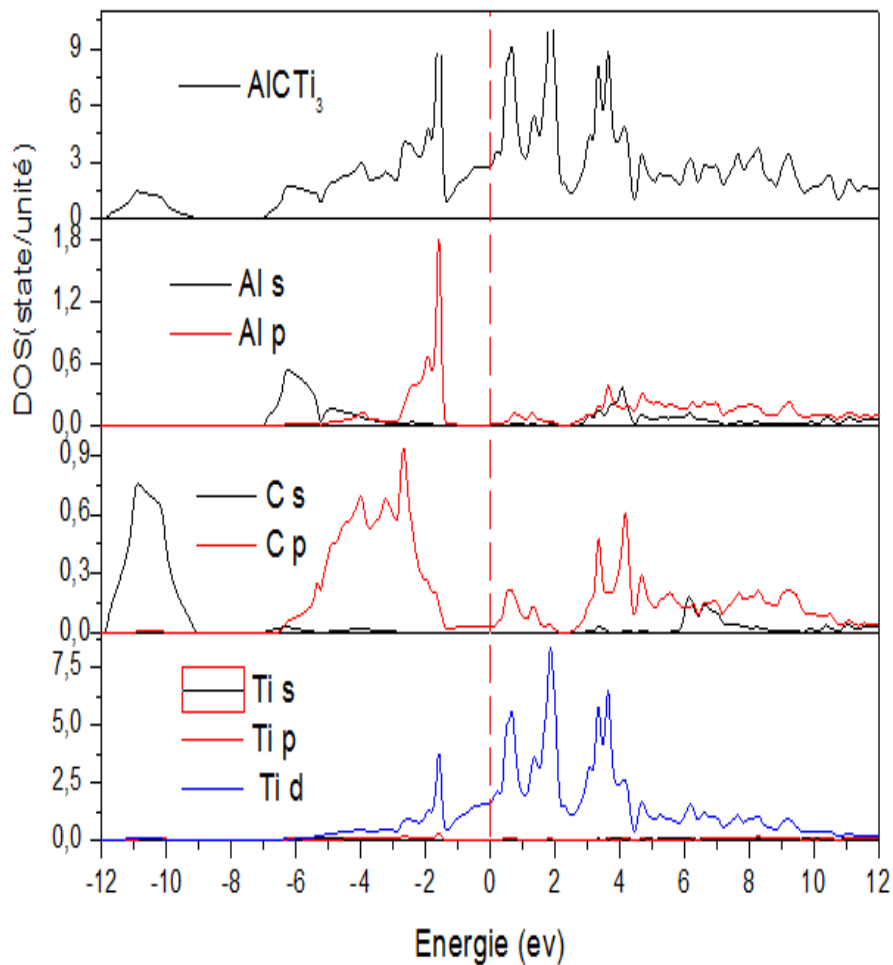
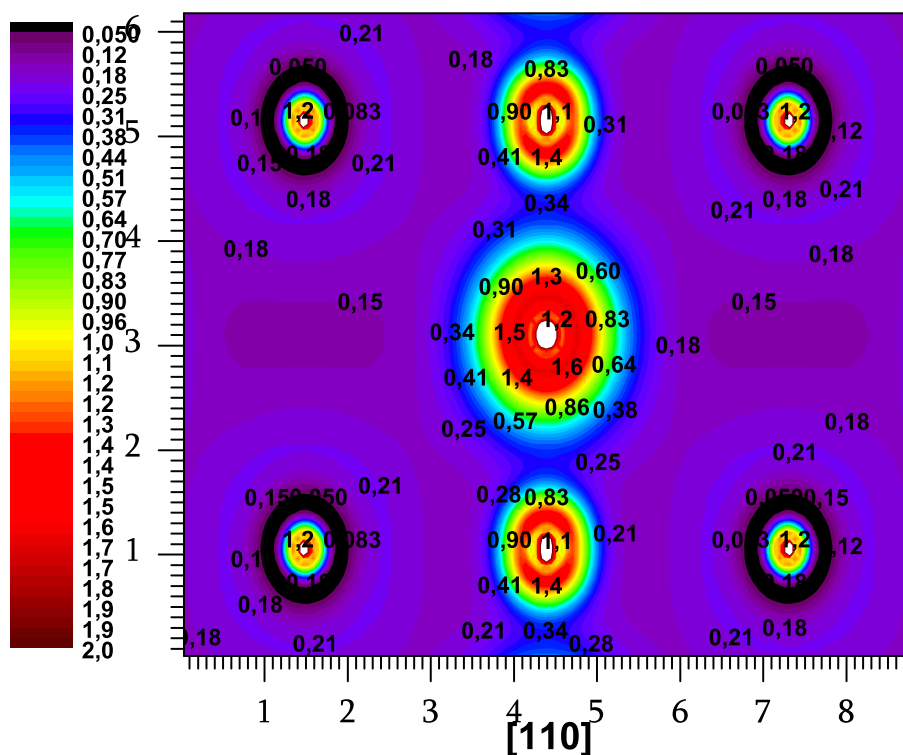


FIG. 3.8 – La densité d'états total et partiel de $AlCTi_3$

3.5.3 La densité de charge

nous avons étudiés le comportement de la densité de charge dans la figure (3.9). suivant le plan(110)nous pouvons voir une déférente des valeurs de charge dans les régions. Ce pondant l'augmentation de la charge dans la région qui situé entre les atomes C et Ti et associée plus grand des charge de l'atome C. d'autre part, l'existence des liaisons covalente entre les atomes Ti et C a cause d'accumulation de la charge entre eux .par conséquent, le caractère métallique de la liaison situé entre $Al - Al$ ainsi que , transfert de charge entre les atomes Ti et Al qui prouvent une liaison ionique.

FIG. 3.9 – La densité de charge $AlCTi_3$

3.6 Propriétés élastiques

Le comportement élastique dans les milieux continus est certainement le plus classique, le mieux connu et le plus largement utilisé dans les calculs de structure, car les propriétés mécaniques des matériaux solides ont une importance considérable en science fondamentale et en technologie. L'étude des constantes élastiques nous permet d'avoir des informations importantes sur les propriétés mécaniques et dynamiques des matériaux la stabilité des phases, la nature des forces entre les atomes des proches voisins [10.11]. La structure de $AlCTi_3$ possède une symétrie cubique, celle-ci est déterminée par trois constantes élastiques indépendantes c_{11} , c_{12} et c_{44} :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{13} & C_{12} & C_{13} & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

Pour les systèmes cubiques on peut calculer le module de compressibilité B par la formule suivante [12] :

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (3.4)$$

le rapport de poisson et le module de Young(E)sont plus intéressent dans les calcule des propriétés élastiques est sont calcules avec l'utilisation des équation suivant [12] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{3.5}$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \tag{3.6}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{3.7}$$

Avec G c'est le module de cisaillement est donnée par la formule suivante [12] :

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \tag{3.8}$$

Les résultats obtenus des propriétés élastiques avec l'approximation gradient généralisées GGAPBEsol pour $AlCTi_3$ sont incluse dans le tableau (3.3) :

TAB. 3.3 – Propriété élastiques de Ti_3AlC

Matériau	coefficient d'élasticité	Nos calcule	Théorie	Expérimentale
$AlCTi_3$	$C_{11} (GPa)$	354,359	329.72 [9]	
	$C_{12} (GPa)$	69,211	69.18 [9]	
	$C_{44} (GPa)$	94.588	91.5 [9]	
	$B (GPa)$	164.260	155[9]	
	$G (GPa)$	113.782		83[13]
	ν	0.218		0.25[13]
	E	277.3		209[13]
	A	0.663		

D'après le résultat obtenu on peut conclure : Les constantes élastique C_{11} et C_{44} est légèrement supérieur au d'autre calcule théorique par Y.Medkour et all [9] , par conséquent C_{12} est on bon accorde avec le même référence. Ce que concernons le modules de compressibilité est légèrement supérieur au calcule obtenue par Y.Medkour et all [9].pettifor[14] suggere que le caractère angulaires de la liaison atomiques dans les composés pouvant être décrit par la pression de Cauchy ($C_{11} - C_{12}$) ainsi, si la liaison est métallique alors la pression de Cauchy est positive . si la pression est négative, alors la liaison directionnelle. Le résultat obtenues pour la pression de Cauchy du nos calcul est négative alors la liaison est directionnelle Ceci est compatible au d'autre calcul théorique [9] .d'autre par frantsevich et all [15] proposent une valeur critique du coefficient de poisson 1/3. Pour les matériaux fragiles. Le rapport de poisson et moins de 1/3. Les matériaux ayant des valeurs supérieurs à 1/3 peuvent être considères comme des matériaux malléables, le rapport de poisson de $AlCTi_3$ est égale 0.218 alors cette matériaux est fragile. On peut aussi conclure que $AlCTi_3$ est vérifie les conductions des stabilités mécanique [16] :

$$c_{11} - c_{12} > 0, c_{44} > 0, c_{12} > 0, c_{11} > 0, c_{11} + 2c_{12} > 0, c_{12} < B < c_{11}$$

Tandis que, le facteur d'anisotropie élastiquement pour les matériaux isotrope $A \simeq 1$, pour nos calcule $AlCTi_3$ élastiquement anisotrope de valeur égale 0.66.

3.7 Propriétés Thermodynamiques

Pour étudier les propriétés thermo-dynamiques pour, nous sommes appliqués dans notre travail que le modèle quasi-harmonique de Debye a mis en application dans le code Gibbs [17]. Non l'énergie de Gibbs d'équilibre $G^*(V;P,T)$ peut être écrit :

$$G^*(V;P,T) = E(V) + PV + A_{vib}(T, \theta(V)) \quad (3.9)$$

avec :

$E(V)$: L'énergie totale pour la maille élémentaire.

$\theta(V)$: Température de Debye .

A_{vib} : Helmotze vibratoire de l'énergie libre peut être écrite : [18,19].

$$A_{vib}(T, \theta) = nKT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{\theta/T} \right) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right] \quad (3.10)$$

le modèle de Debye avec l'approximation isotopique sont employés pour déterminer dans la température de Debye donnée près ;[18]. V est le volume moléculaire, M la masse moléculaire du composé, n le nombre d'atomes par unité, B_s le module en bloc adiabatique, $f(\sigma)$ la fonction de graduation [20.21]. ce qui dépend σ de la ration de Poisson s du solide d'isotope, et K est la constante de Boltzmann, $f(\sigma)$ la fonction de graduation est donnée [20.21].

$$\theta = \hbar \left(6\pi^2 V^{1/2} n \right)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{K^2 M}} \quad (3.11)$$

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (3.12)$$

B_s Le module adiabatique :

$$B_s \approx B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (3.13)$$

la fonction de Gibbs Non équilibre peut être réduite au minimum en ce qui concerne le volume v :

$$\left(\frac{\partial G^*(V;P,T)}{\partial V} \right)_{P,T} = 0 \quad (3.14)$$

l'équation thermique $V(P,T)$ de (EOS) peut être obtenu par la solution de l'equ 5, le module en bloc isotherme a été donné par :

$$B_T(P,T) = V \left(\frac{\partial G^*(V;P,T)}{\partial V} \right)_{P,T} \quad (3.15)$$

La capacité de chaleur C_V et α la dilatation thermique sont exprimées comme [22].

$$C_V = 3nK \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (3.16)$$

Là où γ est le paramètre de Gruneisen défini comme :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V}$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V}$$

nous pouvons obtenir la température de Debye θ_D , qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur calorifique et la température de fusion. A base température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Une méthode standard pour calculer la température de Debye à partir des constantes élastiques par la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} Vm \quad (3.17)$$

avec :

M : masse molaire.

ρ : masse volumique

N_a : nombre d'Avogadro.

N : densité atomique.

h : constante de Planck.

k : constante de Boltzmann.

θ_D : Température de debye.

Les propriétés thermiques sont déterminées dans la température dans intervalles [0 K. 1200K] sous l'effet de pression étudié dans la gamme 0-25. Les effets de la température sur le volume et le module de compressibilité à $P = 0GPa$, $P = 15GPa$, $P = 25GPa$ sont montrés dans la figue (3.10)(3.11) :

Le paramètre α augmente à l'augmentation de la température et diminue à l'augmentation de la pression, ceci montre dans la figure (3.10) quand $P = 0GPa$, $P = 15GPa$, et $P = 25GPa$

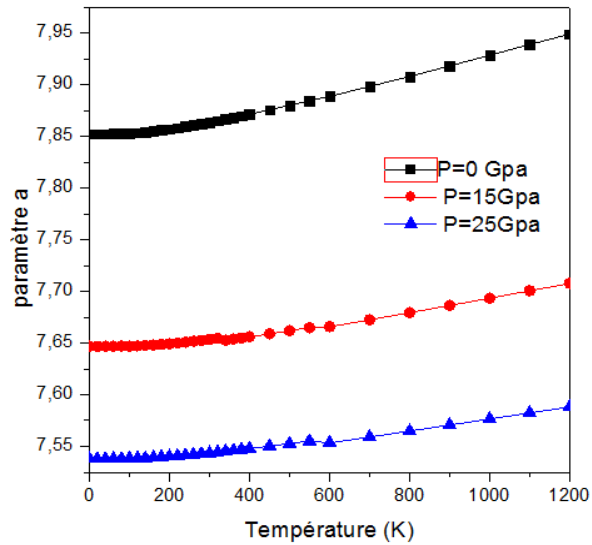


FIG. 3.10 – Variation de paramètre a en fonction de température (K) avec 0,15,25 Gpa

La variation du module de compressibilité en fonction de la température sous l'effet de la pression $P = 0\text{GPa}$, $P = 15\text{GPa}$, $P = 25\text{GPa}$ dans la figure (3.11) tel que, B diminue à l'augmentation de la température et augmente à l'augmentation de la pression

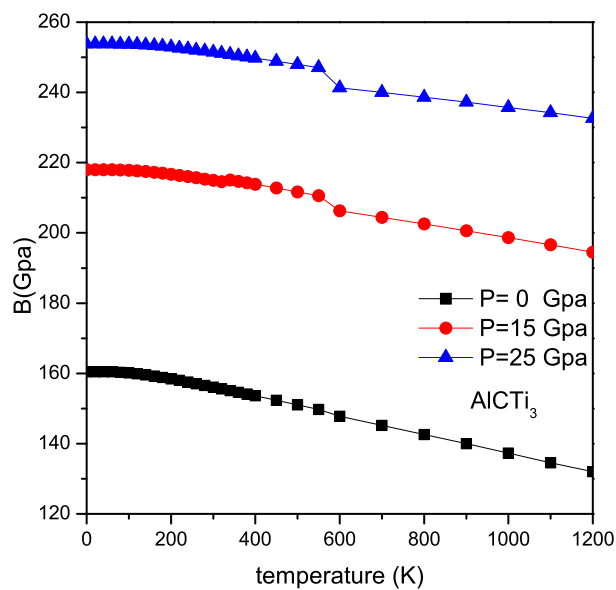


FIG. 3.11 – Variation de $B(\text{GPa})$ en fonction température (K) avec 0,15,25 Gpa

La capacité calorifique a été également tracée en fonction de la température à la pression $P = 0\text{GPa}$, $P = 15\text{GPa}$, $P = 25\text{GPa}$ pour AlCTi_3 dans la figure (3.12), On constate que quand T plus petit que la température de Debye (640.60K), la capacité est augment à l'augmentation la température C_v à $p = 0$ est légèrement supérieur à $p = 15$ et 25GPa . Celle-ci due à l'approximation anharmonique, à haut température, à l'effet anharmonique est négligé. on voit que C_v est près de la limite de petit - Dulong $C_v = 124$.

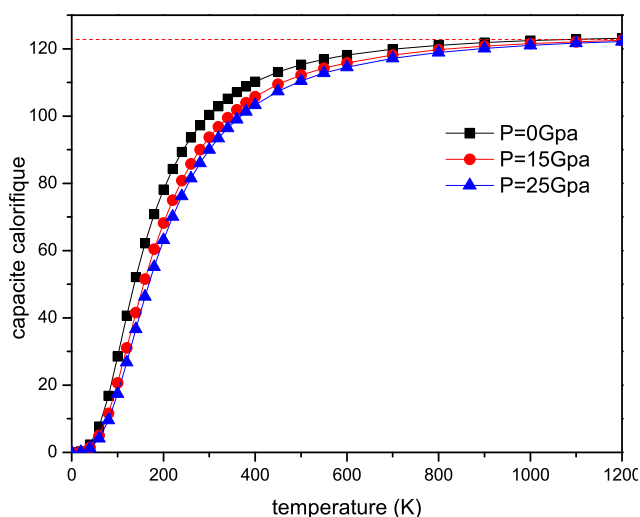


FIG. 3.12 – Variation de capacité calorifique en fonction de température (K) avec 0,15,25 Gpa

La figure (3.13) représente la variation du coefficient de dilatation thermique de AlCTi_3 en fonction de la température à pression $P = 0\text{GPa}$, $P = 15\text{GPa}$, $P = 25\text{GPa}$ on constate que augmente linéairement à basse température ceci montre que le coefficient de dilatation thermique dépend fortement de la température au dessous de la température de Debye, α croit lentement à température élevés et à $P = 0\text{GPa}$ est légèrement supérieur de $P = 15\text{GPa}$ $P = 25\text{GPa}$.

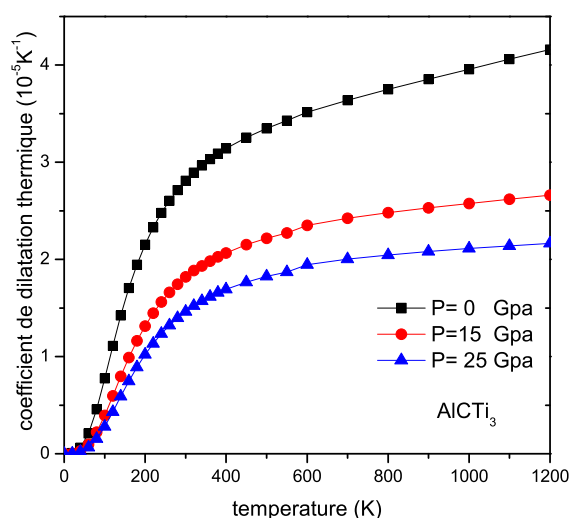


FIG. 3.13 – Variation de coefficient de dilatation thermique ($10^{-5}K^{-1}$) en fonction température (K) avec 0,15,25 Gpa

Variation de température de debye en fonction de la température avec pression donnée est montrée dans la figure (3.14) nous pouvons voir l'augmentation de la température de debye à l'augmentation de la pression et diminue à l'augmentation de la température ceci est dû à la variation de paramètre de réseau

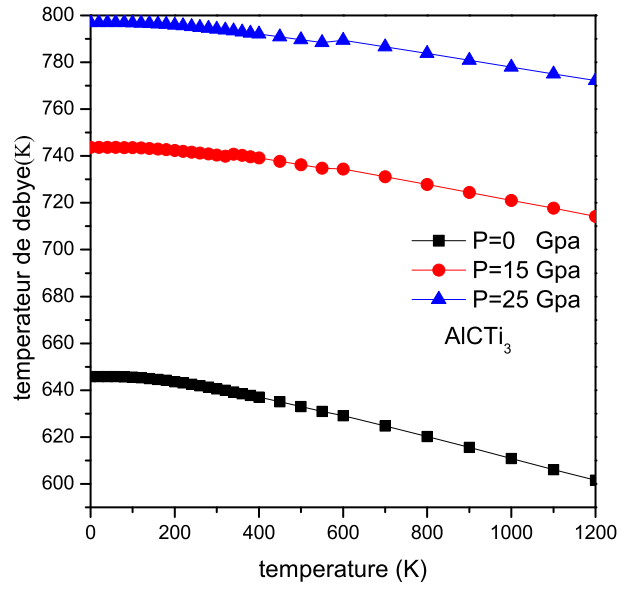


FIG. 3.14 – Variation de température de debye(K) en fonction température (K) avec 0,15,25 GPa

Les résultats obtenus dans notre travail pour $\alpha, C_v, (\Theta_D), \gamma$ à pression nulle $P = 0 \text{ GPa}$ et $T = 300 \text{ K}$ sont situés dans le tableau (3.4) :

TAB. 3.4 – les propriétés thermiques à 300 K $P = 0$: coefficient de dilatation thermique ($\alpha, 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) (la capacité la chaleur), (C_v et C_p en J/molK), γ , module de compressibilité isotherme et adiabatique (B et B_S en GPa) et la température de Debye (Θ_D) pour AlTi_3

Cristal	α	C_v	C_p	B	B_S	θ_D	γ
AlTi_3	2.80972985	100.33732	101.94170	156.11	158.61	640.62	1.897

Dans le tableau (3.5), nous présentons le paramètre de Grüneisen pour AlTi_3 par rapport à la pression et température on note qu'à pression nulle γ augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la pression ainsi que, la dépendance de γ à la température pour $P = 0 \text{ GPa}$, $P = 15 \text{ GPa}$, $P = 25 \text{ GPa}$ devient faible

TAB. 3.5 – La variation Grüneisen paramètre γ en fonction de la température et la pression

température (K)	$P = 0GPa$	$P = 15GPa$	$P = 25GPa$
0	1.884	1.664	1.561
300	1.897	1.671	1.566
600	1.926	1.683	1.575
900	1.961	1.704	1.591
1200	1.998	1.726	1.608

3.8 Réference

- [1] :W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1 133(1965).
- [2] : P Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [3] :J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865
- [4] :H. J. Monkhorst, J. D. Pack,Phys. Rev. B **13** (1976) 5188
- [5] :J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov,G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett.**100** (2008) 136406(1)- 136406(4)
- [6] :H. J. Monkhorst, J. D. Pack,Phys. Rev. B **13** (1976) 5188.
- [7] : F. D. Monaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **30**, 5390(1944).
- [8] : V.H.Nowotny.Prog.Solid Start Chem.2 (1970) **27**.
- [9] :Y.Medkour,A.Roumili,M.Boudissa,D.Maouch,solid State Communications **149** (2009) 919-922
- [10] :Z. Zhou and B. Joos, Phys. Rev. B **54**, 3841 (1996).
- [11] : S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso and R. Giannozzi, Rev. Mod. Phys.**73** 515 (2001).
- [12] : B.Mayer, H Anton,E,Bott,M.Methfessel,J.Stcht,P.C.Schmidt,Intermetallics **11** (2003)23 .
- [13] Xiaowen Zhang, Xiaohui Wang, Fangzhi Li, and Yanchun Zhou.J. Am. Ceram. Soc., **92** (11) 2698–2703 (2009).
- [14] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. **8**,345(1992).
- [15] : I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in : I.N. Frantsevich (Ed.), Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, Naukova Dumka, Kiev, 1983, p. 60.
- [16] :J. Wang, S. Yip, S.R. Phillpot, D. Wolf, Phys. Rev. Lett. **71**(1993)4182. [17] : M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Comm. **158** (2004) 57.

[18] : M.A.Blanco,A.Martín Penda´s, E.Francisco,J.M.Recio,R.Franco,J.Mol.Struct.Theochem. **368**(1996)245.

[19] :M.Fla´rez, J.M.Recio,E.Francisco,M.A.Blanco,A.Martín Penda´s, Phys.Rev.B **66**(2002)144112.

[20] : E.Francisco,J.M.Recio,M.A.Blanco,A.Martín Penda´s, J.Phys.Chem.**102**(1998)1595.

[21] : E. Francisco, M.A. Sanjurjo, Phys. Rev. B **63** (2001) 09410.

[22] : R. Hill, Proc. Phys. Soc. London A **65** (1952) 349.

CONCLUSION

Les propriétés structurales, électronique, élastique et thermodynamique de matériaux $AlCTi_3$ avec La méthode des ondes planes augmentées linéarisées Fp-LAPW base sur la théorie de la fonctionnel de la densité DFT implémentation dans le code Win2k avec l'approximation GGA-PBEsol d'après le résultats obtenue on peut conclure :

– Le paramètre de réseau avec GGAPBEsol est en bon accord avec les disponibles données expérimentales et théoriques.

– $AlCTi_3$ est un matériau métallique consistant l'existence d'une bande au niveau de fermi due principalement des états Ti-3d.

– l'existence des liaisons covalente entre les atomes Ti et C a cause d'accumulation de la charge entre eux. par conséquent, le caractère métallique de la liaison situé entre $Al - Al$ ainsi que, transfert de charge entre les atomes Ti et Al qui prouvent une liaison ionique.

– $AlCTi_3$ est un matériau anisotrope est fragile.

– Le paramètre de réseau démine sous l'effet de la pression et augmente à l'augmentation de la température, d'autre part la température de Debye diminue à l'augmentation de la température et augment à l'augmentation de la pression ainsi que coefficient de dilatation thermique est augment à l'augmentation de T est diminué à l'augmentation de la pression.