

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Dr. Tahar Moulay Saida**



Mémoire

Présenté et soutenu en vue d'obtenir le diplôme de magister en physique

Option : physique des matériaux

Présenté par :

Didaoui Saadia

Thème :

Calcul ab initio des propriétés des alliages

Al_2X (X =Sc, Y, La).

Jury

Président :	M.A.Elias	Professeur	U.Saida
Rapporteur :	M.B.Belgouméne	Professeur	U.Saida
Examineurs :	M.A.Boudali	Maitre de conférences	U.Saida
	M.M.El Keurti	Maitre de conférences	U.Saida
	M.A.Kadoun	Professeur	U.Sidi Bel- Abbés

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Dr. Tahar Moulay Saida**



Mémoire

**Présenté et soutenu en vue d'obtenir le diplôme de magister en physique
Option : physique des matériaux**

Présenté par :

Didaoui Saadia

Thème :

Calcul ab initio des propriétés des alliages

Al_2X (X =Sc, Y, La).

Jury

Président :	M.A.Elias	Professeur	U.Saida
Rapporteur :	M.B.Belgouméne	Professeur	U.Saida
Examineurs :	M.A.Boudali	Maitre de conférences	U.Saida
	M.M.El Keurti	Maitre de conférences	U.Saida
	M.A.Kadoun	Professeur	U.Sidi Bel- Abbés

REMERCEIEMENTS

*Un très grand merci au bon **DIEU** qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.*

Le travail, sous la direction de Monsieur le Professeur.M. Driss Khoudja. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli dans d'excellentes conditions.

Mes profonds remerciements vont à mon encadreur M. B. Belgoumène, la même gratitude est adressée à mon coencadreur M. A. Boudali .pour m'avoir proposé ce travail .Aussi qu'il soit remercié pour ses conseils. Merci monsieur.

Je veux adresser tous mes remerciements à M. A. ELIAS Professeur, Professeur à l'université Dr. Tahar Moulay de Saida , qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime également ma gratitude à M. A. Boudali Maître de conférences, et M. M.El KEURTI Maître de conférences à U.Saida,M. KADOUN Professeur a U.Sidi- Bel-Abbes et M. A. ELIAS Professeur, qui ont accepté d'examiner ce travail et de me faire l'honneur de participer au jury.

Mes Vifs remerciements vont adressés à F.saadaoui, qui m'ont supporté tout au long de ce travail.

Un grand merci mon père M .MOHAMED FERGANI. pour son soutien moral en permanence et son encouragement sans cesse.

J'adresse mes vifs remerciements à mon mari pour son soutien Moral, son aide excessif et son encouragement ainsi à Mlle. asmaa.chaib, et à mes amies Fatima et ismahane , noura pour leur aide.

Ma reconnaissance va également envers tous les enseignants qui ont contribué et participé à ma formation, du primaire à là où je suis.

Dédicaces

C'est avec respect et gratitude que je tins à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie à :

Mes très chers parents

En témoignage de ma reconnaissance

Pour tout ce que dois

Mon cher mari ,M. fergani abdellah

Pour son aide précieuse et sa persévérance

Toute ma famille

Mes chers frères : fouad .ahmed .aek.raouf.abdou.omar et moain

Mes chères sœurs :nana .bouchera

table des matieres

Table des matières	2
Liste des figures.....	4
Liste des tableaux.....	5
Introduction générale.....	7

CHAPITRE I **PRESENTATION DES MATERIAUX**

I.1.introduction.....	11
I.2. Généralités sur les éléments de base.....	12
I.3. Généralités sur la phase de Lave C15.....	13
I.4. Structure cristalline de nos matériaux.....	14
I.5.l'applications.....	16
Références	18

CHAPITRE II **Théorie de la fonctionnelle de densité DFT**

II.1. Introduction.....	20
II.2. Méthode de Hartree-Fock.....	21
II.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	23
II.3.1. Fondement de la théorie DFT.....	23
II.3.2. Méthode de Kohn et Sham.....	25
II.4. Les approximations LDA,LSDA et GGA.....	27
II.4.1. Approximation de la densité locale LDA.....	28
II.4.2. Approximation de la densité de spin locale LSDA.....	29
II.4.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	29
II.5. Equations de Kohn et Sham.....	30
II.6. Références.....	33

Chapitre III

La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet FP-LAPW

III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	35
III.1.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	36
III.1.b. Principe de La méthode LAPW	39
III.2. Le rôle de la linéarisation	40
III.3. Développement en orbitales locales	41
III.3.1. La méthode LAPW+lo	42
III.3.2. La méthode APW+lo	42
III.4. Le concept de la méthode FP-LAPW	44
III.5. Le code Wien2k	45
Références bibliographiques.....	48

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Détails et techniques de travail	51
IV.2. Propriétés structurales	52
IV.3. Propriétés élastiques	58
IV.3. 1. Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques	58
IV.3. 2. Déformation.....	61
IV.3. 2.a Déformation par dilatation.....	61
IV.3. 2.b. déformation par allongement	61
IV.3. 2.c. Déformation par cisaillement.....	62
IV.4. Les propriétés électroniques.....	66
IV.4.a. La structures des bandes	66
IV.4.a.1. La structure de bande d' Al_2Sc	67
IV.4.a.2. Les structure de bande d' Al_2Y et Al_2La	69
IV.4.b. Les densités d'état (DOS)	73
IV.4.b.1 les densités d'états du Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La	73
IV.5 Résumé des principaux resultants.....	78
Références bibliographiques.....	79

Liste des figures

I.1 Aluminium à l'état naturel.....	13
I.2 Scandium, sublimé dendritiques et cube de 1cm^3	13
I.3 Un morceau d'yttrium.....	13
I.4 Un morceau de lanthane.....	13
I.5 Structure cristalline du l'archétype Cu₂Mg	14
I.6 Structure cristalline du Al₂X (X=Sc,Y,La).....	16
II.1 Approximation du champ autocohérent :(a) le système de tous les électrons toute la répulsion électron-électron est inclus explicitement, (b) système d'un électron avec les électrons restants représentés par une densité de charge moyenne.....	23
II.2. Schéma typique des calculs de structure électronique, ce cycle représente la procédure auto-cohérente de résolution des équations Khon-Sham.	32
III.1 partition de l'espace selon la méthode APW (I):zone:Muffin-tin ,(II):zone interstitielle.....	36
III.2 L'organigramme des programmes du code wien2k.	47
IV.1.(a) .la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par GGA du compose Al₂Sc	54
IV.1.(b) . la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par LSDA du compose Al₂Sc	54
IV.2.(a) .la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par GGA du compose Al₂Y	55
IV.2.(b) la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par LSDA du compose Al₂Y	55
IV.1.(a) la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par GGA du compose Al₂La	56
IV.1.(b) la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par LSDA du compose Al₂La	56
IV.4. Structure de bande du composé Al₂Sc avec GGA (a) présent travail ,(b) autre travail....	68
IV.4.c .Structure de bande du composé Al₂Sc avec la LSDA.....	69
IV.5. Structure de bande du composé Al₂Y avec GGA (a) présent travail ,(b) autre travail.....	70
IV.5.c .Structure de bande du composé Al₂Y avec la LSDA.....	71
IV.6. Structure de bande du composé Al₂La avec GGA(a) présent travail ,(b) autre travail.....	72
IV.6.c .Structure de bande du composé Al₂La avec la LSDA.....	73
IV.7 Les densités partielles et totales du composé Al₂Sc avec l'approximation GGA.....	75
IV.8. Les densités partielles et totales du composé Al₂Y avec l'approximation GGA.....	76
IV.9 Les densités partielles et totales du composé Al₂La avec l'approximation GGA.....	77

Liste des tableaux

I.1. Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Al, Sc, Y et La.....	12
I.2. exemples des composés des phases binaires de lave cristallisent dans la structure C15.....	14
I.3 paramètres structuraux d' Al_2X X=(Sc, Y, La).....	15
IV.1 Les paramètres de réseau du Al_2Sc , Al_2Y , Al_2La	57
IV.2 Les constantes élastiques pour les composés Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La (les valeurs sont en GPa).....	63

introduction générale

Introduction générale

La plus grande partie des métaux techniquement importants sont en fait constitués d'un mélange de types d'atomes qui peuvent se regrouper dans différentes structures cristallines coexistantes. Un tel mélange d'atomes est nommé un alliage, et les différentes structures cristallines ainsi que les arrangements non cristallins (le mélange liquide ou gazeux) sont nommés des phases.

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux.

Dans le cadre de cette thèse nous avons étudiés les intermétalliques de type A_2X telque $X = Sc, Y, La$ (terre rare) et A représente l'aluminium, ces intermétalliques couramment appelés phase de Lave, cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (C15) identique à l'archétype $MgCu_2$.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode des ondes planes augmentées Linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par *Hohenberg, Kohn* et *Sham* dans les années 60 et 70.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des Propriétés structurales des composés Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La , ainsi que de leurs Propriétés élastiques et électroniques. À cet effet, nous avons utilisé des méthodes théoriques plus sollicitées dite méthodes *ab-initio* qui permet de décrire les propriétés physico-chimiques à l'état fondamental. Elles ont donné des résultats en les comparant avec les mesures expérimentales et d'autres résultats théoriques.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est composé de quatre chapitres. L'organisation des chapitres est comme suit :

➤ Le chapitre I est limité à la présentation des matériaux étudiés. Al_2X ($X=Sc, Y, La$), ses propriétés et son utilisation.

Introduction générale

➤ Le chapitre II présente le cadre théorique qui repose sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .ainsi que les détails sur la méthode de calcul utilisée.

➤ Le chapitre III expose la méthode des ondes planes linéairement augmentées(LAPW) .

➤ Dans le chapitre IV, nous présentons et discutons les résultats de nos calculs Concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques respectivement.

➤ Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I
présentation des matériaux étudiés Al₂Sc, Al₂Y et Al₂La

Présentation des matériaux étudiés

Al₂Sc, Al₂Y et Al₂La

I.1.introduction.....	11
I.2. Généralités sur les éléments de base.....	12
I.3. Généralités sur la phase de Lave C15.....	13
I.4. Structure cristalline de nos matériaux.....	14
I.5.l'applications.....	16
Références	18

I.1.introduction

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.

Dans ce chapitre nous avons présentés quelque propriétés physiques et chimiques des éléments de base des intermétalliques Al₂X (X=Sc, Y, La).et leurs propriétés structurales.

I.2. Généralités sur les éléments de base:

Tableau I.1: Quelques propriétés physiques et chimiques des éléments Al, Sc, Y et La

	Al	Sc	Y	La
nom	<i>aluminium</i>	Scandium	Yttrium	Lanthane
numéro atomique Z	13	21	39	57
La masse volumique¹	223	2,989 g·cm ⁻³	4,469 g·cm ⁻³	6,145 g·cm ⁻³
Couleur	blanc lustre métallique	Blanc argenté	Blanc argenté	Blanc argenté
Masse atomique¹	26,9815386 ± 8 ×10 ⁻⁷ u	44,955912 ± 0,000 006 u	88,90585 ± 0,00002 u	138,90547 ± 0,0000 7 u
Rayon atomique	125 pm (118 pm)	160 pm (184 pm)	180 pm (212 pm)	196 pm
Rayon de covalence²	1,21 ± 0,04 Å	1,70 ± 0,07 Å	1,90 ± 0,07 Å	2,07 ± 0,08 Å
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ¹	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Structure cristalline	Cubique face centre	Hexagonale	Hexagonale	Hexagonale
État ordinaire	solide	solide	solide	solide
Énergie de fusion	10,79 kJ·mol ⁻¹	14,1 kJ·mol ⁻¹	11,4 kJ·mol ⁻¹	6,2 kJ·mol ⁻¹
Volume molaire	10,00×10 ⁶ m ³ ·mol ⁻¹	15,00×10 ⁶ m ³ ·mol ⁻¹	19,88×10 ⁶ m ³ ·mol ⁻¹	22,39×10 ⁶ m ³ ·mol ⁻¹
Conductivité électrique	37,7×10 ⁶ S·m ⁻¹	1,77×10 ⁶ S·m ⁻¹	1,66×10 ⁶ S·m ⁻¹	1,26×10 ⁶ S·m ⁻¹
Conductivité thermique³	237 m ⁻¹ ·K ⁻¹	15,8 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	17,2 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	13,5 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹



Fig. I.1 Aluminium à l'état naturel



Fig. I.2 Scandium, sublimé dendritiques et cube de 1cm³



Fig. I.3 Un morceau d'yttrium.

L'yttrium est difficile à séparer des terres-rares



Fig. I.4 Un morceau de lanthane

I.3. Généralités sur la phase de Lave C15:

ces composés ont été découverts par James Friauf en 1927[4]. Fritz laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30[5]. ces phases sont caractérisées par un mélange en proportion spécifique de deux éléments métalliques, ce qui les distingue des intermétalliques métalliques conventionnels. Elles représentent des structures compactes ordonnées avec comme formules chimiques A₂X.

ces composés cristallisent dans la structure C15 ; structure cubique à face centrée identique à l'archétype Cu₂Mg.[6]

Table I.2. exemples des composés des phases binaires de lave cristallisent dans la structure C15.

C15 du type Cu₂Mg
MAI ₂ (M=Ca, Ln, Sc, Y, La)
MFe ₂ (M=Ca, Ln, Y, Zn)
ScRe ₂ , ScNi ₂ , YNi ₂

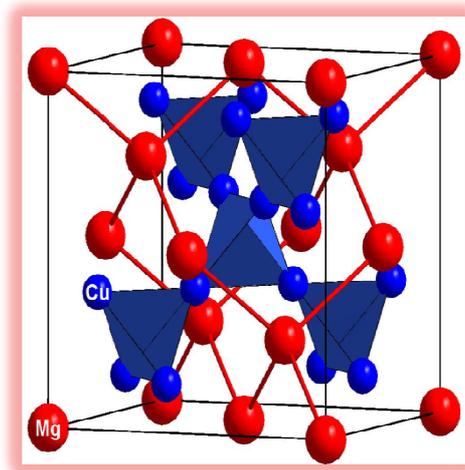


FIG. I.5 Structure cristalline du l'archétype **Cu₂Mg**.[\[6\]](#)

I.4. Caractéristiques cristallographiques des intermétalliques Al₂X (X=Sc, Y, La) :

LA structure C15 est une structure cubique a face centré défini par le group $F\bar{d}3m$ ($N^{\circ}=227$) dans la notation d'Hermann_Mauguin. elle contient huit unités formulaire (U.f). Dans la maille conventionnelle parce que le groupe d'espace sous tend le mode F ($Z=4$). il a donc en totale 24 atomes par maille. Les paramètres structuraux de cette phase cubique sont détaillés dans le tableau les **I.3**

la structures cristalline de ces intermétalliques est illustré dans la figure [I.4.2] les atomes de sous réseau X (X=Sc,Y,La) forment des tétraèdres qui partagent deux à deux les sommets .

Tableau I.3. paramètres structuraux d'Al₂X X=(Sc,Y,La).

Structure type :	Al₂Sc	Al₂Y	Al₂La
Groupe d'espace:	Fd3m (no. 227)	Fd3m	Fd3m
Paramètre de maille:	a=7.58Å[7]	a=7.855Å[8]	a=8.153Å[9]

Positions atomiques : **Al (5/8, 5/8, 5/8)**
X (0, 0,0)

Les atomes Al s'arrangent en tétraèdres, les tétraèdres étant joint entre eux par les sommets. Les atomes X occupent alors les espaces libres entre les tétraèdres formant entre eux un réseau de type diamant. Le réseau est cubique à faces centrées et il y a 8 motifs Al₂X par maille.

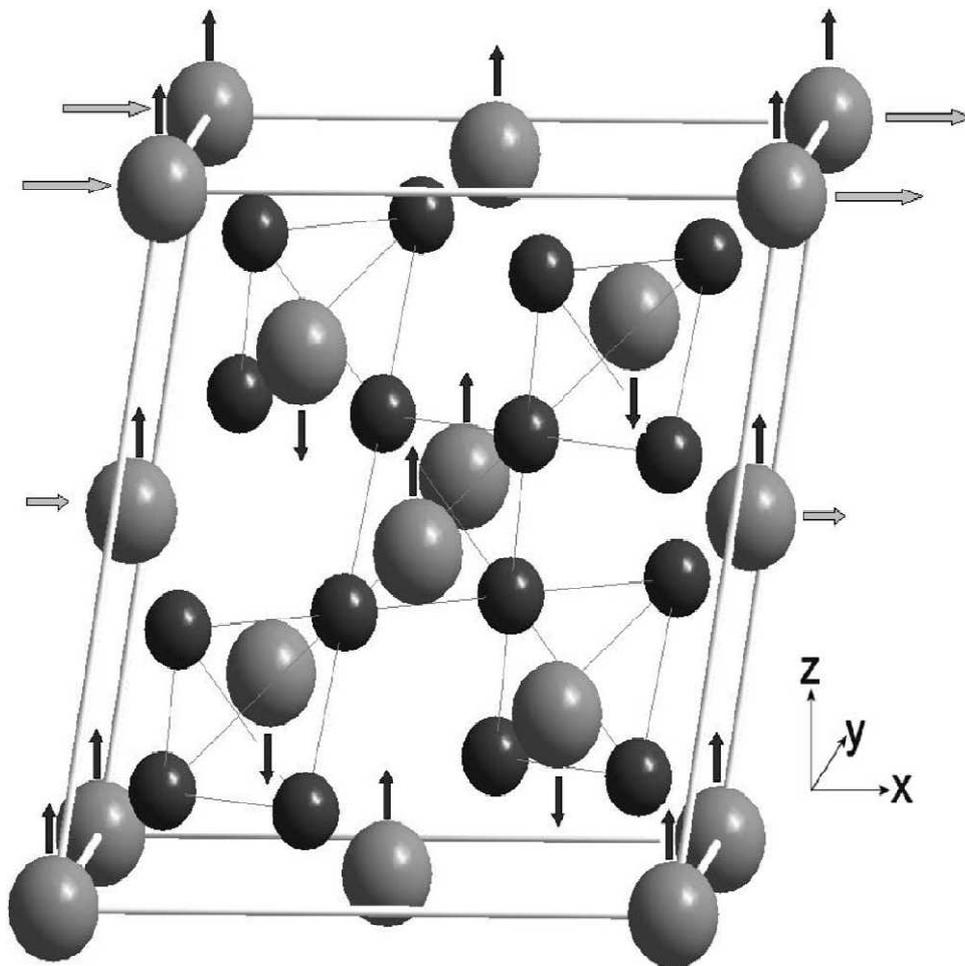


FIG. I.6: Structure cristalline du Al₂X. (Les atomes de X sont colorés en gris et les atomes de Al sont colorés noirs. Les flèches grises montrent la direction du cisaillement (x direction) et des flèches noires montrer la direction des forces résultantes sur les Un-atoms (z direction)). [10]

I.5.1' applications:

La phase de Laves présente de très bonnes propriétés mécaniques [11]. Par exemple, des recherches en cours visent sur l'utilisation des précipités fins des phases de Laves dans les turbines des métaux afin d'améliorer leur essai fatigue [12]. Certains intermétalliques binaires AT₂ possèdent des propriétés magnétiques et supraconductrices uniques [13, 14]. Par conséquent, l'utilisation industrielle de ces composés est largement répandue aujourd'hui. Pourtant, le champ d'investigation le plus courant actuellement est l'application de ces phases pour le stockage de l'hydrogène [15, 16]. Ainsi, ces intermétalliques présentent des caractéristiques cinétiques d'absorption et de désorption relativement favorables. En outre, une capacité d'insertion très élevée leur est attribuée.

L'URSS a développé largement la production industrielle de scandium et a optimisé un alliage d'aluminium comportant 2 % de scandium, ce qui renforce considérablement les caractéristiques mécaniques de l'aluminium. Cet alliage est couramment utilisé dans les constructions aéronautiques militaires russes. [1]

Une propriété complémentaire de cet alliage est qu'il est soudable alors que ce n'est pas le cas d'un alliage aluminium lithium développé en Occident à la même époque (ce problème est aujourd'hui résolu) pour des caractéristiques mécaniques équivalentes. [1]

Référence

- [1] (en) David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd., Relié, 2804 p. (ISBN 978-1-420-09084-0)
- [2] en Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, « *Covalent radii revisited* », dans *Dalton Transactions*, 2008, p. 2832 - 2838 [lien DOI [archive]]
- [3] en *Metals handbook*, vol. 10 : *Materials characterization*, ASM International, 1986, 1310 p. (ISBN 0-87170-007-7), p. 346
- [4] (a) J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927) 3107 ; (b) J. B. Friauf, *Phys. Rev.* **29** (1927) 34.
- [5] F. Laves et H. Witte, *Metallwirt.* **14** (1935) 645 ;
- [6] J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927) 3107
- [7] Kripjakevic PI, Zaluckij II. *Ibid* 1964:144.
- [8] Harris IR, Mansey RC, Raynor GV. *J Less-Common Metals* 1965;9:270.
- [9] Buschow KHJ. *Philips Res Rep* 1965;1965:20 337.
- [10] (B. Mayer et al. / *Intermetallics* 11 (2003) 23–3.
- [11] X.-Q. Chen, W. Wolf, R. Podloucky, P. Rogl et M. Marsman, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 054440.
- [12] S. Milenkovic et M. Palm, *Intermetallics* 16 (2008) 1212.
- [13] Y. Hishinuma, A. Kikuchi, Y. Iijima, Y. Yoshida, T. Takeuchi, A. Nishimura et K. Inoue, *Fusion Eng Des* 81 (2006) 975.
- [14] N. L. Saini, S. Agrestini, E. Amato, M. Filippi, D. Di Castro, A. Bianconi, P. Manfrinetti, A. Palenzona et A. Marcelli, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 094509.
- [15] K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li et J. Koch, *J. Alloy. Comp.* **469** (2009) 406.
- [16] X. Liu, K. Asano, N. Terashita et E. Akiba, *Int. J. Hydrogen Energ.* **34** (2009) 1472.

chapitre II
Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction.....	20
II.2. Méthode de Hartree-Fock.....	21
II.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	23
II.3.1. Fondement de la théorie DFT.....	23
II.3.2. Méthode de Kohn et Sham.....	25
II.4. Les approximations LDA,LSDA et GGA.....	27
II.4.1. Approximation de la densité locale LDA.....	28
II.4.2. Approximation de la densité de spin locale LSDA.....	29
II.4.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	29
II.5. Equations de Kohn et Sham.....	30
II.6. Références.....	33

II.1. Introduction :

Les méthodes ab initio visent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique à N noyaux et n électrons est décrit par une fonction d'onde ψ satisfaisant l'équation de Schrödinger sous la forme [1]

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

ψ : sont les fonctions propres de H

E: sont les valeurs propres de H

L'hamiltonien H total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_k} \sum_k^N \Delta_k + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{k>L}^N \frac{Z_k \cdot Z_L e^2}{r_{kL}} - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ki}} \quad (\text{II.2})$$

1.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Born et Oppenheimer [2] ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui consiste à séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire. Dans le cadre de cette Approximation (et en se plaçant dans le cadre non relativiste), l'hamiltonien H peut se réduire à la forme suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2.m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_k e^2}{R_{ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{II.3})$$

La résolution exacte de l'équation (II.1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénites. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Comme l'approximation de **Hartree-Fock** et la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous utilisons dans ce travail que nous exposons ci-dessous.

II.2. Méthodes de Hartree-Fock:

La fonction d'onde poly électronique de Hartree ne vérifie ni le principe d'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli. Pour tenir-compte de ces deux principes, Fock [3] a proposé d'écrire la fonction d'onde totale Ψ sous forme d'un déterminant, appelée déterminant de Slater [4], dont la forme abrégée pour un système à couches fermées est:

$$\psi (1, 2, \dots, n) = \frac{1}{(n)^{1/2}} \left| \phi_1(1) \bar{\phi}_1(2) \dots \phi_m(2m-1) \bar{\phi}_m(2m) \right| \quad (\text{II.4})$$

Avec

$$\phi_1(1) = \phi_1(1) \alpha(1) \quad (\text{II.5})$$

$$\bar{\phi}_1(2) = \phi_1(2) \beta(2) \quad (\text{II.6})$$

Φ est une orbitale moléculaire mono électronique. α et β sont les fonctions de spin.

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme :

$$h_i \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{II.7})$$

l'hamiltonien électronique prend la forme suivante :

$$H_e = \sum_i h_i + v_{ee} \quad (\text{II.8})$$

$$\sum_i h_i = -\sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{ze^2}{r_i} \right) = T_e + V_{ext} \quad (\text{II.9})$$

Les deux termes $T_e + V_{ext}$ représentent un ensemble de N atomes d'hydrogènes qui peut être réduit à la somme de N Hamiltoniens mono-électronique.

$$V_{ee}(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{II.10})$$

V_{ee} est le potentiel de Hartree pour le i ème électron qui remplace l'interaction électrostatique électron-électron avec tous les autres électrons.

La méthode de résolution de l'équation de Schrödinger pour chaque électron individuel dans le champ de tous les autres électrons nécessite la connaissance de la densité électronique conformément à l'équation II-11, donnée par :

$$\rho_{tot} = \sum_i^{N_e} \rho_i = \sum_i^{N_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.11})$$

Cependant, le k ième électron n'agit pas sur lui-même ainsi on doit le soustraire de la densité total :

$$\rho^k = \rho_{tot} - \rho_k = \sum_i^{N_e} \rho_i - |\phi_k(r)|^2 = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^{N_e} |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.12})$$

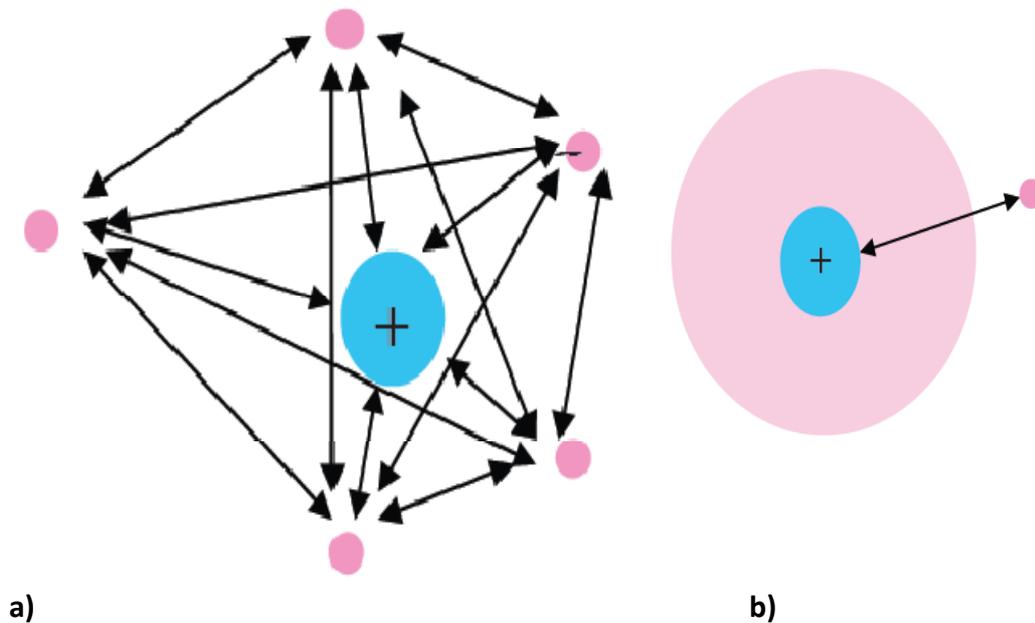


Figure II.1 : Approximation du champ autocohérent : (a) le système de tous les électrons toute la répulsion électron-électron est inclus explicitement, (b) système d'un électron avec les électrons restants représentés par une densité de charge moyenne.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

II.3.1. Fondement de la théorie DFT :

Parmi les méthodes ab initio la théorie fonctionnelle de la densité est une formulation à N corps en un problème portant uniquement sur la densité.

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonctions de la densité furent Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie [5]. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [6] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

***1^{er} théorème de Hohenberg et Kohn :**

Enoncé : « L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés Électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(x, y, z)$ ». [6] □ Rappelons l'expression de l'Hamiltonien électronique d'un système poly électronique :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n v(r_i) \quad (\text{II.13})$$

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (\text{II.14})$$

Avec

$V(r_i)$: potentiel externe de l'électron.

Ce potentiel correspond à l'attraction de l'électron (i) avec tous les noyaux qui sont externes par rapport au système d'électrons. $\rho_{0(r)}$: exprime la densité électronique au point r (nombre d'électrons). En intégrant cette densité ponctuelle sur toute l'espace, on obtient le nombre total d'électrons :

$$\int \rho_0(r) dr = n \quad (\text{II.15})$$

L'énergie totale peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles :

$$E_0[\rho] = T[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II.16})$$

Avec

$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (\text{II.17})$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E_0[\rho] = \int \rho_0(r) v(r) dr + F[\rho_0] \quad (\text{II.18})$$

avec

$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (\text{II.19})$$

La fonctionnelle $F[\rho_0]$ est inconnue.

***2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn :**

Enoncé : « Pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(r)$, telle que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(r) dr = n$, l'inégalité suivante est vérifiée :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}]$$

Ce théorème est l'équivalent du principe variationnel.

II.3.2. Méthode de Kohn et Sham :

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 , ni comment déterminer ρ_0 , sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour trouver E_0 à partir de ρ_0 , [7]. Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les n électrons non interagissant. Le système de référence est choisi de telle façon à avoir :

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (\text{II.20})$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (\text{II.21})$$

Avec

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (\text{II.22})$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i , peuvent s'écrire comme suit :

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (\text{II.23})$$

θ_i^{KS} : Orbitale de Kohn et Sham de l'électron i .

***Terme d'échange d'échange-corrélation:**

Soit ΔT la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissant) et le système fictif (électrons non-interagissant)

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (\text{II.24})$$

Donc

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II.25})$$

ΔV est la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle. L'énergie s'écrit alors :

$$E_V[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.26})$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.27})$$

$$E_V[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.28})$$

Le problème majeur pour les calculs DFT, selon le schéma de Kohn et Sham, est de trouver une bonne approximation pour l'énergie échange-corrélation E_{xc} .

Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique ρ_0 à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (\text{II.29})$$

Les orbitales de KS permettent également de calculer le cinétique du système de référence T_s . De cette manière, l'énergie E_0 peut s'écrire :

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.30})$$

L'équation aux valeurs propres correspondante est de la forme :

$$\left[\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{xc}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \epsilon_i^{KS}(1) \theta_i^{KS}(1) \quad (\text{II.31})$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique :

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.32})$$

Il existe plusieurs approximations de ce potentiel d'échange-corrélation.

II.4. Les approximations LDA, LSDA et GGA:

En résumé pour résoudre l'équation de Kohn et Sham, on a besoin de deux approximations. la première approximation est numérique et nécessite un choix de la base des fonctions d'ondes. la deuxième approximation est concernée la construction de l'expression inconnue de la fonctionnelles d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ que nous allons discuter.

II.4.1. Approximation de la densité locale LDA :

Hohenberg et Khon ont montré que si $\rho(r)$ varie extrêmement lentement avec la position, L'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ peut s'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{II.33})$$

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.34})$$

Avec

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (\text{II.35})$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [8]. Cette formule assez compliquée est donnée dans la référence [9, page 183].

* Fonctionnelles E_x et E_c :

La fonctionnelle E_{xc} peut s'écrire comme la somme de deux fonctionnelles d'échange E_x et de corrélation E_c :

$$E_{xc} = E_x + E_c$$

E_x est défini par la même formule utilisée pour l'énergie d'échange dans le cadre de la méthode Hartree-Fock en remplaçant les orbitales de Hartree Fock par les orbitales de Kohn et Sham.

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{ks}(1) \theta_j^{ks}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{ks}(1) \theta_i^{ks}(2) \rangle \quad (\text{II.37})$$

L'énergie de corrélation est calculée comme la différence entre E_{xc} et E_x .

$$E_c = E_{xc} - E_x$$

II.4.2. Approximation de la densité de spin locale LSDA :

Pour tenir compte de l'échange et corrélation pour un système avec des électrons non appariés il faut alors distinguer les deux électrons de même énergie mais de spin différent dans la formulation de la densité cette méthode est connue sous le nom de **Local Spin Density Approximation (LSDA)**, l'introduction de spin à considérée deux et a formule de spin $\rho^\alpha(r)$ et $\rho^\beta(r)$ (up et down) le terme d'échange et corrélation dans cette formulation prend alors la forme:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] d^3r \quad (\text{II.38})$$

II.4.3. Approximation du Gradient Généralisé(GGA) :

Les approximations LDA et LSDA sont basées sur le modèle du gaz électronique Uniforme dans lequel la densité électronique ρ varie très lentement avec la position. La correction de cette approximation, plus au moins grossière, nécessite l'inclusion des gradients des densités des spins $\rho^\alpha(r)$ et $\rho^\beta(r)$ L'énergie d'échange-corrélation, dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé GGA (**Generalized gradient approximation**), s'écrit alors:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) \quad (\text{II.39})$$

Ou f est une fonction des densités de spin et de leurs gradients. E_{xc}^{GGA} est divisé en deux contributions : échange et corrélation

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}$$

*Terme d'échange:

En 1988, Becke [10] a utilisé le terme d'échange pour apporter une correction de

L'approximation LSDA:

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3} \chi_\sigma^2}{1 + 6b \chi_\sigma \sinh^{-1} \chi_\sigma} dr \quad (\text{II.40})$$

Avec

$$\chi_\sigma = |\nabla \rho^\sigma| (\rho^\sigma)^{4/2}$$

$$\sinh^{-1} x = \ln \left[x + (x^2 + 1)^{1/2} \right] \quad (\text{II.41})$$

Et

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\sigma)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (\text{II.42})$$

***Terme de corrélation:**

La fonctionnelle de l'énergie de corrélation $E_c[\rho]$, corrigée à l'aide de l'approximation GGA, est exprimée à l'aide de la formule de Lee-Yang-Parr [11] :

$$E_c^{GGA} = E_c^{LYP} \quad (\text{II.43})$$

Cette formule assez compliquée est donnée également dans Réf. [8, page 185].

II.5. Solution de l'équation de Kohn et Sham:

Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham

$$H_{sp} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$$

$$H_{sp} = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \quad (\text{II.44})$$

Tel que ; H_{sp} est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule (single particle).

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.45})$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faites pour minimiser le coût de calcul en terme du temps en maintenant suffisamment la précision. La vitesse du processeur (CPU) joue un rôle dans le calcul scf, si elle est minimale le temps sera plus important. Dans le cas inverse, le temps se réduira.

Dans ce mémoire on a choisi un type de représentation, celui de (FP-(L) APW+lo) (full potential – (Linearized) Augmented Plane Wave plus local orbitals) qu'on va voir en détail dans le chapitre qui suit.

Dans la méthode (FP-(L) APW+lo) les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrits sous la forme:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.46})$$

Où $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de l'expansion (ou de développement).

La solution de l'équation de Kohn et Sham est obtenue pour les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par le schéma de la figure (II.1) [12]. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_0 pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.47})$$

(tel que H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement).

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.42).

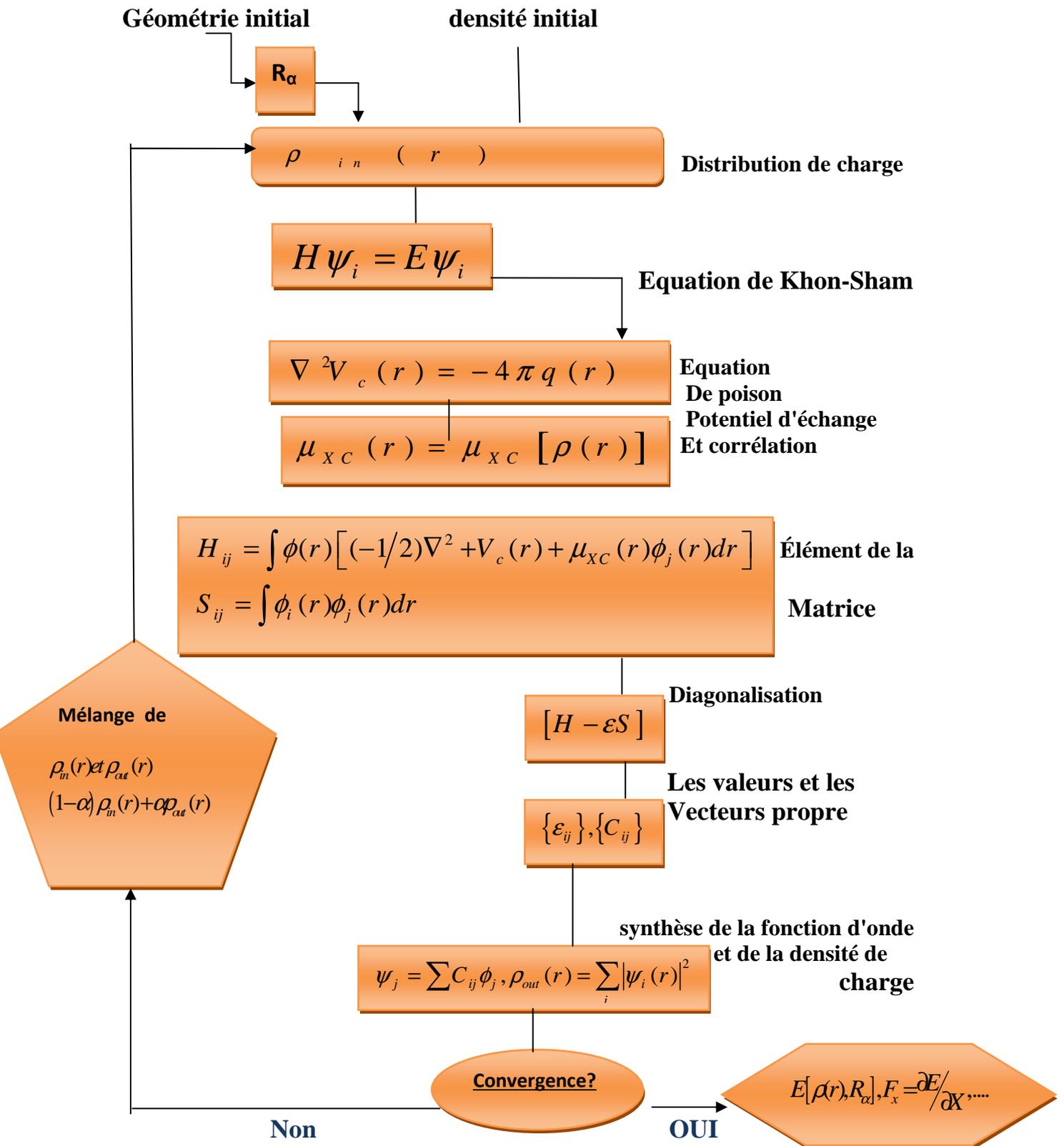


Fig. II.2. Schéma typique des calculs de structure électronique, ce cycle représente la procédure auto-cohérente de résolution des équations Khon-Sham.

II.6. Références :

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig. 1926, 76, 361.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 1927, 84, 457.
- [3] V. Fock, Z. Physik., 1930, 61, 126.
- [4] J. C Slater, Phys. Rev., 1929, 34, 1293; 1931, 38, 38.
- [5] R. G. Parr and W. Yang «Density Functional Theory», Oxford University Press, 1989.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 1964, 136, B846.
- [7] W. Khon and L. J. Sham, Phys. Rev., 1965, 140, A1133.
- [8] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Can. J. Phys., 1980, 58, 1200.
- [9] F. Jensen « Introduction to Computational Chemistry », John Wiley & Sons, 1999.
- [10] A. D. Becke, Phys. Rev., B, 1988, 38, 3098.
- [11] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 1988, 37, 785.
- [12] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-bystep introduction Belgium August 6, 2004

Chapitre III
***La méthode des ondes planes linéairement
augmentées avec potentiel complet(FP-LAPW)***

*La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec
potentiel complet(FP-LAPW)*

III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW).....	35
III.1.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	36
III.1.b. Principe de La méthode LAPW	39
III.2. Le rôle de la linéarisation	40
III.3. Développement en orbitales locales	41
III.3.1. La méthode LAPW+lo	42
III.3.2. La méthode APW+lo	42
III.4. Le concept de la méthode FP-LAPW	44
III.5. Le code Wien2k	45
Références bibliographiques.....	48

III.1. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW):

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Toute utilisent le fait qu'il est possible de séparer les états électroniques en deux: les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. Quelque que soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux seuls états de valence. Les états de coeur sont traités soit par un calcul atomique ou bien leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de coeur étant ainsi éliminés. Par conséquent, les méthodes de la DFT sont classées en deux grandes catégories: les méthodes tout électrons et les approches dites pseudo-potentiels. De même pour les potentiels, il existe deux grandes classes: les potentiels tout électron est les pseudo-potentiels.

Dans la première catégorie, le potentiel peut être total (Full potentiel) dans le sens où aucune approximation n'est utilisée pour sa description. Si non, il peut être décrit par l'approximation Muffin Tin (MT) selon laquelle, le potentiel est supposé sphérique dans chaque atome du cristal.

Parmi les méthodes tout électron, on compte la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode est plus précise à l'heure actuelle malgré qu'elle soit relativement lourde. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW).

III.1.a. La méthode des ondes planes augmentées (APW):

Salter expose la méthode APW (*Augmented Plane Wave*) dans son article [1, 2, 3]. En 1937, il introduisit des ondes planes augmentées (APW) [4] comme des fonctions de base pour résoudre les équations de *Kohn et Sham* à un électron..

L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive est divisée en deux types de régions:

- ❖ Des sphères «Muffin-Tin» (*MT*) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α .
- ❖ Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (*MT*) présentant un symétrique sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisse. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont 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.III.1).

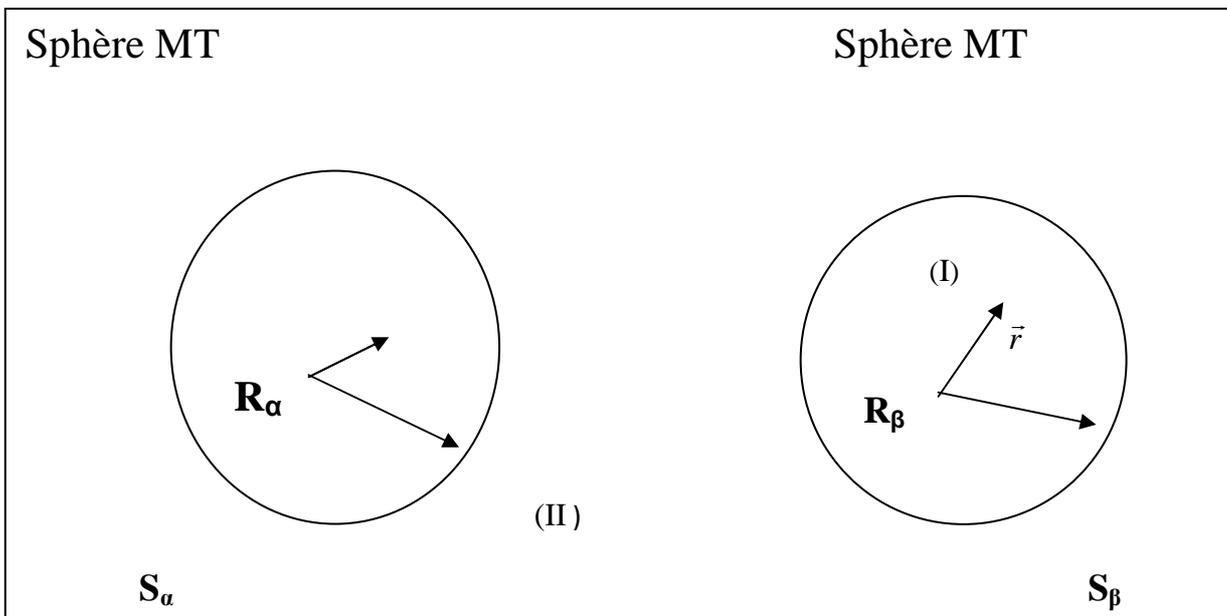


Figure III.1: Partition de l'espace selon la méthode APW

(I) : Zone « Muffin-tin », (II) : Zone interstitielle.

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est la forme:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^{\alpha} u_{lm}^{\alpha}(r, \varepsilon) y_{lm}(\hat{r}) \dots \dots \dots r \succ R_{\alpha} \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) \dots \dots \dots r \prec R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

tel que:

$\varphi(\vec{r})$;la fonction d'onde

Ω ; le volume de cellule unitaire de simulation

$u_{lm}^{\alpha}(r, E)$ la fonction radiale

$y_{lm}(\vec{r})$; l'harmonique sphérique

C_G ; les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique

a_{lm}^{α} ; la position à l'intérieur de la sphère α et β

\vec{r} ; les coordonnées polaires r et \hat{r}

R_{α} ; le rayon de la sphère α « Muffin-tin »,

R_{β} ; le rayon de la sphère β « Muffin-tin »

\vec{k} ; le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB)

\vec{G} ; le vecteur du réseau réciproque.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r) - E_l \right\} r_{ul}^{\alpha}(r, E) = 0 \quad (\text{III.2})$$

Dans laquelle $V^{\alpha}(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » et E représente l'énergie de linéarisation [5].

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E est égal à une valeur propre.

Les coefficients a_{lm}^α sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-tin ». Pour y faire, on va développer l'onde plane en fonction des fonctions sphériques de Bessel, ensuite on l'égalisera avec les fonctions à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin ». On obtiendra :

$$a_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^m(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l \left(\left| \vec{k} + \vec{G} \right| R_\alpha \right) y_{lm}(\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{III.3})$$

tel que : R_α est le rayon de la sphère α , l'origine est prise au centre de la sphère.

A partir de l'équation (III .3), les a_{lm}^α sont déterminés par les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres de l'énergie E_l . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (APWs).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients a_{lm} donnés par l'équation (III.3) contiennent le terme $u_l^m(R_\alpha)$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $u_l^m(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère, causant ainsi une décompensation des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées pour surmonter ce problème, notamment celles apportées par Koelling [6] et par Andersen [7]. Cette modification consiste à

présenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.1.b. Principe de la méthode LAPW:

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ et de leurs dérivées $\dot{u}_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $u_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ sont définies dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_{lm}^\alpha(r)y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v^\alpha(r)^2 - E_t \right\} r \dot{u}_{lm}^\alpha(r) = r u_{lm}^\alpha(r) \quad (\text{III.4})$$

Dans le cas non relativiste ces fonctions radiales $u_{lm}^\alpha(r)$ et $\dot{u}_{lm}^\alpha(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT , la continuité des ondes planes de l'extérieur. Alors les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (**LAPWs**) de la méthode **FP-LAPW** :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] & \left\{ r \succ R_\alpha (r \in \text{II}) \right. \\ \sum_{lm} [a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r) + b_{lm}^\alpha \dot{u}_{lm}^\alpha(r)] y_{lm}(\hat{r}) & \left. \left\{ r \prec R_\alpha (r \in \text{I}) \right. \right. \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

Où les coefficients b_{lm}^α correspondent à la fonction \dot{u}_{lm}^α et sont de même nature que les coefficients a_{lm}^α .

Les fonctions *LAPWs* sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. A l'intérieur des sphères, les fonctions *LAPWs* sont mieux adaptées que les fonctions *APWs*. Si l'énergie E_l diffère un peu de l'énergie de bande E_l , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions *APWs*. Par conséquent, la fonction u_{lm}^α peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{u}_{lm}^α et de l'énergie E_l :

$$u_{lm}^\alpha(E, r) = u_{lm}^\alpha(E_l, r) + (E - E_l) \dot{u}_{lm}^\alpha(E_l, r) + o(E - E_l)^2 \quad (\text{III.6})$$

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

La méthode *FP-LAPW* assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère *MT*. Cependant dans cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode *APW* qui reproduit les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode *FP-LAPW* entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)$. Malgré cet ordre d'erreurs, les fonctions *LAPWs* forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Si u_{lm}^α est égale à zéro à la sphère, sa dérivée \dot{u}_{lm}^α sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la discontinuité ne se posera pas dans la méthode *FP-LAPW*.

Takeda et Kubler [8] ont proposé une généralisation de la méthode *LAPW* dans laquelle N fonctions radiales et leurs $N-1$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode *FP-LAPW* standard. *Singh [9]* a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cuttof des ondes planes.

III.2. Le rôle de la linéarisation:

Avant de détailler la méthode *LAPW*, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode dérive de la méthode *APW*, et se réduit à elle essentiellement lorsque E_l est égale à l'énergie de bande, en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a vu sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$, et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$. Donc, il semble nécessaire de poser E_l simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables, et d'utiliser d'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de E_l , et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, tandis que ces stratégies marchent bien dans

plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres, et la raison de cet échec est liée à la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition, et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées $u_{lm}^{\alpha}(r)y_{lm}$ et $\dot{u}_{lm}^{\alpha}(r)y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec la même l . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur d'étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence.

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur étendus varient selon le choix de El . Dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les basses LAPW et l'état du cœur qu'un faux composant connu sous le nom de bande fantôme apparaît dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec El ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde semi-cœur. Malgré que, ces bandes fantômes soient facilement indentifiables, elles ont une petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et ont le caractère l de l'état du cœur. Mais toutefois, leur présence empêche les calculs d'aboutir sans la modification de El . la solution idéal pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné.

III.3. Développement en orbitales locales:

Le but de la méthode *LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation El [10]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de El n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [11,12] et les métaux de transition [13,14]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.3.1. La méthode LAPW+LO:

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. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. *Singh [15]* a donné ces orbitales, notées « *LO* » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha (r \in \text{II}) \\ [a_{lm} u_l(r, E_l) + b_{lm} u_l(r, E_l) + C_{lm} u_l(r, E_l)] y_{lm}(r) & r < R_\alpha (r \in \text{I}) \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients a_{lm} et b_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode *LAPW* est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode *LAPW* dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.3.2. La méthode APW+lo:

Le problème rencontré dans la méthode *APW* était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode *LAPW+LO* mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes *APW* et *LAPW+LO* acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et *Singh* [16] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode *APW* et ceux de la méthode *LAPW+LO*. Cette méthode est appelée « *APW+lo* » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode *LAPW+LO*) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode *APW*. Elle consiste à utiliser une base *APW* standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait 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 définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivantes :

- ✓ Des ondes planes *APW* avec un ensemble d'énergies E_l fixées:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \exp i (G + k) r & \left\{ \begin{array}{l} r \succ R_\alpha (r \in \text{II}) \\ r \prec R_\alpha (r \in \text{I}) \end{array} \right. \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

- ✓ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode *LAPW+LO* définies par:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & \left\{ \begin{array}{l} r \succ R_\alpha (r \in \text{II}) \\ r \prec R_\alpha (r \in \text{I}) \end{array} \right. \\ [a_{lm} u_{lm}(r, E_l) + b_{lm} u_{lm}(r, E_l)] y_{lm}(r) & \left\{ \begin{array}{l} r \succ R_\alpha (r \in \text{II}) \\ r \prec R_\alpha (r \in \text{I}) \end{array} \right. \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Dans un calcul, une base mixte *LAPW* et *APW+lo* peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états *3d* des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base *APW+lo* et le reste avec une base *LAPW* [17].

III.4- Le concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [18] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de *Fourrier* dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « *Full-Potential* ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$v(r) = \begin{cases} \sum_k v_k \exp ikr & \left\{ \begin{array}{l} r \succ R_\alpha (r \in \text{II}) \\ r \prec R_\alpha (r \in \text{I}) \end{array} \right. \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_k v \rho_k \exp ikr & \left\{ \begin{array}{l} r \succ R_\alpha (r \in \text{II}) \\ r \prec R_\alpha (r \in \text{I}) \end{array} \right. \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

III.5. Le code Wien2k:

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Balha* et *Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de *Vienne* (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par *Blaha*, *Schwartz* et *Luitz* [19]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électrique [20,21], les

systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [22], les oxydes non ferromagnétiques [23] et même les molécules [24].

En partant d'une densité initiale définie à partir d'une somme de densité Atomiques, Wien2k [25].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 ΔE pour délimiter les états électroniques qui vont être traités comme états de cœur ou comme états de valence (typiquement, un intervalle de 6 à 8Ry sépare ces deux types d'états). Un paramètre essentiel est *Ra minKmax* qui correspond au produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la plus grande valeur de $_K$. Les vecteurs $_K$ qui déterminent la base d'ondes planes dans la région (I) sont choisis dans une sphère de rayon *Kmax*. Le paramètre *Ra minKmax* 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.

Chapitre III La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet(FP-LAPW)

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,.....

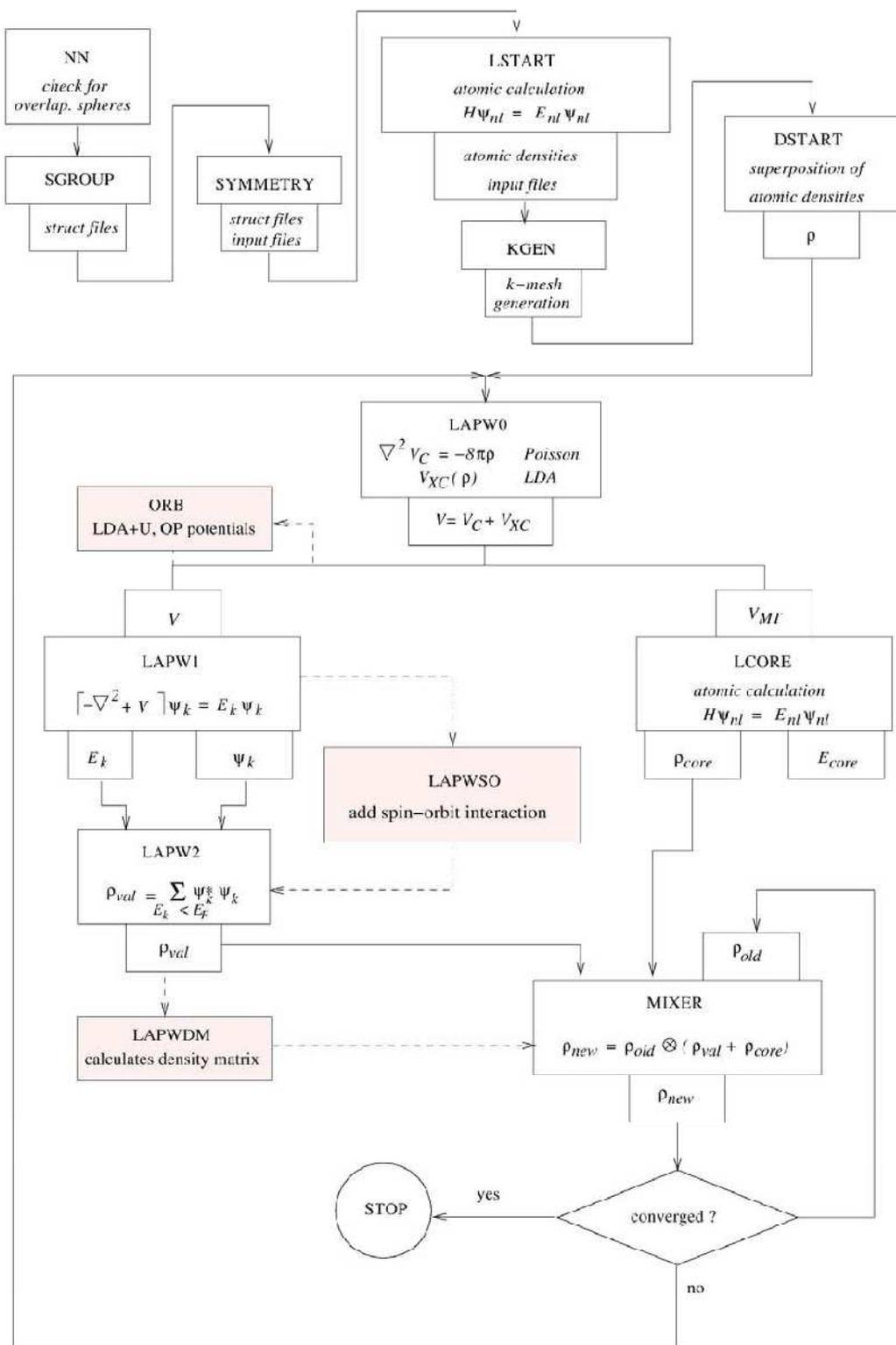


Figure III.2 : L'organigramme des programmes du code wien2k.

Références bibliographiques

- [1] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [2] J. C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, **35** (1937).
- [3] T. Loucks. The Augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York (1967).
- [4] Im Tsidilkovski, Band structure of semiconductors, **19**, 35 (1982).
- [5] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 2041(1975).
- [6] D. D. Koelling and G. O. Abrman, J. Phys. F**5**, 2041 (1975).
- [7] O. K. Andersen, Phys. Rev. B**12**, 3060 (1975).
- [8] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F **5**, 661 (1979).
- [9] D. Singh, Phys. Rev. B **44**, 6388 (1991).
- [10] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [11] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991).
- [12] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992).
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991).
- [14] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990).
- [15] D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
- [16] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
- [17] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. **64**, 195134 (2001).
- [18] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. **212**, 662 (1979).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).
- [20] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. **52**, 153 (1989).
- [21] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75**, 3545 (1995).

[22] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).

[23] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist **81**, 545 (1996).

[24] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).

[25] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).

chapitre VI
résultats et discussions

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1. Détails et techniques de travail	51
IV.2. Propriétés structurales	52
IV.3. Propriétés élastiques	58
IV.3. 1. Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques	58
IV.3. 2. Déformation.....	61
IV.3. 2.a Déformation par dilatation.....	61
IV.3. 2.b. déformation par allongement	61
IV.3. 2.c. Déformation par cisaillement.....	62
IV.4. Les propriétés électroniques.....	66
IV.4.a. La structures des bandes	66
IV.4.a.1. La structure de bande d' Al_2Sc	67
IV.4.a.2. Les structure de bande d' Al_2Y et Al_2La	69
IV.4.b. Les densités d'état (DOS)	73
IV.4.b.1 les densités d'états du Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La	73
IV.5 Résumé des principaux resultants.....	78
Références bibliographiques.....	79

Avec les développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployé pour une meilleure compréhension du comportement de matériaux. Comprendre la physique d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de ces diverses propriétés structurales, électroniques. Pour cela, on a trouvé des techniques d'investigations s'appeler : la simulation joué un rôle important dans la détermination de ces propriétés. Cette dernière fait minimisée les dépenses des expériences coûteuses, dangereuse où même inaccessible au laboratoire et modéliser les phénomènes difficile ou impossible a réalisés expérimentalement. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FP-LAPW [1, 2, 3] implémentée dans le code *Wien2K* [4].

Notre étude a porté sur la recherche de bonnes propriétés structurales, élastiques et électroniques de matériaux $Al_2X(X=Sc, Y, La)$. Cependant ces connaissances passent par une bonne compréhension des propriétés fondamentales du solide. Toutes les propriétés physiques sont en effet corrélées de manière directe aux propriétés électroniques.

IV.1. Détails et techniques de travail

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs par une approche *ab-initio* dite la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Celle-ci est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [5] implémentée dans le code *WIEN2K*.

Pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrisée par *Perdew, Burke, Ernzerhof* (1996) [6].

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrées dans le but de définir une densité de départ, pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de **Schrödinger** qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Par suite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Avant se lancer des calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrées qui contrôlent la densité initiale de calcul. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- La taille de la base d'ondes planes par le choix du cutoff E_c (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 point K)

Plusieurs types de calcul *ab-initio* ont déjà démontré que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures atomiques peut être calculée assez précisément par la **GGA**. Par conséquent, il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale pour la structure donnée. Cependant, cette approche simple devient pratiquement impossible pour les systèmes qui possèdent un degré de liberté égale à plus de trois. En d'autres termes, les structures avec défauts, surfaces et interfaces sont généralement très difficiles à étudier.

Les fonctions de base, les densités électroniques, sont étendus en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques (les sphères atomiques) avec un cutoff $l_{max} = 10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Dans ces calculs, on a utilisé un rayon R_{mt} pour l'aluminium, le scandium, l'yttrium et le lanthane égal à 2.30 ua, 2.5 ua, 2.5 ua et 2.5 ua respectivement. On a pris le paramètre $R_{mt.kmax}$ (R_{MT} : le rayon minimum de la sphère atomique et K_{max} : le vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) qui contrôle la taille des bases égale à 7.

Tandis qu'on a estimé le nombre total des points spéciaux K dans la zone irréductible de Brillouin **IZB** en répétant le calcul avec différents points. On a trouvé la convergence de calcul est correspond à $K_{spéciaux}=13$ points.

IV.2. Propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales dans la physique des matériaux joue un rôle très important, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Plusieurs types de calcul *ab-initio* ont déjà montrés que l'énergie totale d'un solide dans différentes structures

atomiques peut être calculée assez précisément par la **GGA**. Il est possible de déterminer l'énergie la plus basse par le calcul de l'énergie totale pour différentes structures possibles.

Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs volumes au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [7] donnée par :

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

Où : B_0 et B' sont respectivement le module compressibilité à l'équilibre et sa première dérivée par rapport à la pression et V_0 étant le volume à l'équilibre de la maille élémentaire. Le module de rigidité B est déterminé par l'équation :

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

Nous avons utilisé les deux approximations pour déterminer La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La , l'approximation de la densité locale (LSDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) .

Dans les Figures.[IV.1.(a,b), IV.2(a,b), IV.3(a,b)]ci-dessous nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composées Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La .

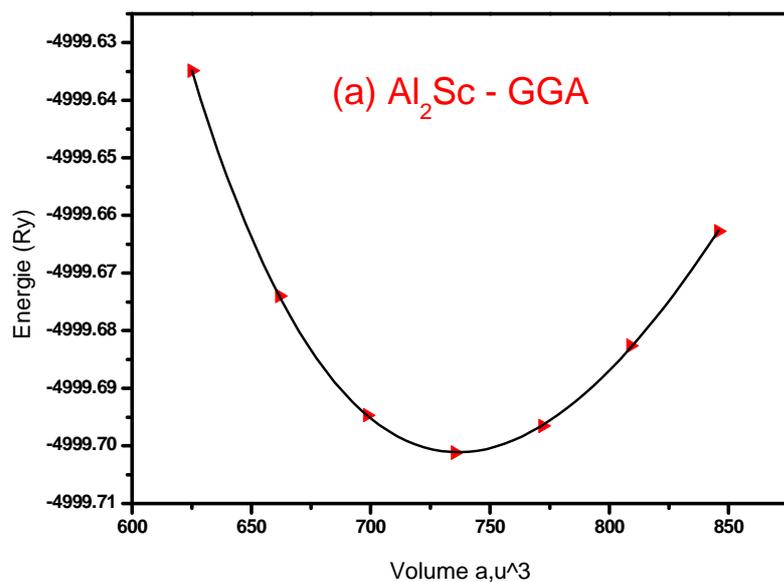


Figure. IV.1.(a): la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par **GGA** du compose Al_2Sc

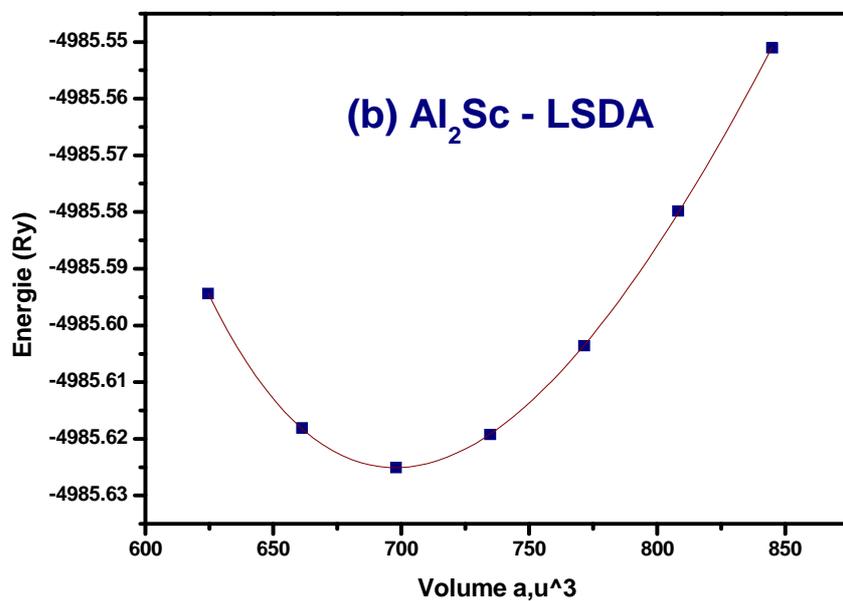


Figure. IV.1.(b): la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par **LSDA** du compose Al_2Sc

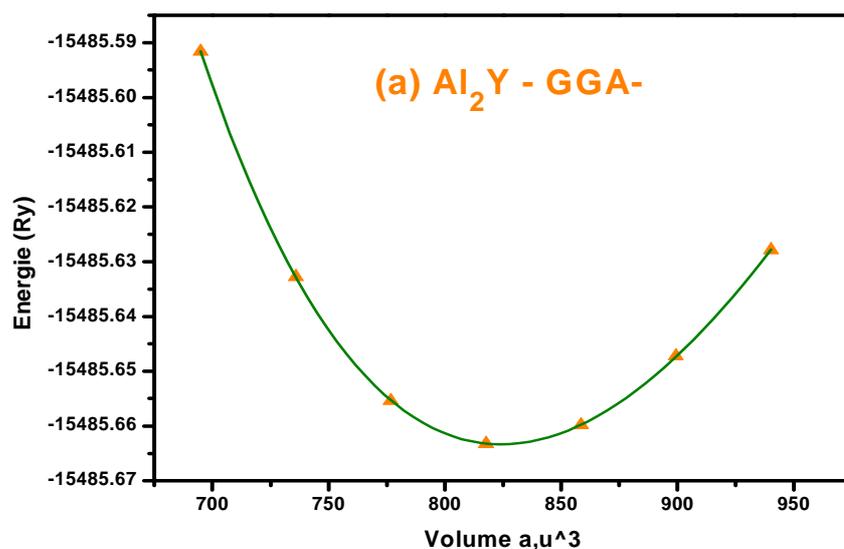


Figure.

IV.2.(a): la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par GGA du composé Al_2Y

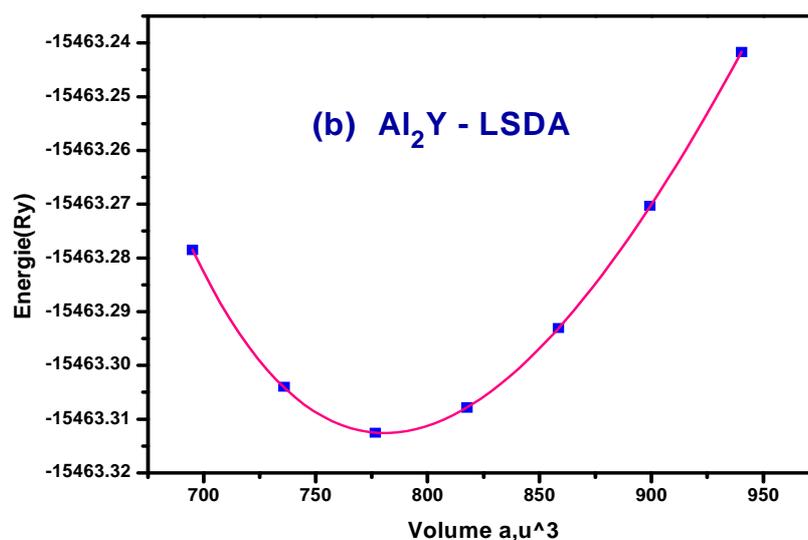


Figure. IV.2.(b): la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par LSDA du composé Al_2Y

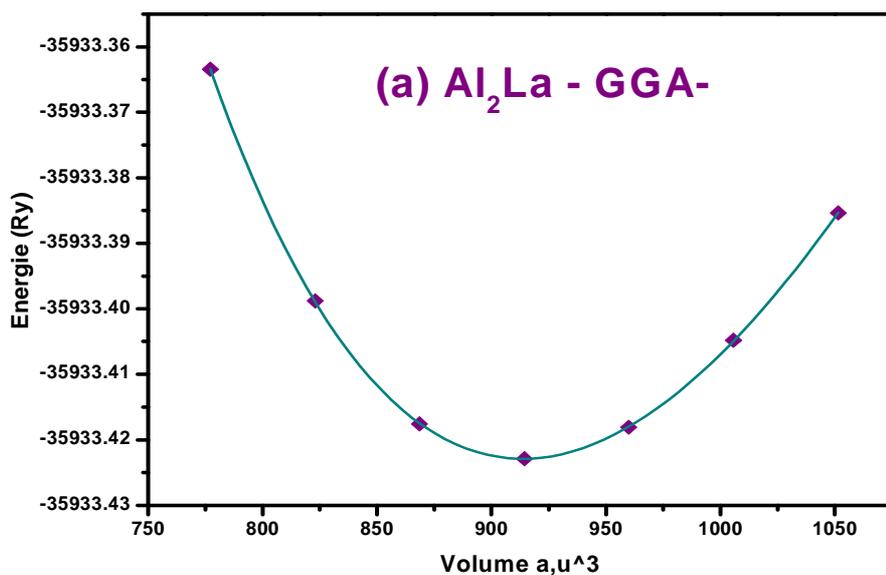


Figure. IV.3.(a): la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par **GGA** du composé Al_2La

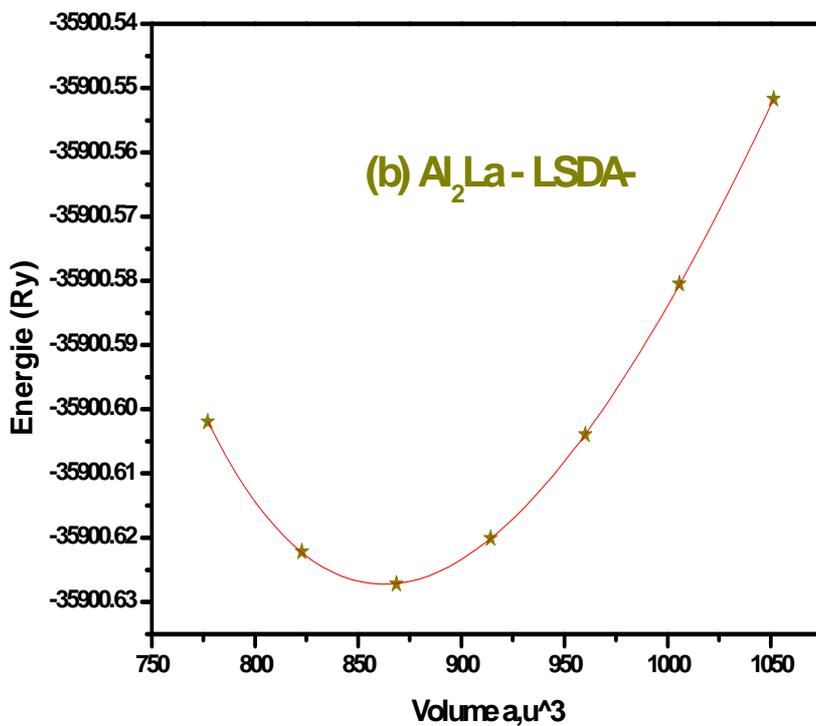


Figure. IV.3.(b): la variation de l'énergie en fonction du volume calculée par **LSDA** du composé Al_2La .

Les résultats des paramètres de réseau obtenus ainsi que d'autres expérimentales trouvés en littérature pour les composés Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La sont portés sur le tableau **IV.1**

Tableau IV.1. Le paramètre du réseau(a_0), module de compressibilité(B) ainsi que son dérivé(B') des Composés Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La

Métaux	Structure et groupe spatial	Paramètres	nos calculs		expérimentale	théorique	
			GGA	LSDA		GGA	
Al_2Sc	cubique Fd3m C15	a_0 (Å)	7.586	7.4509	7.58 ^g	7.562 ^a	7.575 ^b 7.58 ^c 7.573 ⁱ
		B (Gpa)	88.093	96.834	/	89.23 ^a	92 ^d 91 ^e 89.49 ⁱ
		B'	3.985	4.235	/	3.67 ^a	4.17 ⁱ
Al_2Y	cubique Fd3m C15	a_0 (Å)	7.876	7.735	7.855 ¹⁰	7.852 ^a	7.861 ^f 7.868 ^g 7.881 ⁱ
		B (Gpa)	78.673	86.835	82 ¹¹	79.371 ^a	82.001 ^h 79.41 ⁱ
		B'	3.8046	4.076	/	3.98 ^a	4.09 ⁱ
Al_2La	cubique Fd3m C15	a_0 (Å)	8.150	7.995	8.153 ¹²	8.127 ^a	8.150 ^g 8.150 ⁱ
		B (Gpa)	66.551	74.005	71 ¹¹	67.453 ^a	71 ^g 66.69 ⁱ
		B'	3.787	4.038	/	3.69 ^a	3.97 ⁱ

^a Ref. [9] ^b Ref. [13] ^c Ref. [14] ^d Ref. [15] ^e Ref. [16] ^f Ref. [17] ^g Ref. [18]

^h Ref.[19] ⁱRef.[20]

les résultats obtenus avec l'approximation GGA pour les trois composés Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La . respectivement sont en bon accord dont le paramètre du réseau a avec les résultats expérimentale[8,10,12] et théoriques[14,18,20] d'autre part les valeurs trouvés avec la LSDA sont légèrement inférieurs aux données expérimentales[8,10,12].

On note que:

- Au qu'une valeur trouvée par la LSDA en littérature pour les trois composés. Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La .
- pour le module de compressibilité du composé Al_2Sc au qu'une valeur expérimentale a été trouvée.

Les valeurs expérimentales [11] du module de compressibilité pour les deux composés Al_2Y et Al_2La sont bien plus élevée que les valeurs trouvées par la **GGA**. Cette remarque a été observée dans la plupart des travaux basés sur la **GGA**. Donc les résultats obtenus avec la GGA sont sous-estimés. Tandis qu'ils sont légèrement inférieurs aux données théoriques [9,15,16,19,20] pour les trois matériaux .nous remarquons d'autre part que les valeurs obtenus avec la LSDA sont légèrement supérieures aux données expérimentales[11].

IV.3. Les propriétés élastiques:

Les constantes élastiques d'un matériau décrivent sa réponse à une contrainte mécanique appliquée ou, réciproquement, la contrainte exigée pour maintenir une déformation donnée.

IV.3.1 Expression de l'énergie et du tenseur des constantes élastiques

On définit la déformation u de la manière suivante : soit x_1, x_2, x_3 les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et $X_1 = x_1 + u_1$, $X_2 = x_2 + u_2$, $X_3 = x_3 + u_3$ les coordonnées après déformation, E l'énergie et V_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur des déformations se définit par :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (\text{IV.3})$$

Si on effectue un développement quadratique de l'énergie par rapport aux variables ε_{ij} on obtient :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{IV.4})$$

Avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} \quad (\text{IV.5})$$

Le tenseur C_{ijkl} est appelé tenseur des constantes élastiques. De plus, le théorème de Schwartz permet d'écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (\text{IV.6})$$

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad (\text{IV.7})$$

Le tenseur des contraintes est défini par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad (\text{IV.8})$$

On se place près d'un point d'équilibre, c'est-à-dire d'un minimum de l'énergie donc :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} = 0 \quad (\text{IV.9})$$

Alors :

$$\sigma_{ij} = \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (\text{IV.10})$$

Le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} donne donc la relation linéaire entre la déformation et la contrainte (loi de Hooke).

Le nombre des constantes C_{ijkl} est égal à 81, et l'ensemble de ces constantes forme également un tenseur. Il faut cependant noter que ces valeurs sont réduites de façon générale à 36 valeurs distinctes lorsque on utilise la notation $\sigma_i = \sum_{j=1}^3 C_{ij} \varepsilon_j$ et ces dernières se réduisent en plus à 21 si on exploite certaines propriétés générales de symétrie [21].

Pour les cristaux de symétrie cubique, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie [22] et prend la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.11})$$

Alors Un cristal cubique possède seulement trois modules d'élasticité indépendants à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} , dont chacun représente trois constantes égales : ($C_{11} = C_{22} = C_{33}$; $C_{12} = C_{23} = C_{31}$; $C_{44} = C_{55} = C_{66}$).

Pour plus de détails, nous recommandons l'exposé complet sur les tenseurs de la contrainte et des constantes élastiques donné par Nye [23].

Les conditions de stabilité mécanique sont obtenues en imposant que

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} \geq 0 \\ C_{11} + 2C_{12} \geq 0 \\ C_{44} \geq 0 \end{cases} \quad (*)$$

IV.3.2 Déformations

Pour calculer les constantes élastiques, on impose une déformation au cristal et on étudie sa réponse (contraintes et énergie). Plusieurs déformations différentes doivent être appliquées pour calculer entièrement le tenseur des constantes élastiques. Nous présentons ici celles que nous avons choisies. Dans ce qui suit δ est un incrément infinitésimal.

IV.3.2.a Déformation par la dilatation (symétries du cristal inchangées) :

$$\sigma = \begin{pmatrix} (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ (C_{11} + 2C_{12})\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.12})$$

$$E = 9BV_0 \frac{\delta^2}{2} \quad (\text{IV.13})$$

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

IV.3.2.b Déformation par allongement (le cristal devient quadratique) :

$$\sigma = \begin{pmatrix} C_{11}\delta \\ C_{12}\delta \\ C_{12}\delta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.14})$$

$$E = V_0 C_{11} \frac{\delta^2}{2} \quad (\text{IV.15})$$

IV.3.2.c. Déformation par cisaillement (le cristal devient rhomboédrique) :

$$\sigma = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \\ 2C_{44}\delta \end{pmatrix} \quad (\text{IV.16})$$

$$E = 6V_0 C_{44} \delta^2 \quad (\text{IV.17})$$

Dans le Tableau IV.2, nous récapitulons les propriétés élastiques calculées pour les trois composés Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La avec les deux approximations GGA et LSDA et Nous avons également regroupés des résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

Tableau IV.2 : Les constantes élastiques(c_{11},c_{12},c_{44}) le module de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de poisson (σ) pour les composés Al_2Sc, Al_2Y et Al_2La en utilisant les deux approximations LSDA et GGA (les valeurs sont en GPa).

Métal	Reference	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A	σ	E	G	G/B	$C_{12}- C_{44}$
	Présent-GGA	190.470	39.913	67.885	0.901	0.169	174.78	74.741	0.848	-27.97
	Présent-LSDA	207.784	41.737	74.965	0.902	0.168	192.31	82.26	0.849	-33.22
	Al₂Sc EXP	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	Théorique ^a	191.127	44.394	70.584	0.962	0.152	169.654	71.697	0.803	-26.19
	Théorique ^d	214.00	36.00	72.00	/	0.17	181.00	78.00	/	/
	Théorique ⁱ	186.75	40.86	65.68	0.90	0.195	163.72	68.5	/	/
	Présent-GGA	171.445	34.387	57.288	0.83	0.176	152.856	64.98	0.825	-22.90
	Présent-LSDA	188.916	37.591	57.891	0.764	0.188	162.149	68.20	0.785	-20.30
	Al₂Y EXP [11]	176.00	34.00	56.00	/	/	/	/	/	/
	Théorique ^a	176.963	35.711	60.855	0.863	0.14	152.335	64.542	0.813	-25.144
	Théorique ^d	190.00	34.00	62.00	/	0.20	163.00	69.00	/	/
	Théorique ⁱ	168.62	34.81	54.36	0.813	0.202	142.01	59.08	/	/
	Présent-GGA	136.585	31.295	44.348	0.842	0.196	121.145	50.62	0.760	-13.053
	Présent-LSDA	155.570	34.594	47.337	0.782	0.199	133.545	55.68	0.752	-12.747
	Al₂La EXP[11]	148.00	32.00	43.00	/	/	/	/	/	/
	Théorique ^a	143.839	32.225	44.181	0.792	0.176	117.398	48.514	0.719	-11.956
	Théorique ^d	151.00	39.00	44.00	/	0.21	120.00	48.00	/	/
	Théorique ⁱ	134.51	32.79	40.98	0.806	0.226	109.58	44.69		

^a Ref [9] et ^d Ref [15] ⁱRef[20].

A partir de tableau **IV.2**, nos valeurs calculer avec la GGA pour les deux composés Al_2Y et Al_2La ne sont pas loin aux valeurs expérimentaux[11], il sont légèrement inférieur. D'autre part les constantes calculer avec la LSDA sont supérieures aux données expérimentales, on note que les constantes élastiques du Al_2Sc n'ont pas été mesurés expérimentalement.

Les valeurs obtenus en utilisant la GGA Pour les composés Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La sont en bon accord avec les résultats théoriques[9,20,20] respectivement, l'accord est moins bon pour les autres résultats.

D'après le tableau **IV.2**, on remarque pour ces composés que:

- ❖ avec l'augmentation du nombre atomique, les valeurs des constantes élastiques diminuent allant de Al_2Sc à Al_2Y à Al_2La , ceci indique que Al_2Sc est plus rigide que Al_2Y est plus rigide que Al_2La .
- ❖ nous pouvons voir que les intermétalliques que nous avons étudié sont mécaniquement stable parce que leur constantes élastiques satisfont les critères de stabilité:
 $C_{11} - C_{12} > 0$; $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$; $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$

A partir des constantes élastiques nous obtenons le paramètre d'anisotropie A donné par l'expression :

$$A = \left(\frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \right) \quad (IV.18)$$

Pour un cristal isotropique A est égal à 1, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à 1 signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope. D'après les valeurs de A listées dans le Tableaux **IV.2** les composés étudiés sont anisotropes.

On peut obtenir d'autres propriétés élastiques importantes pour les différentes applications Technologues. à partir des équations suivantes [24] :

σ : le coefficient de Poisson qui permet de caractériser la traction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Il prend la valeur entre - 1 et 0.5.

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

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 .

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{IV.19})$$

$$E = 3B G_H / (3B + G_H) \quad (\text{IV.20})$$

Il existe deux méthodes pour le calcul du module de cisaillement isotrope d'un matériau monophasique, polycristallin et statistiquement isotrope, définies par Voigt en 1928 [25] et Reuss en 1929 [26].

- ✓ La méthode de Voigt correspond à l'application d'une contrainte uniforme (σ) sur la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$G_v = \frac{3c_{44} + c_{11}}{5} \quad (\text{dans le cas d'un système cubique}) \quad (\text{IV.21})$$

- ✓ La méthode de Reuss correspond à l'application d'une déformation uniforme (ε) de la maille, et donne le module de cisaillement comme fonction des constantes élastiques :

$$G_R = 5c_{44}(c_{11} - c_{12}) / 4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12}) \quad (\text{IV.22})$$

Le module de cisaillement G est donné par la moyenne arithmétique de G_v et G_R :

$$G = (G_v + G_R) / 2 \quad (\text{IV.23})$$

La pression du Cauchy est défini comme la différence entre C_{12} - C_{44} . si la pression est positive (négatif), on s'attend à ce que le matériau soit malléable (fragile). La pression du Cauchy calculé est négative pour tous les composés qui prouvent clairement que ces intermétalliques sont fragile dans la nature. Une autre quantité physique de ductilité est le rapport G/B [27]. si ce rapport est plus élevé le matériau soit fragile. Du tableau IV.2 on peut impliquer que ces composés sont fragiles dans la nature puisque ce rapport change de 0.76 à 0.84.

Nos résultats concernant les modules de Young (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (σ) des trois composés en utilisant la LSDA et la GGA sont énumérés

dans le Tableau IV.2 D'après ces résultats E et G de Al_2Sc sont plus grands que ceux de Al_2Y et ces derniers sont plus grands que ceux de Al_2La , donc Al_2Sc est plus résistant à la traction et au cisaillement que Al_2Y et Al_2La .

le coefficient de Poisson (σ) qui indique au sujet de la stabilité du cristal contre le cisaillement. Les matériaux Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La ne se déforment pas à la limite inférieure et à la limite supérieure donc le volume reste inchangé.

IV.4. 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 les structures de bandes, les densités d'états.

On a utilisé la méthode *FP-LAPW* pour calculer les structures de bande et les densités d'état électronique (*DOS*) des matériaux Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La .

IV.4.a. La structure de bandes électroniques

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. A partir de l'équation de dispersion $E(k)$ qui représente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs, grâce à cette relation on peut tirer des grandeurs importantes telles que l'énergie de gap (E_g), la masse effective, les transitions électroniques et la largeur de la bande de valence....

Selon la valeur de l'énergie de gap, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, demi-métal et conducteur.

Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergie employant l'approche de la *GGA* et *LSDA* à l'aide d'un calcul *self-consistent (SCF)*, en injectant les paramètres structuraux trouvés dans la section précédente. Les figures IV.4 -IV.5 IV.6. représentent la structure de bande pour les composés Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La , respectivement.

IV.4.a.1. La structure de bande d' Al_2Sc

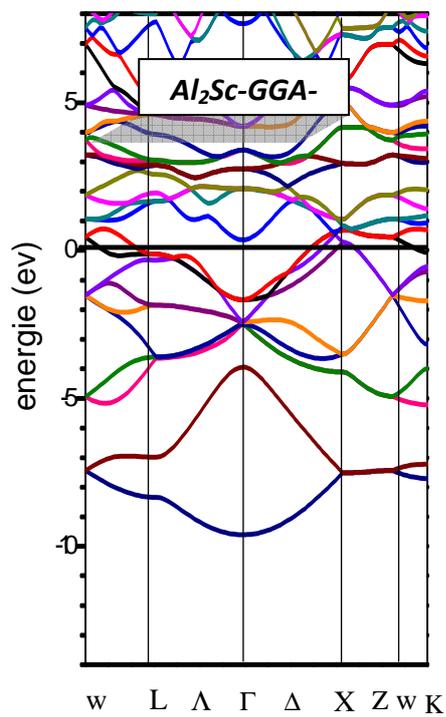
La structure de bande du Al_2Sc est tracée sur la figure (IV.4.) dans l'intervalle d'énergie $[-14 ; 8]$ eV. Cette dernière est établie suivant les directions principales de la zone de Brillouin, suivant les points de haute symétrie $W, L, \Lambda, \Gamma, \Delta, X, Z, W$ et K . Pour le calcul de l'énergie totale, tel que 2500 point K dans la première zone de Brillouin correspondant à 320 points spéciaux dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

Les bandes peuvent être regroupées en trois régions distinctes. la premier région situe dans l'intervalle énergétique $[-10,-5]$ elle est due aux états Al s. la deuxième région allant de -5 jusqu'à niveau de Fermi Elle résulte essentiellement des états Sc d. la troisième région allant de niveau de Fermi jusqu'à $+8eV$ représente les états Sc d.

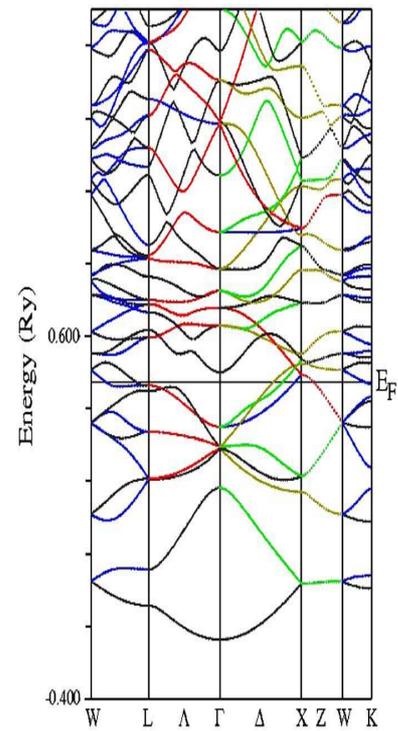
Nous voyons bien qu'il y a un chevauchement entre le haut des états de la bande de valence et le bas des états de la bande de conduction près des points Λ et X , constate l'absence de gap.

Le chevauchement de bandes qui apparaît au niveau de Fermi, confirme le caractère métallique de ce composé.

Nos résultats obtenus dans l'approximation *LSDA*, et *GGA* pour Al_2Sc ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes.



(a)



(b)

figure. IV.4. Structure de bande du composé Al_2Sc avec GGA

(a) présent travail (b) autre travail [9]

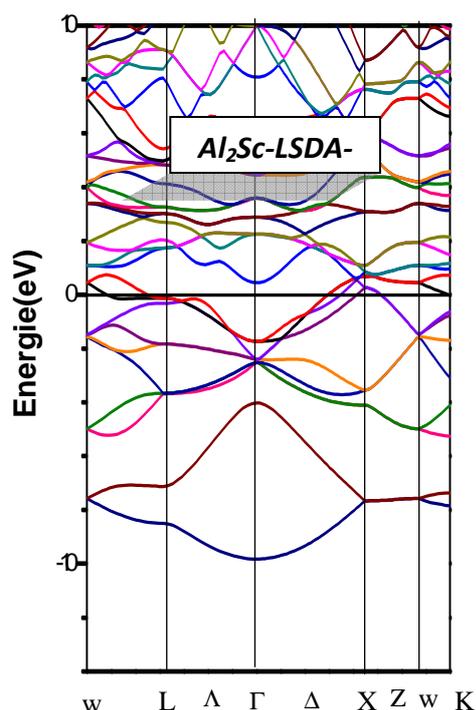


figure. IV.4.c. Structure de bande du composé Al_2Sc avec $LSDA$.

IV.4.a.2. La structure de bande d' Al_2Y et Al_2La

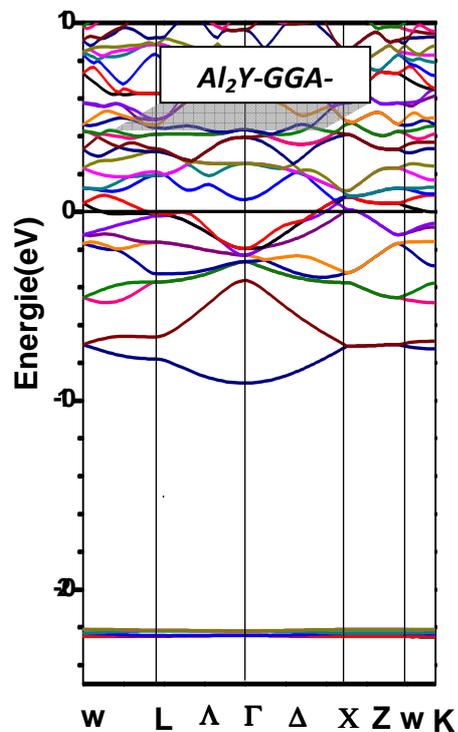
Les figures IV.5, IV.6 représentent les structures de bande des deux composés Al_2Y et Al_2La . Pour les réaliser, on a pris 2500 points k dans la zone BZ afin d'engendrer 320 points irréductibles. Le dessin est réalisé dans cette zone, suivant les points de haute symétrie $W, L, \Lambda, \Gamma, \Delta, X, Z, W$ et K , et en fonction de l'énergie allant de $-25 eV$ au-dessous du maximum de la bande de valence pris comme zéro, jusqu'à $+10 eV$ au-dessus.

Nous avons également reporté dans les figures IV-5.b et IV-6.b des résultats théoriques [9], qui sont très similaires avec notre travail.

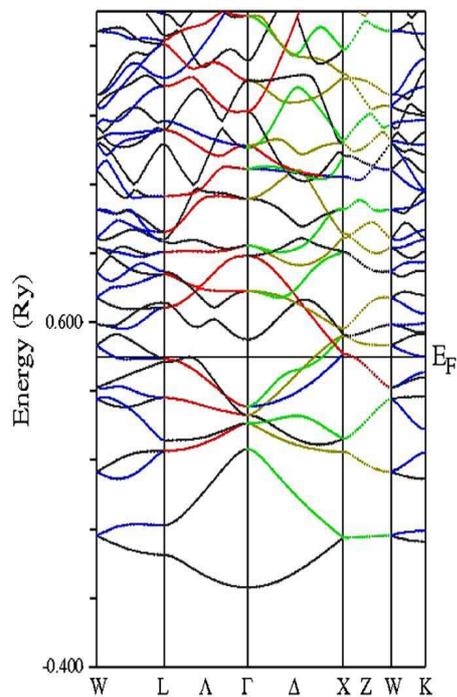
La dispersion des bandes de valence des deux matériaux montrée sur les deux figures IV.5 et IV.6 est assez similaire, sauf que Al_2Y possède un groupe de bande près de $-22.30 eV$ correspondant à l'état Yp et que Al_2La en possède une près de $-17 eV$ correspondant à l'état $La p$ juste au-dessous des états Al .

Nous voyons bien qu'il y a un chevauchement entre le haut des états de la bande de valence et le bas des états de la bande de conduction, constatant l'absence de gap.

Le chevauchement de bandes qui apparait au niveau de Fermi, confirme le caractère métallique de ces matériaux.



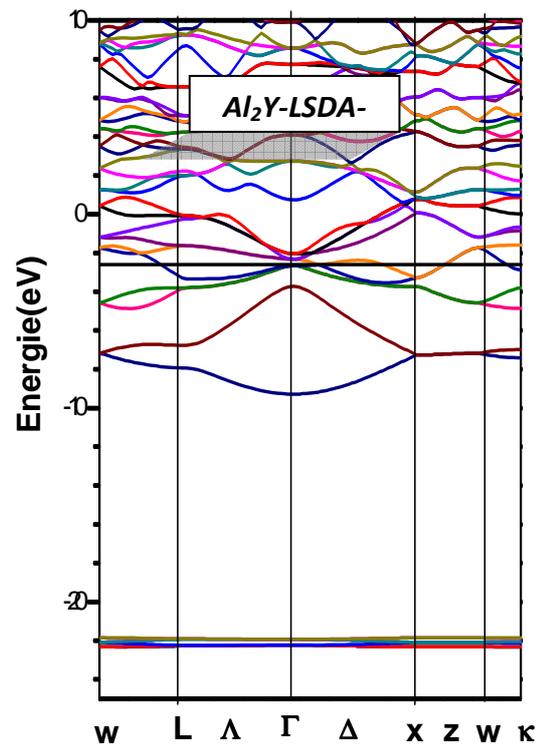
(a)



(b)

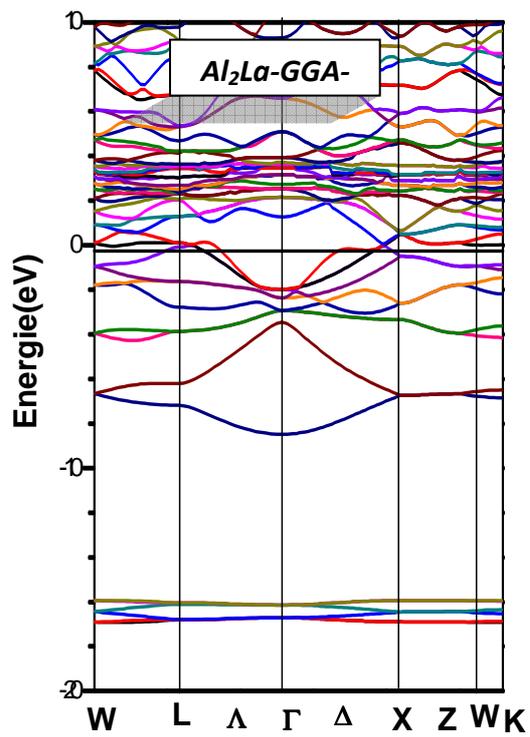
figure. IV.5. Structure de bande du composé Al_2Y avec GGA

(a) présent travail, (b) autre travail[9]

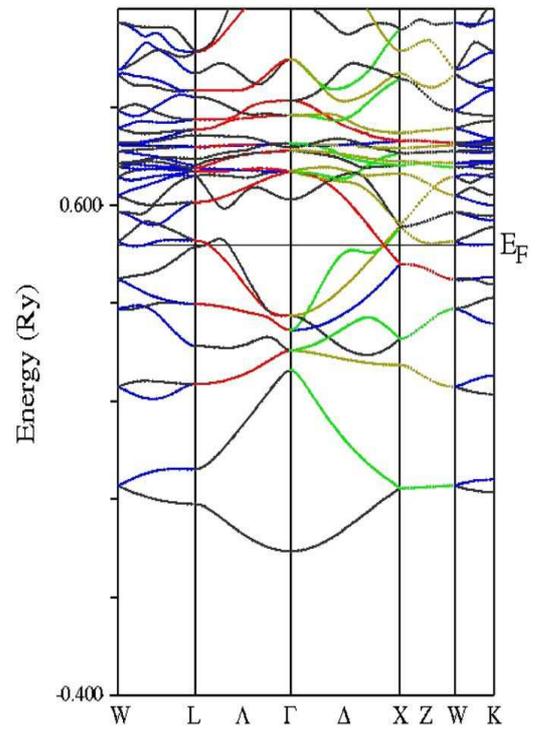


(c)

Figure. IV.5.c. Structure de bande du composé Al_2Y avec LSDA



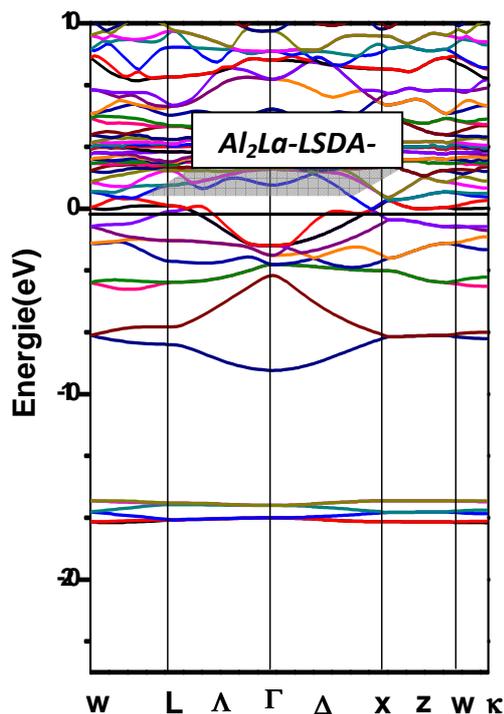
(a)



(b)

figure. IV.6. Structure de bande du composé Al_2La avec GGA

(a) présent travail, (b) autre travail [9]



(c)

Figure. IV.6.c. Structure de bande du composé Al_2La avec LSDA

IV.4.b. Densité d'états (DOS) :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique important pour comprendre de nature de la structure de bandes électroniques. La plupart propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaitre la nature des liaisons chimiques dans un matériau (calculant le taux d'occupation de chaque état électronique) et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

IV.4.b.1 Densité d'états du Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La

Les densités d'états totale (Dos) obtenues par la méthode FP-LAPW des intermétalliques Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La dans la structure cubique a face centre sont exposées dans les figures(IV.7,IV.8,IV.9) respectivement.

Le haut de la bande de valence est choisi comme origine de l'échelle des énergies. L'analyse des courbes des densités d'états partielles d'un matériau permet de connaître les états électroniques contribuant aux différents pics et sous-bandes de la densité d'états totale du matériau.

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (DOSP) obtenus pour Al_2Sc , Al_2Y et pour Al_2La sont tracées dans l'intervalle d'énergie $[-14, 10] \text{ eV}$ pour Al_2Sc et dans l'intervalle $[-25, 14] \text{ eV}$ pour Al_2Y et Al_2La

A partir de la figure IV.7, il ressort clairement l'existence de quatre régions distinctes pour le matériau Al_2Sc .

La première région est localisée à environ $[-9, 7 \text{ eV}, -7,47 \text{ eV}]$ au dessous du niveau de Fermi de Al_2Sc . Cette région est composée entièrement des états Al s avec une faible contribution des états Al p, Sc s et Sc p. La deuxième région est de $[-7, 47 \text{ eV}, -5,40 \text{ eV}]$ est due aux états Al s avec faible dominance des états Al p, Sc s et Sc p. La partie entre $-5,40 \text{ eV}$ jusqu'au niveau de Fermi représente la partie supérieure des états de la bande de valence. Elle résulte essentiellement des états Sc d avec une faible participation d'autres états.

La bande de conduction qui apparaît sur la figure IV. 7 montre seulement son bas. Elle se compose d'une seule bande très large située entre 0 à 10 eV. Elle résulte essentiellement des états Sc d avec une non négligeable contribution des états du Al s et une faible participation des états Al p, Sc s et Sc p.

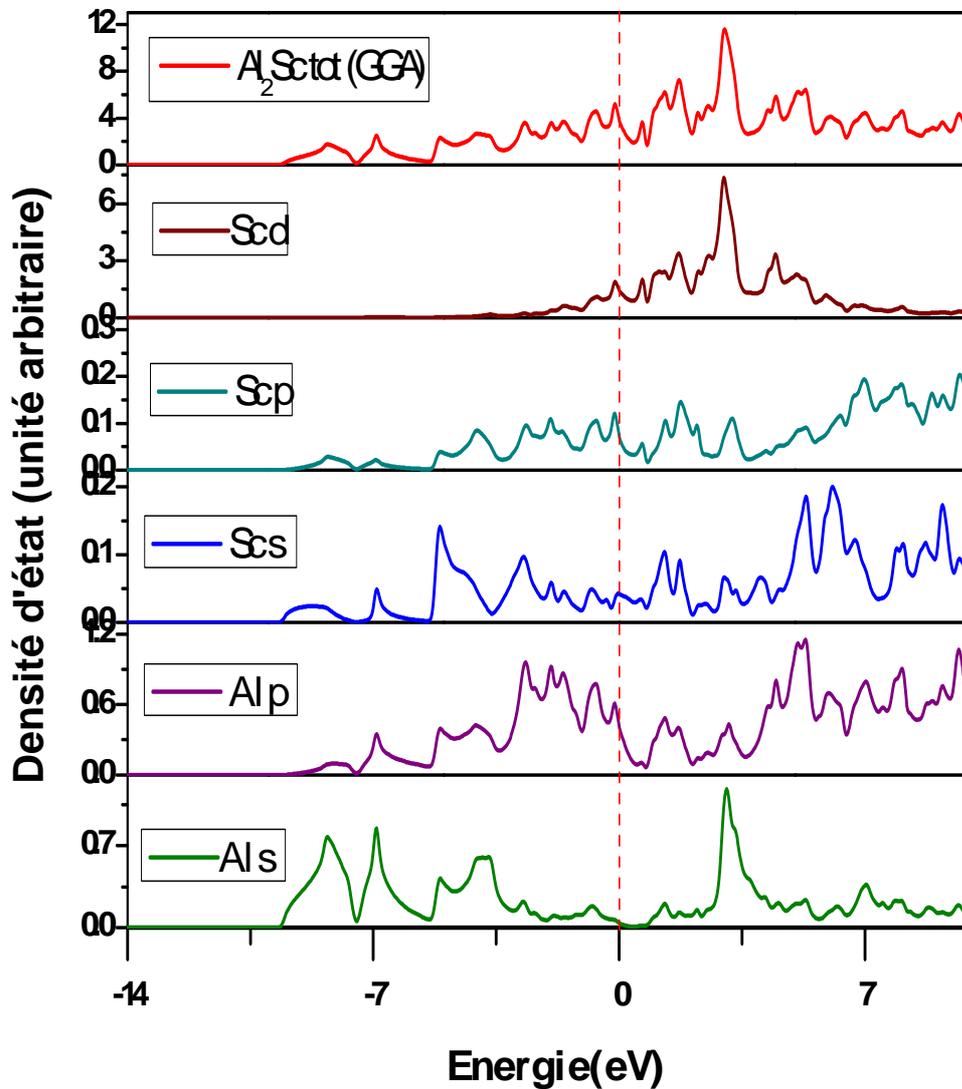


Figure. IV.7 Les densités partielles et totales du composé Al_2Sc avec l'approximation GGA.

La figure IV.8 présente les densités d'états électroniques partielles pour Al_2Y , il apparaît quatre parties : trois dans la bande de valence et une seule bande très large dans la bande de conduction.

La première structure à plus basse énergie s'étend de -24.83 eV à -23.36 eV due principalement de l'état Y p.

La deuxième partie est large de 2.78 eV présente un pic principalement due aux états Y p.

La troisième partie située entre -7.49 eV et -3.46 eV est essentiellement due aux états Al s et Y d et un petit effet des états Al p, Y s .

Le bas de la bande de conduction de 0 eV à 14 eV représente une seule bande très large est due par la contribution des états Y d et Al p avec une faible contribution des états Al p, Y s .

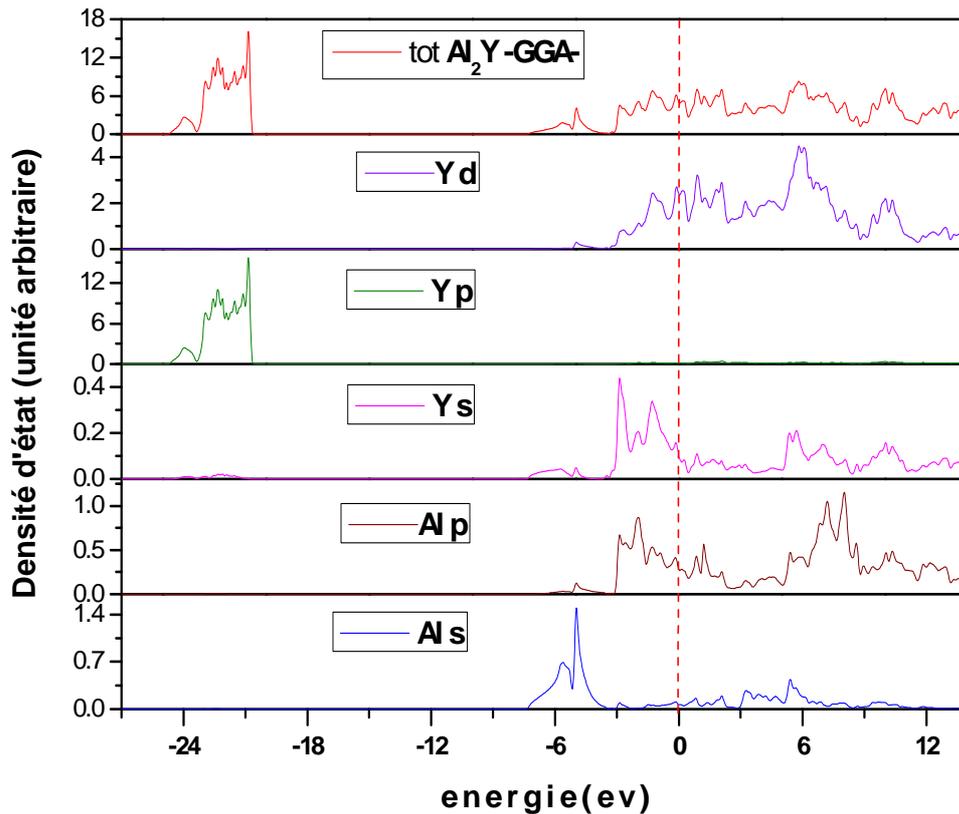


Figure. IV.8 Les densités partielles et totales du composé Al_2Y avec l'approximation GGA.

La figure IV.9 présente les densités d'états électroniques et partielles pour Al_2La , la bande de valence est constituée de trois sous bandes. La première est large de 5.28 eV située entre -20.82 eV et -13.17 eV est essentiellement due aux états La p et La s. Quand à la deuxième, elle est située entre -7 eV et -3.43 eV est due aux états Al s avec une faible contribution des états Al p et La d. La troisième est située entre -3.43 eV et 0 sont dominées par les états La d, La s et Al s, Al p.

Tandis que le minimum de la bande de conduction qui est proche du niveau de Fermi, est dominée par les états f, d du lanthane avec une faible participation des états s du lanthane et les états s, p de l'aluminium.

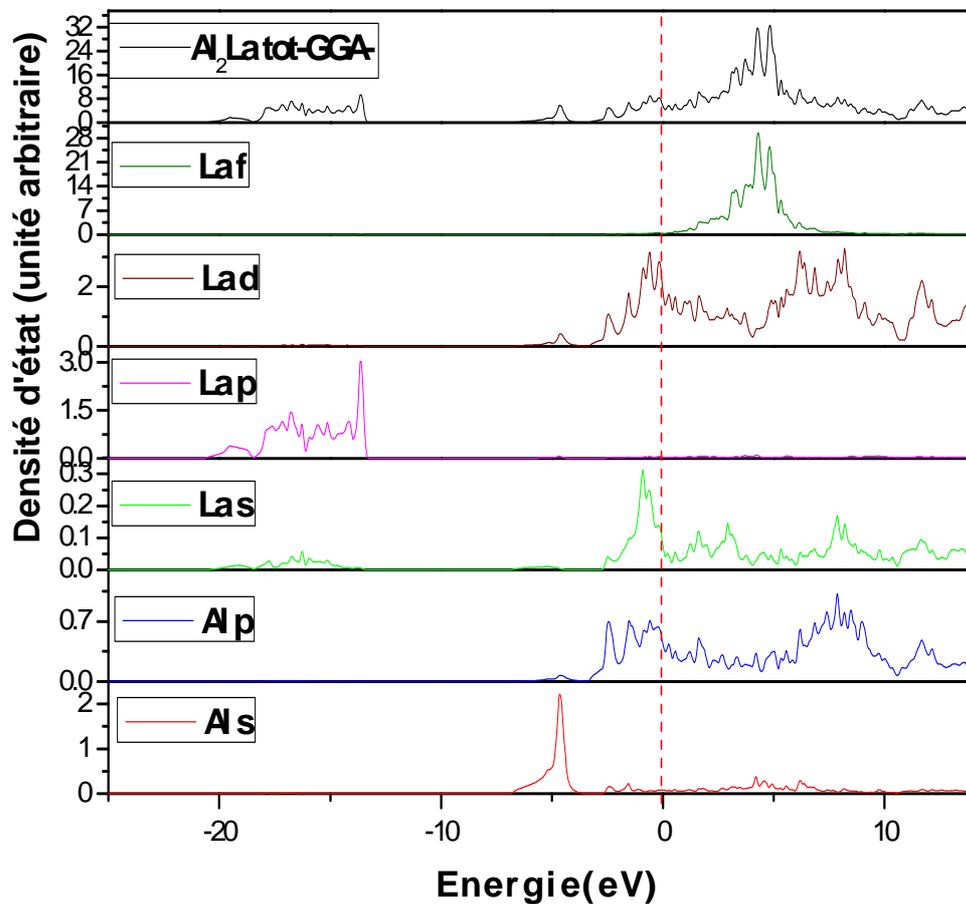


Figure. IV.9 Les densités partielles et totales du composé Al_2La avec l'approximation GGA.

Nos résultats obtenus dans l'approximation *LSDA*, et *GGA* pour les trois composés ont des allures très similaires avec seulement un léger déplacement de quelques bandes. C'est pour cela que seulement les graphes obtenus en utilisant la *GGA* sont montrés dans les figures ci-dessous.

IV.5. Résumé des principaux résultats

Durant cette étude, nous avons abordé les propriétés structurales, électroniques, élastiques des composés intermétalliques, et spécialement les matériaux Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La , qui se cristallisent dans la structure cubique de type C15 via une approche ab initio dite méthode des ondes planes augmentés à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui sont appliquées dans plusieurs étude de système intermétalliques. Les calculs présentés dans ce travail, nous fournissent une description détaillée des propriétés structurales, électroniques tels que la structure de bande, et élastiques comme les constantes élastiques.

Dans un premiers temps, nous avons d'abord calculé les propriétés structurales comme par exemples : le volume d'équilibre, le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée, ceci à été fait pour les trois composés.

Les résultats obtenus indiquent clairement que : l'approximation GGA a permis d'obtenir des résultats en meilleurs accords avec l'expérience pour les matériaux que pour trouver avec l'approximation LSDA.

Pour le paramètre de réseau, les valeurs obtenues sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles et les études précédentes dans la littérature. Les valeurs du module de compressibilité trouvées par la GGA sont plus précises que celle obtenues par la LSDA .

L'étape suivante, nous avons calculé les constantes élastiques qui nous permettent de vérifier la stabilité mécanique des matériaux Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La en utilisant les critères cités au chapitre IV.4. et qu'ils sont anisotropes.

La troisième et la dernière étape de notre travail est consacrée à l'étude les propriétés électronique de ces matériaux en déterminant les structures de bandes, Notre approche de calcul reproduit d'une façon correcte les propriétés électroniques des composés Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La La structure de bande et la densité d'état de ces composés, qui présentent un absence de gap entre les états de valence et de conduction, indique que ces composés sont des métaux .

En conclusion, ce travail a clairement démontré la puissance de la méthode de calcul pour établir l'étude des propriétés de ce type des matériaux. Elle est également un outil efficace pour la prédiction des propriétés des matériaux.

Références

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. **B12**, 3060 (1975).
- [2] K. Schwarz and P. Blaha, Lecture notes chemistry, **67**, 139 (1996).
- [3] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. **B32**, 7792 (1985).
- [4] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, an augmented plane wave plus orbital's program for calculating crystal properties, Vienna University of technology, Austria (2001).
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **A1133**, 140 (1965).
- [6] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. **B45**, 13244 (1996).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 5390 (1944).
- [8] Kripjakevic PI, Zaluckij II. Ibid 1964:144.
- [9] M. Rajagopalan et al. / Physica B 405 (2010) 1817–1820
- [10] Harris IR, Mansey RC, Raynor GV. J Less-Common Metals 1965;9:270.
- [11] Schlitz RJ, Smith JF. J Appl Phys 1974;45:4681.
- [12] Buschow KHJ. Philips Res Rep 1965;1965:20 337.
- [13] J.C. Schuster, J. Baner, J. Less Common Met. 109 (1985) 345–350.
- [14] V.N. Rechkin, L.K. Lamikhov, T.I. Samsonova, Sov. Phys. Crystallogr. 9 (1964) 325–327.
- [15] B. Mayer, H. Anton, E. Bolt, M. Methfessel, J. Sticht, J. Hariss, P.C. Schmidt, Intermetallics 11 (2003) 23–32.
- [16] H. Anton, P.C. Schmidt, Intermetallics 5 (1997) 449–465.
- [17] B.A. Rao, P. Kistaiah, N.R. Reddy, K. Satyanarayana Murthy, J. Less-Common Met. 134 (1987) 91–97.
- [18] R.J. Schiltz Jr., J.F. Smith, J. Appl. Phys. 45 (1983) 4681–4685.
- [19] A. Iandelli, A. Polenzana, J. Less Common Met. 29 (1972) 293–297.
- [20] X. Tao et al. / Computational Materials Science 44 (2008) 392–399.
- [21] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [22] J. Nye, *Propriétés Physiques des Cristaux* (Edition Dunod, Paris, 1961).

- [23] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Clarendon Press, Oxford (1957).
- [24] Schreiber E, Anderson O L and Soga N 1973 *Elastic Constants and Their Measurements* (New York: McGraw-Hill)
- [25] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [26] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.*, 9, 49 (1929).
- [27] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823–826.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives :

Les phases de Laves, avec la composition Al_2X , sont généralement des composés intermétalliques qui cristallisent dans la structure cubique à face centrée identique à l'archétype Cu_2Mg .

Les propriétés structurales, élastiques et électroniques de Al_2Sc , Al_2Y et Al_2La ont fait l'objet de notre travail.

Dans le cadre de la fonctionnelle de densité (DFT) nous avons mené notre travail en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (*FP-LAPW*). Les effets d'échange-corrélation ont été traités dans le cadre des approximations: l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'Approximation de la densité de spin locale LSDA.

Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, élastiques et électroniques, telles que : l'optimisation structurales, la structure de bande, la densité d'état total et partiel, pour chaque matériau.

Nos résultats indiquent clairement que :

- ✓ Les propriétés structurales ont été consécutivement étudiées en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'Approximation de la densité de spin locale LSDA. On retrouve dans nos calculs, les tendances usuelles, à savoir que la (GGA) surestime le paramètre de maille et sous-estime le module de compressibilité ainsi que (LSDA) sous-estime le paramètre de maille.
- ✓ Les résultats trouvés pour les propriétés structurales sont en très bon accord avec l'expérience.
- ✓ Les coefficients élastiques sont prédits par le modèle de Catti montrent que nos matériaux sont stables.
- ✓ Les propriétés électroniques sont obtenues par la (GGA), qui donne une meilleure topographie de la structure de bande
- ✓ Le calcul de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.
- ✓ Dans le cas de ces composés parents, nous avons constaté l'absence de gap ce qui confirme le caractère métallique dans les trois matériaux.

Au niveau des perspectives de notre étude, elles seront tributaires des méthodes de calcul choisies et dépendront aussi des orientations. A ce propos, il pourrait être intéressant de poursuivre des investigations sur les points suivants :

Conclusion et perspectives

- ❖ Utiliser d'autres approximations comme la GGA+U, LDA+U, GW, afin d'améliorer certains de nos résultats.
- ❖ Prédire l'évolution des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques en fonction de la pression et la température.
- ❖ Etude des propriétés thermodynamiques de ces intermétalliques.

Résumé

Le présent travail concerne l'étude théorique par des méthodes ab initio des propriétés électroniques, élastiques et structurales de quelques intermétalliques les calculs utilisent une méthode notamment la FP-LAPW. avec l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (V_{xc})

On calcule dans ce travail les grandeurs suivantes : paramètre de maille, énergie totale, structure électronique et constantes élastiques .

Mots C lés : Calcul Ab initio, intermetaliques, ,propriétés élastiques .

Abstract

This work relates to the theoretical study with ab initio methods of the electronic, elastic and structural properties of some intermetallic he calculations use the method FP-LAPW (full-potential linear augmented plane wave). We used the local spin density approximation (LSDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (V_{xc}).

We calculate in this work: parameter of lattice, total energy, structure electronic and elastic constants.

Key words: Ab initio Calculation, intemetalic, elastic constants.

ملخص

هذا عمل يتمثل في دراسة نظرية لخصائص الإلكترونية، مرونية وبنوية وبنوية بعض أنصاف المعادن بطرق ab initio نعتمد في حسابنا على طريقة موجية خطية مستوية متزايدة بفرق جهد كلي-FP LAPW تعيين جهد تبادل وترابط (x_c) نستعمل كثافة موضع LSDA وتقريب تدرج معمم GGA.

في هذا عمل قمنا بحساب مقادير تباينة، ثابت شبكة، طاقة كلية، بنية الإلكترونية وثوابت مرونية

كلمات مفتاحية: حساب ab-initio أنصاف معادن، ثوابت مرونية