

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

AYACHE NESRINE

**Etude des premiers principes des propriétés
structurales, électroniques, magnétiques et
thermiques des composés à base de Platine.**

Sous la Direction de : Dr. MEZHOUDI LATIFA

Juillet 2021

استخدمنا طريقة SPR-LMTO لدراسة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية والحرارية للمركبات الثنائية Pt_3M (M: V, Ni, Cr). وقد تم إجراء الحسابات بتقريبين: تقريب LSDA وتقريب GGA. في حساباتنا لكثافة الحالات الإلكترونية (DOS) استخدمنا مجال الطاقة من -10 إلى +10 فولت. درسنا تأثير العنصر M (M: V, Ni, Cr) على الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية والحرارية للبلاتين. في الختام، أظهرت الدراسة التي أجريت على مركبات Pt_3M أن مركب Pt_3Ni يملك معامل حرارة نوعية أفضل مقارنة بالمركبين الثنائيين الآخرين Pt_3V و Pt_3Cr ؛ من ناحية أخرى، لاحظنا أن Pt_3V له قيمة عزم دوران دنيا في البلاتين مقارنة بـ Pt_3Ni و Pt_3Cr في تقريب LSDA. ومع ذلك، فإن المركب Pt_3Cr له قيمة عزم مغناطيسي كلي أكبر مقارنةً بالقيم الخاصة بـ Pt_3Ni و Pt_3V وذلك في التقريبين LSDA و GGA. النتائج التي توصلنا إليها تتوافق جيدًا مع القيم النظرية والتجريبية الأخرى.

الكلمات المفتاحية: سبائك البلاتين — سبائك المركبات — المغناطيسية — الحرارة النوعية — SPR-LMTO — DFT

Résumé

Nous avons utilisé la méthode SPR-LMTO pour étudier les propriétés électroniques, magnétiques et thermiques des composés binaires Pt_3M (M : V, Ni, Cr). Les calculs ont été effectués avec deux approximations : l'approximation LSDA et l'approximation GGA. Nos calculs des densités d'états électroniques (DOS) ont été effectués sur l'intervalle d'énergie de - 10 à + 10 eV. Nous avons étudié l'effet de l'élément M (M : V, Ni, Cr) sur l'évolution des propriétés électroniques, magnétiques et thermiques du Platine. En conclusion, l'étude réalisée sur ces composés Pt_3M montre que le composé Pt_3Ni a une meilleure valeur de la chaleur spécifique par rapport aux deux autres composés binaires Pt_3V et Pt_3Cr ; d'autre part, Nous avons observé que le Pt_3V a une valeur minimale de moment de spin dans le platine par rapport au Pt_3Ni et au Pt_3Cr dans l'approximation LSDA. Cependant, le composé Pt_3Cr a une grande valeur de moments magnétique total par rapport à celle de Pt_3V et Pt_3Ni et cela se fait en deux approximations LSDA et GGA. Nos résultats trouvés sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales de la littérature.

Mots clés : Alliages de Platine – Composés Intermetalliques – Magnétisme – Chaleur Spécifique —SPR-LMTO — DFT

Abstract:

We have used the SPR-LMTO method to study the electronic, magnetic and thermal properties of binary compounds Pt_3M (M: V, Ni, Cr). The calculations were performed with two approximations: the LSDA approximation and the GGA approximation. Our calculations of the electronic density of states (DOS) have performed on the energy interval from - 10 to + 10 eV. We have studied the effect of the element M (M: V, Ni, Cr) on the evolution of electronic, magnetic and thermal properties of the platinum. In conclusion, the study carried out on these Pt_3M compounds shows that the Pt_3Ni compound has a better specific heat value compared to the two other binary compounds Pt_3V and Pt_3Cr ; on the other hand, we observed that Pt_3V has a minimum value of spin moment in platinum compared to Pt_3Ni and Pt_3Cr in the LSDA approximation. However, the compound Pt_3Cr has a large value of total magnetic moments compared to that of Pt_3Ni and Pt_3V and this is done in two approximations: LSDA and GGA. Our results found are in good agreement with the theoretical and experimental values of the literature.

Key words: Platinum Alloys - Intermetallic Compounds - Magnetism - Specific Heat —SPR-LMTO — DFT

Dédicace

A mon très cher père

Tout l'encre du monde ne pourrait suffire pour exprimer mes sentiments envers un être très cher. Vous avez toujours été mon école de patience, de confiance et surtout d'espoir et d'amour. Vous êtes et vous resterez pour moi ma référence, la lumière qui illumine mon chemin. Ce travail est le résultat de l'esprit de sacrifice dont vous avez fait preuve, de l'encouragement et le soutien que vous ne cessez de manifester, j'espère que vous y trouverez les fruits de votre semence et le témoignage de ma grande fierté de vous avoir comme père.

A ma très chère mère

Exprimer la profondeur de mes sentiments à vous Vos sacrifices et votre dévouement incalculable. Vous avez été patient avec moi, et vous avez été mon soutien et la source de ma force dans tous les obstacles auxquels j'ai été confronté, vos prières et vos bénédictions étaient grandes. Pour terminer mes études. Tu m'as beaucoup aidé et soutenu. Années avec un regain d'intérêt à chaque fois. Dieu, Tout-Puissant vous remplit de santé, Il vous offre une longue vie.

A mes chers frères Moncef, Sofyane et le plus jeune est Abd alwahab

En signe de l'affection et du grand amour que je vous porte, les mots sont insuffisants pour exprimer ma profonde estime.

NESRINE AYACHE

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout-puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je tiens d'adresser mes plus vifs remerciements à mon encadreur Madame MEZHOUDI LATIFA, maître de conférences à l'université de Guelma, qui m'a inspiré le sujet de ce mémoire, Elle m'a encouragé et soutenu tout au long de ce travail, J'aimerais aussi la remercier Pour sa présence et l'autonomie et la confiance qu'elle m'a accordée, Ses précieux conseils et La pleine confiance qu'elle m'a accordée m'a permis d'élaborer un travail de projet de fin d'étude propre à mes aspirations. Je veux dit merci beaucoup madame.

Je remercie également tous les membres de jury, pour avoir accepté d'être des examinateurs de ce mémoire.

Finalement un grand merci va à mon adorable famille : à mes parents Pour leur soutien moral ainsi leurs conseils et tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à construire ce travail, même par un petit sourire d'encouragement.

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure I-1	Solution ordonné des matériaux intermétalliques.	7
Figure I-2	Icosaèdre régulier de Kasper, vu selon un axe de symétrie d'ordre 5.	8
Figure I-3	Environnement de l'atome A dans les phases de laves.	9
Figure II-1	Diagramme de la méthode de la fonctionnelle de la densité.	21
Figure IV-1	Cellule fcc de composé Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$).	38
Figure IV-2	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt_3V dans les deux approximations LSDA et GGA.	39
Figure IV -3	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt_3Ni dans les deux approximations LSDA et GGA.	40
Figure IV -4	Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt_3Cr dans les deux approximations LSDA et GGA.	40
Figure IV -5	Densité d'états partielle PDOS de Pt et V dans le composé Pt_3V pour les deux approximations LSDA et GGA. Le niveau de Fermi est égal à zéro.	45
Figure IV -6	Densité d'états partielle PDOS de Pt et Ni dans le composé Pt_3Ni pour les deux approximations LSDA et GGA. Le niveau de Fermi est égal à zéro.	46
Figure IV -7	Densité d'états partielle PDOS de Pt et Cr dans le composé Pt_3Cr pour les deux approximations LSDA et GGA. Le niveau de Fermi est égal à zéro.	47

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau 1	Valeurs du paramètre de réseau a pour LSDA et GGA et les rapports S_{Pt}/S_M des rayons <i>muffin-tin</i> , utilisés dans nos calculs pour la cellule fcc de composés binaires Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$).	41
Tableau 2	Énergie de Fermi, densité d'états au niveau de Fermi et coefficient de chaleur spécifique électronique dans les composés Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$).	48
Tableau 3	Valeurs du moment magnétique orbital, de spin et total dans les composés Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$).	49

Table des matières

	Page
Les trois résumés.....	i
Dédicace.....	ii
Remerciements.....	iii
Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	v
Table des matières	vi
Introduction Général	01
Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques	
1. Introduction.....	04
2. Les Métaux de transition	04
2.1 Généralités sur les métaux de transition	04
2.2 C'est quoi un Métaux de transition ?	04
2.3 Propriétés chimiques des métaux de transition.....	04
3. Progrès d'étude sur les composés intermétallique	05
4. Généralités sur les composés intermétalliques	06
5. Les intermétalliques les plus étudiés.....	07
6. Différentes phases de composés intermétalliques	08
6.1 Composés électroniques (phases de Hume – Rothery)	08
6.2 Composés topologiquement compacts.....	08
6.2.1 Les Phases de laves.....	09
7. Propriétés des intermétalliques.....	09
7.1 Quelques propriétés des intermétalliques.....	09
7.1.1 Propriétés mécaniques.....	09
7.1.2 Propriétés physiques.....	10
7.1.3 Propriétés magnétiques	10
7.1.4 Propriétés électriques	10
7.1.5 Propriétés optique.....	10
7.2 Effets sur les propriétés	11
7.2.1 Sur les propriétés physiques.....	11

Table des matières

7.2.2 Sur les propriétés de conduction	11
7.2.3 Sur les propriétés mécaniques	11
8. Applications des intermétalliques	11
Bibliographie	14
Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité	
1. Introduction	15
2. L'approximation de Born-Oppenheimer	15
3. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	16
3.1 Principe	16
3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	16
3.3 Les équations de Kohn et Sham	17
3.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation	18
3.4.1 L'approximation de la densité locale (<i>LDA</i>)	18
3.4.2 L'approximation du gradient généralisé (<i>GGA</i>)	19
3.5 Résolution des équations de Kohn-Sham	19
Bibliographie	22
Chapitre III: Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées	
1. Introduction	23
<i>a. Méthodes de premier principe</i>	23
<i>b. Méthodes empiriques</i>	23
<i>c. Méthodes semi-empiriques</i>	23
2. Base de la méthode LMTO	24
3. Termes de la correction combinée	30
4. Formalisme SPR-LMTO-ASA	32
5. Calcul de la structure de bandes	35
6. Convergence et stabilité	35
Bibliographie	36
Chapitre IV : Résultats et discussions	
1. Introduction	37
2. Détails de calcul	38
3. Propriétés structurales	38

Table des matières

4. Propriétés électroniques	42
5. Propriétés thermiques	48
6. Propriétés magnétique.....	49
Bibliographie.....	51
Conclusion générale	53



INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines [1].

Récemment, la plupart des travaux de recherche sont concentrés sur le développement de nouveaux matériaux solides grâce à leurs propriétés spécifiques. Avant d'employer les matériaux solides dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés physicochimiques. La compréhension de ces propriétés nécessite la connaissance fondamentale de sa structure, sa stabilité de phases et de ses diverses propriétés structurales, électroniques, mécaniques ...etc [2,3].

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement, des électrons, qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basés sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des molécules et des matériaux. [4]

Les intermétalliques sont des composés obtenus par combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques et qui présentent une structure cristalline différent de celle des éléments qui les composent. [5]

Les composés intermétalliques présentent des propriétés mécaniques et thermiques extraordinaires, une résistance mécanique élevée à haute température, une température de fusion élevée ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion [6]. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons étudié les composés intermétalliques binaires du type $L_1_2 [Pt_3M]$ ($M =$

Introduction Générale

V, Ni, Cr)] ; ces composés sont l'un des matériaux intermétalliques les plus importants, qui ont de nombreuses applications dans les appareils médicaux, thermoélectrique, et à électrodes [7,8].

Notre objectif est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et thermiques de ces composés. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de simulation quantique de premier principe (ab-initio). Il s'agit de la méthode des orbitales muffin-tins linéarisées (LMTO), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet de donner des résultats précis concernant les propriétés des solides. Son intérêt réside dans le fait qu'elle réduit le système multicorps à un système à un corps subissant un champ moyen créé par les autres particules et de rendre donc facile la résolution de l'équation de Schrödinger [1,9].

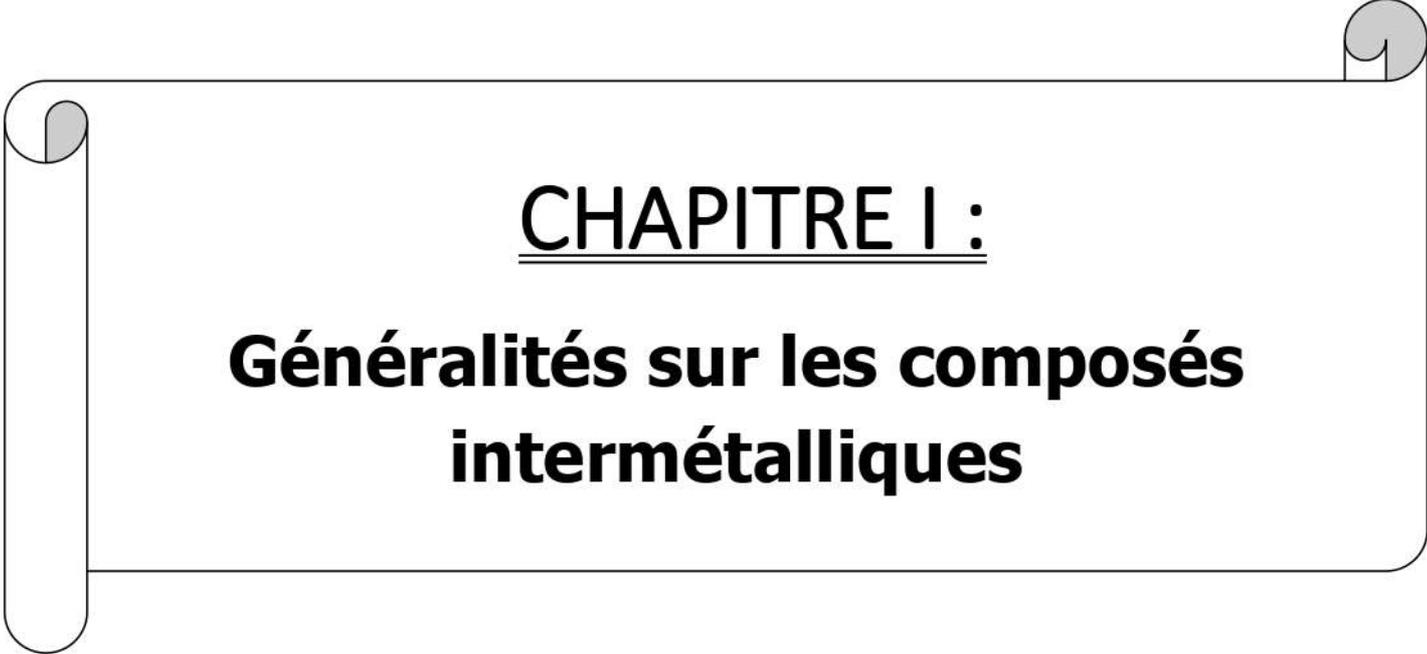
Le manuscrit de cette thèse est structuré en quatre chapitres comme suit :

- ✚ Le premier chapitre est présenté un bref rappel sur les composés intermétalliques et sur leurs propriétés ; quelques applications de ces composés sont aussi expliquées.
- ✚ Le deuxième chapitre expose l'ensemble des fondements de la DFT, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que l'approximation LDA.
- ✚ Le troisième chapitre montre les principes généraux de la méthode LMTO implantés dans le code PY-LMTO [10] permettant de déterminer les propriétés fondamentales des matériaux considérés.
- ✚ Le quatrième chapitre met en évidence nos résultats obtenus avec une discussion des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des alliages Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$).

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] Mezhoudi, L. : Thèse de Doctorat, Université de Guelma, Algérie (2017).
- [2] Shishido, T., Kudou, J., Ye, K., Okada, S., Iizumi, K., Oku, M., Ishizawa, Y., Yoshikawa, A., Tanaka, M., Nomura, A., Sugawara, T., Obara, K., Amano, T., Oishi, S., Kamegashira, N., Kawazoe, Y., Kohiki, S., Nakajima, K., *J. Alloys Compd.* **375**, 217–220 (2004).
- [3] Haddadi, K., Bouhemadou, A., Louail, L., Maamache, M. : *Intermetallics* **19**, 476-485 (2011).
- [4] Zenagui, M. : Thèse de Magister, Université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [5] Laroussi S. : Thèse de Magister, Université de Tlemcen, Algérie (2010).
- [6] Berdovsky, Y. N.: Nova science publishers, **pp. 1–64**. Inc., New York (2008).
- [7] Xuechao Li, Xi Chen, Lihong Han, Chengji Ruan, Pengfei Lu, Pengfei Guan.: *J. Mater Res.* **31**, 19 (2016).
- [8] Mun, B.S., Watanabe, M., Rossi, M., Stamenkovic, V., Markovic, N.M., Ross, P.J.: *J. Chem. Phys.* **123(20)**, 204717 (2005).
- [9] Balahouane, I. : Mémoire de Master, Université de Guelma, Algérie (2018).
- [10] Perlov, A., Yaresko, A., Antonov, V.: PY-LMTO, a Spin-polarized Relativistic Linear Muffin-tin Orbitals Package for Electronic Structure Calculations. Unpublished.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the top and bottom edges, framing the text.

CHAPITRE I :

Généralités sur les composés intermétalliques

1. Introduction

Les composés intermétalliques sont constituées de deux minéraux ou plus, dont la structure cristalline (ordonnée dans la plupart des cas) est différente de celles des minéraux qu'ils forment. Le terme composé intermétallique indique l'alliage strictement stœchiométrique. Il existe dans une zone limitée de composition et de température [1]. Des structures chimiquement ordonnées apparaissent par la perte de la nature relativement non directionnelle des liaisons métalliques, car cela conduit à conférer à ces composés certaines propriétés [2].

Grâce à cette propriété spécifique, les alliages intermétalliques sont intéressants pour de nombreux domaines d'application [1].

2. Les Métaux de transition

2.1 Généralités sur les métaux de transition

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états « d ». Ils se décomposent en trois séries : les séries 3d, 4d et 5d.

Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états « (n)s » commencent à être occupés avant que les états « (n-1) d » ne se saturent, exemple le titane Ti ($3d^2 4s^2$) et le cobalt Co ($3d^7 4s^2$)

Ces états « d » dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états « s » de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états « s » de valence et les électrons du cœur.

Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme le Cr et le Mo. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition comme CoO, NiO...etc, qui cristallisent dans une structure rock-salt, leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique [3].

2.2 C'est quoi un Métaux de transition ?

Les métaux de transition sont des éléments du bloc d, qui remplissent progressivement une sous-couche électronique d en dessous d'une sous-couche s saturée, conformément à la règle de Klechkowski [4]. Leurs configurations électroniques sont le plus souvent $3d^n 4s^2$, $4d^n 5s^2$ et $5d^n 6s^2$, ce qui les regroupe en trois catégories.

2.3 Propriétés chimiques des métaux de transition

Tous les éléments de transition sont des métaux. Ils sont presque tous durs, à haute température de fusion et d'ébullition. Ils conduisent bien la chaleur et l'électricité. Certains

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

sont des aimants (fer, cobalt, nickel). Ils forment de nombreux alliages entre eux et avec d'autres métaux, notamment avec les lanthanides. La plupart sont attaqués par les acides mais il existe aussi des métaux « nobles » non attaqués (Cu, Ag, Au). Leur chimie est déterminée par la sous-couche d .

Les énergies d'ionisation sont relativement faibles et donc les degrés d'oxydation sont nombreux. Ils peuvent monter jusqu'à 8 dans la deuxième et la troisième ligne (Ru, Os).

Les électrons d sont très sensibles à l'environnement chimique. Les niveaux d'énergie, dégénérés dans l'ion libre, vont être séparés dans un environnement cristallin ou moléculaire (complexes). L'environnement des voisins est appelé sphère de coordination.

La levée de dégénérescence est déterminée par la symétrie du site (octaédrique, tétraédrique, ...). Son importance augmente de la première ligne à la troisième. De nombreuses géométries sont possibles car la sphère de coordination est souvent très plastique. La description de ces phénomènes peut se faire de manière purement ionique (modèle du champ cristallin) ou moléculaire (théorie du champ des ligands).

La sous-couche d incomplète et les règles de Hund (l'état le plus stable est celui de plus haute multiplicité de spin) permet l'existence de composés magnétiques extrêmement divers, avec un spin maximum $S = 5/2$ pour le manganèse (II) ou le fer (III) [5].

3. Progrès des études sur les composés intermétalliques :

Avant les années 70, très peu de progrès ont été faits en matière d'études et de développements sur les composés intermétalliques en raison de leur fragilité intrinsèque à la température ambiante, cela limitait leurs utilisations industrielles. À la fin des années 70, quelques progrès remarquables sur les études de certains composés intermétalliques ont déclenché à nouveau l'intérêt du monde entier pour les alliages intermétalliques [6].

En 1976, des chercheurs américains ont trouvé que, par addition d'élément et par la technique de métallurgie des poudres, la ductilité et la résistance d'alliage à base de $TiAl$ et de Ti_3Al pouvaient être améliorées [7]. Ensuite, ils ont trouvé qu'à la température ambiante, après avoir substitué partiellement au Co du Ni ou du Fe, le composé Co_3Al pouvait être transformé d'une structure hexagonale à une structure $L1_2$, ce qui présente une certaine ductilité [8].

En 1979, des chercheurs américains et japonais ont indiqué presque en même temps que, par l'addition de l'élément bore, la ductilité du composé Ni_3Al pouvait être significativement améliorée [9].

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

Depuis ces 20 dernières années, les composés intermétalliques sont largement étudiés, les plus grands progrès concernent les composés intermétalliques de types A_3B et AB dans les trois systèmes tels que Ni-Al, Fe-Al, et Ti-Al. Les composés intermétalliques tels que Ni_3Al , NiAl, TiAl, et Ti_3Al présentent de bonne tenue en température, ils pourraient donc être utilisés comme matériaux de structure mécanique à haute température.

Actuellement, certains éléments de turboréacteurs fabriqués en alliages de Ni_3Al , de TiAl et de Ti_3Al sont en train d'être testés en dimensions réelles. En particulier, les composants en alliages de Ti_3Al sont déjà utilisés en pratique. Les composés de Fe-Al sont également prometteurs dans le domaine industriel grâce à leurs bas coûts d'accès, à leurs ressources mondiales et à leurs hautes résistances à l'oxydation. Ils attirent donc beaucoup de chercheurs dans le monde entier [10].

Ces dernières années, de nouveaux systèmes de composés intermétalliques ayant des structures beaucoup plus complexes et des points de fusion beaucoup plus élevée, tels que Nb-Al, Be-Nb, Mo-Si deviennent une nouvelle orientation d'étude et une nouvelle tendance de développement comme de nouveaux systèmes de matériaux de structure en température [11].

4. Généralités sur les composés intermétalliques :

Les composés intermétalliques auxquels nous nous intéressons sont obtenus en combinant les deux types d'éléments A et B qui peuvent former des hydrures de stabilité intermédiaire à pression et à température ambiante. Les caractéristiques des composés intermétalliques AB_n vont dépendre de la nature des métaux mis en jeu ainsi que de la stœchiométrie du composé. L'indice n peut varier entre $n=1$ et $n=5$. On peut citer quelques classes des composés intermétalliques qui sont: les composés de type AB , AB_2 , AB_3 , AB_5 , A_2B , A_3B , et les composés de type ABC [12].

D'où elle peut être définie comme une phase ordonnée d'un matériau formé entre deux ou plusieurs éléments métalliques et présente une structure cristallographique différente de celles des éléments qui la composent. Dans ces composés, les forces de liaison entre atomes de natures différentes (A-B) sont plus fortes que celles entre atomes similaires (A-A ou B-B), leur température de fusion est élevée et leur structure cristallographique ordonnée (Fig. I-1) [13].

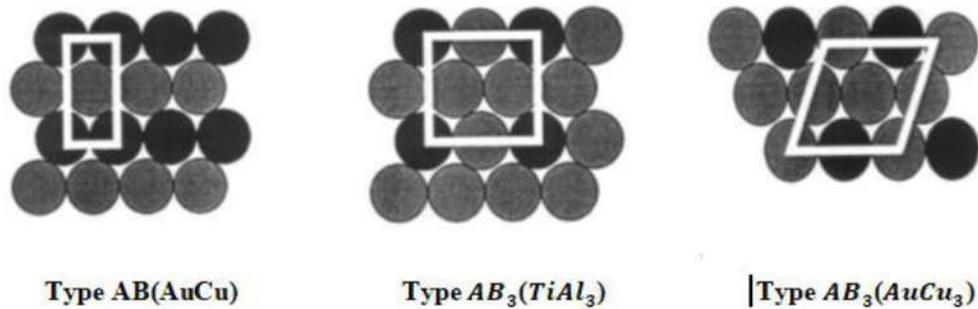


Fig. I-1 Solution ordonné des matériaux intermétalliques.

Les composés intermétalliques peuvent être soit stœchiométriques soit non stœchiométriques :

- ✓ **Les composés stœchiométriques** sont des solides monophasés qui se forment par réaction entre deux éléments. Leurs compositions et leurs structures sont bien définies : ils apparaissent comme des lignes verticales dans le diagramme de phases, divisant le diagramme en sous-domaines.
- ✓ **Les composés intermétalliques non stœchiométriques** (ou phases intermédiaires) sont des phases uniques qui apparaissent dans les régions centrales d'un diagramme de phases ils peuvent tolérer des variations de composition chimique. Ils apparaissent comme une région dans les diagrammes de phases [9].

5. Les intermétalliques les plus étudiés

De nombreuses études ont été consacrées aux aluminures de titane (Ti_3Al , $TiAl$) et de nickel (Ni_3Al , $NiAl$). Le $TiAl$ semble être un composé adéquat uniquement pour des applications dans les turbines à basse pression et les parties statiques du moteur, en raison de son faible point de fusion ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) et malgré sa faible ductilité et faible ténacité à la rupture à la température ambiante. Le $NiAl$ a aussi des propriétés intéressantes, notamment un point de fusion sensiblement plus élevé que celui du $TiAl$ ($\sim 1650\text{ }^\circ\text{C}$), une bonne conductivité thermique, une faible densité et une bonne résistance intrinsèque à l'oxydation. Celle-ci est encore améliorée par des additions de tantale et de chrome. Ainsi une bonne résistance à des températures aussi élevées que $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a été obtenue notamment lors d'essais dans des turbines stationnaires. Sa ténacité à la température ambiante et sa résistance au fluage doivent encore être améliorées [14,15].

6. Différentes phases de composés intermétalliques

Composés intermétalliques formés entre deux métaux : phases de Hume-Rothery et les composés topologiquement compacts :

6.1 Composés électroniques (phases de Hume – Rothery)

Les structures de ces composés sont déterminées par la concentration électronique des électrons de valence autour des nombres caractéristiques suivants :

- La phase gamma γ : cubique complexe, caractérisée par un rapport 21/13 (exp : $Cu_9Al_4, Cu_5Zn_8, Cu_{31}Sn_8$).
- La phase beta β : cubique centré, caractérisée par un rapport 3/2 (exp : CuBe, CuZn).
- La phase epsilon ϵ : hexagonale, caractérisée par un rapport 7/4 (exp : $CuZn_3, Cu_5Al_{13}, Cu_3Sn$) [16].

6.2 Composés topologiquement compacts :

Friauf a introduit en 1927 l'idée de considérer la structure de composés comme des polyèdres formés par des groupes de 16 atomes en un arrangement de compacité maximale de sphères dures de même diamètre dans le système cubique. Les polyèdres sont, en fait, des tétraèdres dont les quatre sommets ont été tronqués. J. Kasper et Frank considèrent que l'interaction entre les proches voisins peut être décrite par des configurations géométriques. L'espace géométrique est rempli avec des polyèdres convexes appelés les polyèdres de Kasper. Ces polyèdres s'interpénètrent de façon que chaque atome situé en un sommet d'un polyèdre se trouve au centre d'un autre polyèdre. La structure peut être décrite par un empilement de tétraèdres plus au moins distordus [16].

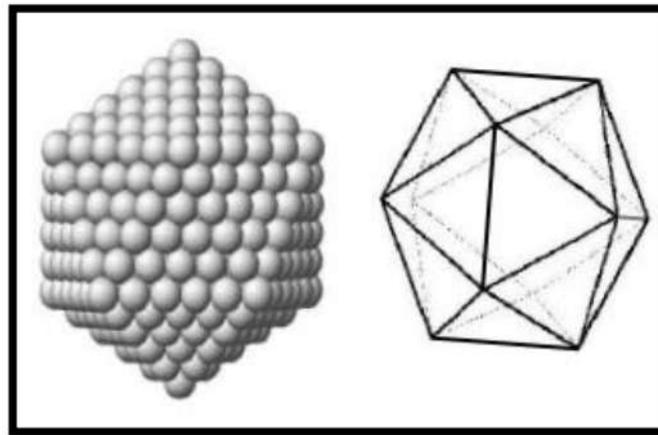


Fig. I-2 Icosaèdre régulier de Kasper, vu selon un axe de symétrie d'ordre 5.

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

6.2.1 Les Phases de laves

Les phases de laves sont des composés intermétalliques de stœchiométrie AB_2 cristallisant dans l'une des trois structures type : $MgCu_2$ (cubique), $MgZn_2$ ou $MgNi_2$ (hexagonales). Elles correspondent en effet à des empilements compacts pour un rapport des rayons atomiques $R_A/R_B = 1,225$ [17].

Toutes ces phases sont caractérisées par des polyèdres de coordinations identiques pour l'atome A, appelés polyèdres de Friauf. Cet environnement est représenté sur la figure

Fig. I-3

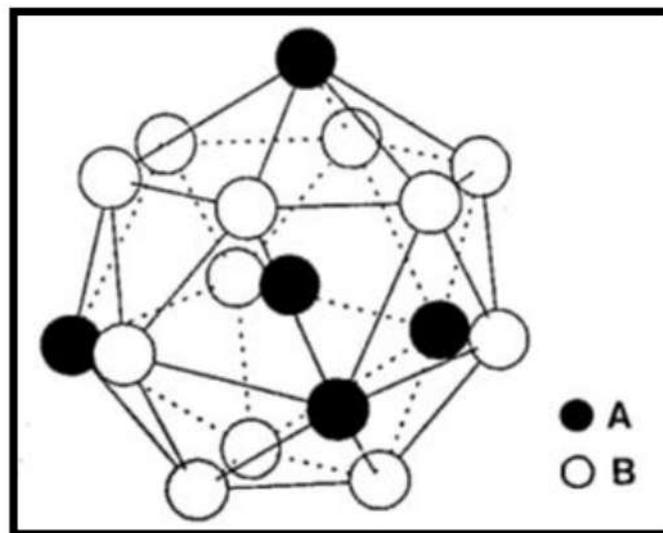


Fig. I-3 Environnement de l'atome A dans les phases de laves.

7. Propriétés des intermétalliques

7.1 Quelques propriétés des intermétalliques

La variété de ces matériaux et le nombre élevé de leurs structures à pour conséquence une richesse et une diversité considérable de leurs propriétés :

7.1.1 Propriétés mécaniques

Parmi les propriétés attribuées aux intermétalliques en ingénierie sont leur résistance spécifique élevée (module d'élasticité/densité) et leurs grands modules d'élasticité à température élevée. Le module d'élasticité pour plusieurs intermétalliques est compris entre 150 GPa à 400 GPa pour les matériaux qui ont de basses densités entre 2 à $5g/cm^3$. Une grande rigidité combinée avec une basse densité est rare dans un métal normal. La grande rigidité minimise la flexibilité et la distorsion des pièces sous chargées, ce qui facilite pour l'ingénieur l'établissement des montages de pièces qui fonctionnent compatiblement.

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

L'habileté de maintenir un grand module d'élasticité à température élevée est particulièrement valable et ici encore les intermétalliques ont un avantage majeur par rapport aux matériaux ordinaires. Le module d'élasticité des matériaux ordinaires diminue plus rapidement contrairement aux intermétalliques autant la température s'élève [18].

7.1.2 Propriétés physiques

Lors de la formation des composés intermétalliques les principales propriétés physiques à savoir la dureté, la conductivité thermique et électrique, la susceptibilité magnétique..., seront modifiées de manière significative de celles de leurs métaux constituants. La dureté des intermétalliques est plus grande que celles des métaux indiquant leur grande fragilité. De même le module d'élasticité est plus grand pour les intermétalliques, provoquant une ductilité inférieure. Le coefficient de dilatation thermique est similaire à celui des métaux. D'autre part les conductivités thermiques et électriques sont généralement basses pour ces alliages [19].

7.1.3 Propriétés magnétiques

Plusieurs composés sont ferromagnétiques, comme ceux à base de métaux ferromagnétiques. Ces composés présentent des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. Les composés intermétalliques sous forme de particules dispersées dans une matrice métallique (phénomène de précipitation) sont la source de durcissement structural.

Lorsque les composés intermétalliques sont disséminés dans une matrice métallique pure ou solution, ils freinent le mouvement des dislocations, leurs utilisations comme constituant principal d'alliages à haute résistance à la température élevée fait l'objet de nombreuses recherches, certains composés intermétalliques sont ferromagnétiques comme SmCo_5 [18].

7.1.4 Propriétés électriques

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

7.1.5 Propriétés optique

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être utilisées de plusieurs façons. Les IMCs ont individuellement des propriétés optiques qui leur font des choix appropriés pour

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

l'utilisation dans des régions spécifiques de longueur d'onde optique. Lorsque les caractéristiques optiques acceptables sont combinées avec d'autres propriétés, tels que la faible densité et / ou la résistance aux dégâts d'irradiation, les IMCs apparaissent comme très important dans la société hautement technologique d'aujourd'hui.

Ces systèmes dépendent des propriétés interdépendantes telles que réflexion, transmission, absorption et / ou de l'indice de réfraction. Les changements dans l'une de ses propriétés sont provoqués par des changements de température ou des changements de composition au moyen du dopage sélectif [20].

7.2 Effets des intermétalliques sur quelques propriétés

7.2.1 Sur les propriétés physiques

- Les intermétalliques ayant leur réseau propre ont une densité propre.

7.2.2 Sur les propriétés de conduction

- Les intermétalliques sont de mauvais conducteurs. Leur présence dans les applications de conduction n'est donc pas souhaitée.
- Il faut toutefois signaler qu'il vaut mieux qu'une impureté présente dans un conducteur soit combinée dans un intermétallique, plutôt qu'en solution.
- Dans le premier cas une partie du conducteur conduit mal le courant : c'est celle où l'intermétallique est présent.
- Dans le deuxième cas, tout le conducteur conduit mal le courant [21].

7.2.3 Sur les propriétés mécaniques

Les liaisons des composés intermétalliques sont principalement de nature ionique ou de nature covalente. Il n'y a pas de possibilité de déformation plastique.

- Ces composés sont donc durs, mais cassants.
- En général, ils sont peu souhaités, car ils fragilisent les métaux.
- Ils sont, par contre, très bénéfiques lorsqu'ils sont disséminés dans une phase métal pur ou solution [22].

8.Applications des intermétalliques

Une grande partie du travail a été fait dans les 10 à 15 dernières années pour développer et caractériser les intermétalliques et de développer la technologie de traitement.

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

En réponse à la nécessité d'une faible densité, les alliages à hautes performances pour une utilisation dans les composants de cellules et les moteurs à turbine (NRC, 1993, 1996), par exemple, des efforts concertés ont été réalisés ces dernières années pour améliorer les propriétés des alliages intermétalliques, en particulier alliages à base de l'aluminium (par exemple, TiAl, Ti₃Al, NiAl, Ni₃Al, FeAl).

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

L'inclusion des alnico et des matériaux de stockage d'hydrogène dans les piles au nickel métal hydrure.

- ❖ Ni₃Al, qui est la phase de durcissement dans les familles des superalliages à base de nickel, et des aluminures de titane ont également l'intérêt dans les applications de pales de turbines.
- ❖ Propriétés et exemples :
 - Les matériaux magnétiques. Exemple : alnico ; sendust ; Permendur, FeCo
 - Les supraconducteurs. Exemple : Al₅ phases ; niobium-étain.
 - Stockage de l'hydrogène. Exemple : AB₅ composés (batteries nickel métal hydrure).
 - Les alliages à mémoire de forme. Exemple : Cu-Al-Ni (alliages de Cu₃Al et nickel) ; Nitinol (NiTi).
 - Les matériaux de revêtement. Exemple : NiAl
 - À haute température : Les matériaux structurels. Exemple : aluminure de nickel, Ni₃Al.
 - Les amalgames dentaires qui sont des alliages intermétalliques d'Ag₃Sn et Cu₃Sn.
 - Contact de grille / couche barrière pour la microélectronique, par exemple TiSi₂.
- ❖ L'application pratiques des intermétalliques, terrestres et aérospatiales ; Les alliages intermétalliques poly phasiques à usage dentaire ; L'application de matériaux magnétiques durs basés sur des intermétalliques, en particulier ceux comportant des métaux des terres rares [23].

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

❖ Matériaux pour l'aéronautique :

L'objectif est de développer de nouveaux matériaux et de fabriquer des pièces près des côtes pour diverses applications dans le secteur aéronautique. On a travaillé sur des alliages intermétalliques (Siliciures au Niobium ou Aluminures de Titane) pour des aubes de turbine, des composites à matrice métallique pour des paliers lisses, et des matériaux magnétiques pour des aimants de rotors. Ces études sont développées en partenariat avec Turbo-méca, Snecma-Motors, Mecachrome, Liebherr Aerospace et L'onera [\[24\]](#).

Bibliographie

- [1] Anne-Sophie GAY-BRUN. : Thèse de doctorat de Ecole National Supérieure (1998).
- [2] Zenagui, M. : Thèse de Magister, Université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [3] Mamahan, A. and Alberts, R.c.: Phys. Rev. **31**, 1909 (1985).
- [4] Pan Wong, D.: J. Chem. Educ. **56 (11)**, 714–717 (1979).
- [5] Mezhoudi, L. : Thèse de Doctorat, Université de Guelma, Algérie (2017).
- [6] Froes, F. H., Suryanayana, C., Eliezer, D.: J. Mater. Sci. **27**, 5113 (1992).
- [7] Lipsitt, H. A.: Aviation Week **81**, 81 (1976).
- [8] Liu, C. T.: J. Nucl. Meter. **85–86**, 907 (1979).
- [9] AoKi, K., Izumi, O.: J. Japan Inst. Metals **43(12)**, 1190 (1979).
- [10] Chen Y. S. : Mater. Sci. Eng. **8**, 30 (1990).
- [11] Westwood, R. C.: Metall. Mater. Trans. **B 19**, 155 (1988).
- [12] Mordike, B. L., Ebert, T.: Materials Science and Engineering: **A 302(1)**, 37 (2001).
- [13] Mehl, M. J., Singh, D. J., Papaconstantopoulos, D. A. : Mater. Sci. Eng. **A 170 (1–2)**, 49 (1993).
- [14] Smallman, R. E., Bishop Ray J.: Modern physical metallurgy and materials engineering **ISBN: 0750645644**, 6th ed. Oxford, Butterworth Heinemann (1999).
- [15] Russell, Alan M., Lee, Kok Loong: Structure-property relations in nonferrous metals **ISBN: 978-0-471-70853-7**, 520 (2005).
- [16] Laroussi, S. : Thèse de Magister, Université de Tlemcen, Algérie (2010).
- [17] Zhu, J.H., Liaw, P.K., Liu, C.T.: Mater. Sci. Eng.A **239-240**, 260(1997).
- [18] Sauthoff, G.: Intermetallics **8(9-11)**, 1101 (2000).
- [19] Frear, D. R., Burchett, S. N., Morgan, H. S., Lau, J. H.: Chapman & Hall, New York, NY (1994).
- [20] Stoffel, A. M., Schneider, J.: J. Appl. Phys. **41**, 1405 (1970).
- [21] Benkaddour Y. : Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université de Sidi bel abbès, Algérie (2018).
- [22] Stoloff, N. S., Liu, C. T., Deevi, S. C. : Intermetallics **8**, 1313 (2008).
- [23] Miracle, D. B., Darolia, R., Westbrook, J. A., Fleischer, R. L. : Inter. Compds. **2**, 53 (1994).
- [24] Collongues, R. : Collection de monographies de chimie, Paris, Masson **230** (1971).

CHAPITRE II :

Théorie de la fonctionnelle de la densité

1. Introduction

En général, on peut imaginer la matière comme une collection d'atomes en interaction ou parfois, sous l'influence d'un champ externe. Cet ensemble de particules peut se trouver à l'état gazeux (molécules, clusters, ...), ou à l'état condensé (structures compactes, surfaces, tubes, ...). Elle peut se trouver à la phase solide, liquide ou amorphe, soit homogène soit hétérogène (molécules dans une solution, interface, adsorbat sur des surfaces, ...). À cette échelle, on peut décrire tous ces systèmes grossièrement comme un ensemble d'électrons et de noyaux atomiques en interaction via des forces électrostatiques ou Coulombiennes [1].

La compréhension des propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement, la résolution de l'équation de Schrödinger suivante pour un tel système est extrêmement difficile.

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

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(N+ZN)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'Hamiltonien exact pour ce système est :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{n-n} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{n-e} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{e-e} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, c'est nécessaire de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [2].

2. L'approximation de Born-Oppenheimer

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle il est supposé que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de fixer les noyaux à des positions fixes, les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel, supposé maintenant externe, des noyaux est ainsi obtenu. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (\text{II.3})$$

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le problème devient purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre. Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.3) dont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont très utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est *la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)*.

3. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

3.1. Principe

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [3].

3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.4})$$

Deuxièmement, ils ont montré que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.5})$$

Où ρ_0 est la densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{\text{HK}}[\rho]} + \underbrace{\hat{V}_{\text{Ne}}[\rho]}_{\int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (\text{II.6})$$

Où :

$$\hat{V}_{\text{Ne}}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \hat{v}_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.7})$$

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(r)$. Le terme $T[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction électrons-noyaux. Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne $\hat{J}[\rho]$ et un terme non-classique d'échange-corrélation très important mais également très difficile à évaluer.

3.3. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [4] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{XC}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.8})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction ; V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons) ; V_{XC} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree, sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\phi_i \rangle = \epsilon_0 |\phi_i \rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II.9})$$

Où : le potentiel d'échange et de corrélation sont donnés par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta \hat{V}_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.10})$$

La densité de l'état fondamental $\rho(r)$ est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \rho(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (II.9), appelés équations de *Kohn et Sham*. La somme des trois termes ($V_H + V_{XC} + V_{ext}$) constitue un potentiel effectif, V_{eff} qu'on peut qualifier de local,

car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation, nécessite d'introduire certaines approximations.

3.4. La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

L'effet d'échange, encore appelé corrélation de Fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de Hartree-Fock le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

La corrélation de coulomb due à la charge de l'électron est reliée à la répulsion des électrons en $1/(r - r')$ contrairement à l'effet d'échange. Elle est indépendante du spin, de tel effet est négligé par la théorie de *Hartree-Fock*. Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de *la correction de 'self-interaction'*, qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

L'approche de Kohn-Sham impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considérée est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde. Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

3.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation ; LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$ c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$\hat{E}_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle ε_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II.14})$$

Où ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante. Elle est généralement déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [5], Ceperly et Alder [6], Perdew et Zunger [7], Kohn et Sham [4], Hedin et Lundqvist [8], et Perdew et Wang [9].

3.4.2. Approximation de gradient généralisée : GGA

Cette approximation s'est imposée pour améliorer certains problèmes rencontrés dans la LDA pour certaines applications. Elle rend compte du caractère inhomogène du gaz d'électrons et permet d'exprimer l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité de charge $\rho(r)$ mais également en fonction de son gradient $\nabla\rho(r)$.

L'énergie d'échange et de corrélation prend alors la forme :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.15})$$

où $f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ est une fonction de la densité locale et de son gradient. Plusieurs paramétrisations, sous forme analytique, sont faites pour cette fonction parmi lesquelles on trouve celles de Langreth et Mehl [10], Lee, Yang et Par (LYP) [11], Becke (B88) [12], Perdew et Wang (PW91) [9] et Perdew, Burke et Ernzerhof [13].

3.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelée orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(\mathbf{k}, r) = \sum C_{ji} \phi_i(\mathbf{k}, r) \quad (\text{II.16})$$

Où les $\phi_i(\mathbf{k}, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent.

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.17})$$

Où : H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. La nouvelle densité de charge ρ_{out} est ensuite construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées **(II.9)**. Dans le cas où les calculs ne sont pas convergés, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.18})$$

Où i représente la $i^{ème}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi, la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée **[14]**.

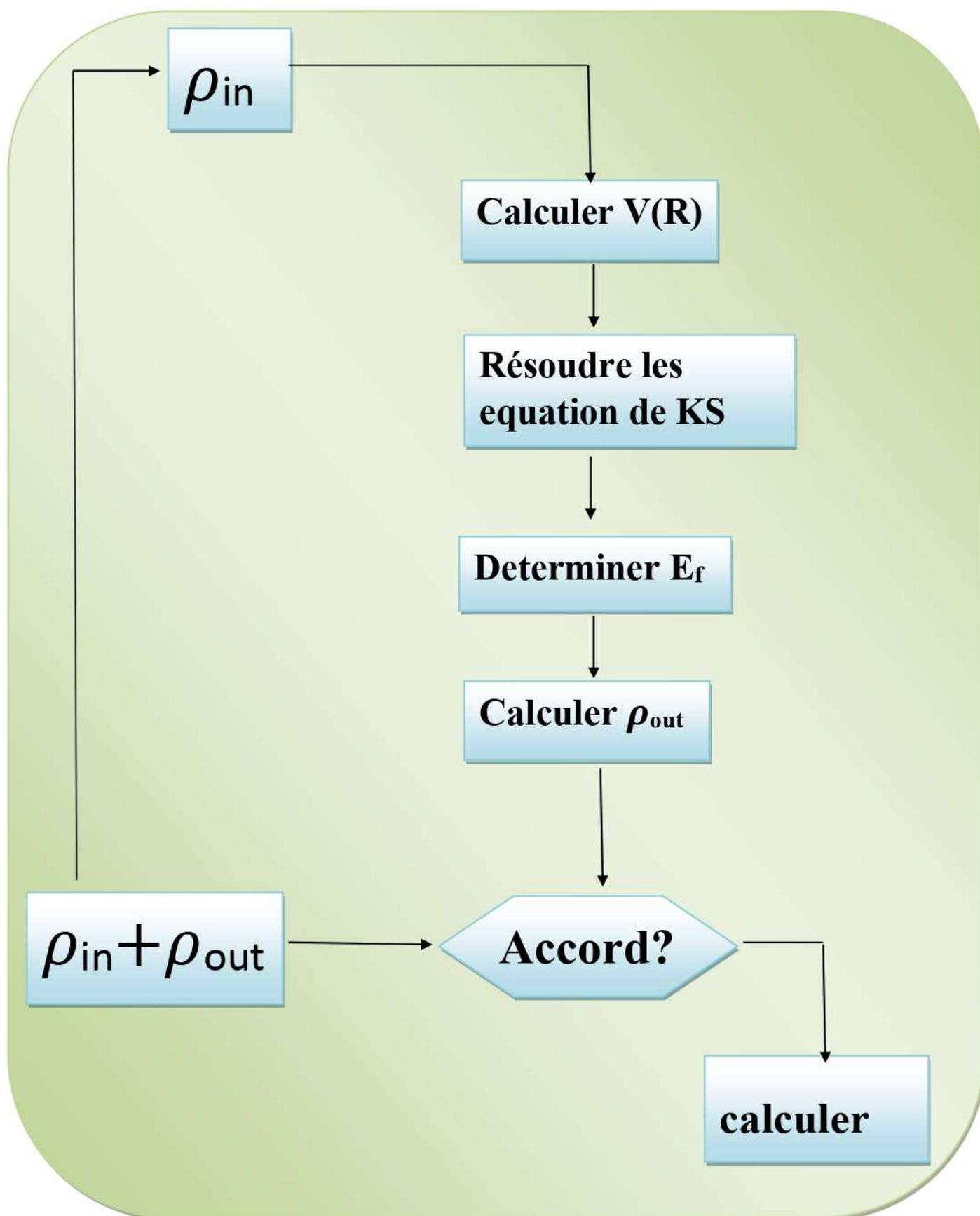


Fig. II-1 Diagramme de la méthode de la fonctionnelle de la densité.

Bibliographies

- [1] Kharoubi, M. : Thèse de Doctorat, Université de Sétif 1, Algérie (2013).
- [2] Born, M., Oppenheimer, J.R.: Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [3] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. **B 136**, 864 (1964).
- [4] Kohn, W., Sham, L.J.: Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [5] Wigner, E.: Phys. Rev. **46**, 1001 (1934).
- [6] Ceperly, D. M., Alder, B. J.: Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [7] Perdew, J. P., Zunger, A.: Phys. Rev. **B 23**, 5048 (1981).
- [8] Hedin, L., Lundqvist, B.: J. Phys. **C 4**, 2064 (1971).
- [9] Perdew, J. P., Wang, Y.: Phys. Rev. **B 45**, 13244 (1992).
- [10] Langreth, D.C., Meht, M.J.: Phys. Rev. **B 28**, 1809 (1983).
- [11] Lee, C. Yang, W., Parr, R.G.: Phys. Rev. **B 37**, 785 (1988).
- [12] Becke, A.D.: Phys. Rev. **A 38**, 3098 (1988).
- [13] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [14] Boukelkoul, M. : Thèse de Doctorat, Université de Setif1, Algérie (2013).

CHAPITRE III :

Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées LMTO

1. Introduction

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes ont été formulées dans le but de calculer les propriétés de l'état fondamental, à partir de la détermination de la structure de bandes. Les méthodes mises en œuvre pour la réalisation de ce type de calculs sont en général réparties en trois grandes catégories [1] :

a. Méthodes de premier principe : LMTO : Linear Muffin-Tin Orbitals method et LAPW : Linear Augmented Plane Waves method, développées par Andersen (1975) et celle de pseudopotentiel (PP : Pseudopotential method) de Phillips-Kleinman (1959), des méthodes démarrant du zéro et ne nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir des données expérimentales (largeur de bande, moment magnétique...).

b. Méthodes empiriques : recourant à ce type de paramètres d'ajustement pour l'adaptation de leurs résultats avec ceux de l'expérimental, la méthode des liaisons-fortes (ETB : Empirical Tight-Binding method) mettant en œuvre des orbitales construites sur la base de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO : Linear Combination of atomic Orbitals.) est l'une des méthodes empiriques les plus usuelles pour le traitement du magnétisme des systèmes métalliques à base d'éléments de métaux de transition.

c. Méthodes semi-empiriques : englobant les méthodes (APW : Augmented Plane Waves method et KKR : Korringa-Kohn-Rostoker method) développées respectivement par Slater (1937) et Korringa-Kohn-Rostoker (1954). Ces méthodes utilisent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour déterminer les structures de bandes.

L'approximation muffin-tin consiste à représenter le cristal par un réseau des sphères sans recouvrement, centrées sur les différents sites atomiques. Dans chaque sphère le potentiel ne varie pas beaucoup. Dans une première approximation ce potentiel est supposé constant, c'est le zéro muffin-tin. Le potentiel muffin-tin s'écrit alors [2]:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\vec{r}) & \text{pour } r \leq S \\ V_{\text{MTZ}} & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad \text{(III.1)}$$

2. Base de la méthode LMTO

La périodicité d'un solide nous permet de diviser le problème de la structure électronique en deux parties : la première consiste à construire une base de fonctions dans une seule maille de Wigner-Seitz. On obtiendra ensuite la fonction d'onde de réseau en exploitant les symétries cristallines. Il est naturel de commencer par l'évaluation des fonctions partielles dans une maille de WS, on trouvera ensuite la fonction d'onde cherchée en construisant des fonctions de Bloch. Pour construire la fonction de base on prend le potentiel muffin-tin défini plus haut pour une maille située à l'origine. La fonction d'onde pour le potentiel (III.1) s'écrit ainsi :

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = i^l Y_l^m(\vec{r}) \begin{cases} \psi_l(r, E) & \text{pour } r \leq S \\ k[n_l(kr) - \cot\eta_l j_l(k)] & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad \text{(III.2)}$$

Où $k = \sqrt{E - V_{mtz}}$ et l'énergie cinétique dans la région interstitielle, la fonction radiale $\psi_l(r, E)$ telle que la solution de l'équation radiale de Schrödinger,

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] \psi_l(r, E) = 0 \quad \text{(III.3)}$$

$\cot\eta_l$ se détermine à partir des conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa première dérivée à la surface de la sphère muffin-tin. Une grandeur très importante qu'on l'utilise beaucoup dans la méthode LMTO est la dérivée logarithmique définie comme suit [2] :

$$D = \left. \frac{\partial \ln(\psi(\vec{r}))}{\partial \ln r} \right|_{r=S} \quad \text{(III.4)}$$

On peut montrer que :

$$\cot\eta_l = \frac{n_l(kS) D_1(E) - kn_l'(kS)/n_l(kS)}{j_l(kS) D_1(E) - kj_l'(kS)/j_l(kS)} \quad \text{(III.5)}$$

Pour k positif.

Pour les valeurs de k négatives, on remplace la fonction de *Neumann* par une fonction de *Hankel* de première espèce h . Ces fonctions de base ne sont pas convenables. Les orbitales muffin-tin ont été introduites par Andersen [3] pour construire une base de fonctions d'onde qui sont indépendantes de l'énergie, raisonnablement localisées et normalisables pour toutes les valeurs de k . Ceci est accompli en ajoutant une fonction de

Chapitre III : Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées

Bessel sphérique qui annule la partie divergente de ψ et réduit simultanément la dépendance en énergie et le potentiel des queues.

Les orbitales muffin-tin (MTO) introduites par Andersen [3] sont alors définies par :

$$\chi_{lm}(\vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) = \begin{cases} \psi_l(r, E) + k \cot \eta_l j_l(kr) & \text{pour } r \leq S \\ K n_l & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Une caractéristique très importante de cette définition est que la fonction à l'intérieur de la sphère est régulière pour $r \rightarrow 0$, tandis qu'à l'extérieur de la sphère la queue (tail) est peut être étendue sur un autre site R' en utilisant le théorème d'expansion (III.7)

$$n_L(k, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{L'L''} C_{l'm';l''m''}^{lm} j_{L'}(k|\vec{r} - \vec{R}|) n_{L''}^*(k|\vec{R}' - \vec{R}|) \quad (\text{III.7})$$

Où les coefficients $C_{l'm';l''m''}^{lm}$ sont les coefficients de Gant défini par [3] :

$$C_{l'm';l''m''}^{lm} = \int Y_l^m(\hat{k}) Y_{l'}^{m'}(\hat{k}) * Y_{l''}^{m''}(\hat{k}) d\hat{k} \quad (\text{III.8})$$

Où les nombres quantiques l et m sont combinés dans l'indice L .

La dépendance en énergie des queues provient de la dépendance de k et de E . Si on fixe k , la queue ne dépend pas explicitement de l'énergie. La dépendance de MTO en énergie provient donc de la dépendance de ψ et de $\cot \eta_l$, à travers la dérivée logarithmique D . On augmente ensuite les MTO dans les sphères muffin-tins :

$$\chi_{lm}(E, k, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \psi_l(r, E) + k \cot \eta_l j_l(kr) & \text{pour } r \leq S \\ k N n_l & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Si on considère que k est une constante indépendante de l'énergie, alors pour trouver une forme convenable des fonctions de Bessel et Neumann augmentées, qui rende les nouvelles orbitales muffin-tin indépendantes de l'énergie, on fait un développement de Taylor au voisinage d'une énergie E_v des MTO augmentées :

$$\chi_{lm}(E, k, \vec{r}) = \chi_{lm}(E_v, k, \vec{r}) + (E - E_v) \left. \frac{\partial \chi_{lm}(E, k, \vec{r})}{\partial E} \right|_{E_v} \quad (\text{III.10})$$

Pour que l'orbitale MTOA soit indépendantes de E , il faut que :

$$\left. \frac{\partial \chi(E, k, \vec{r})}{\partial E} \right|_{E_v=E} = 0 \quad (\text{III.11})$$

Chapitre III : Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées

Ce qui conduit à une nouvelle définition de la fonction de Bessel augmentée à l'intérieur des sphères muffin-tins

$$J_1(kr) = -\frac{\psi_1(r, E_v)}{\cot\eta_1(E_v)} \quad (\text{III.12})$$

Et dans la zone interstitielle on prend $J = j$. La fonction Bessel augmentée s'écrit alors

$$J_1(k, \vec{r}) = \begin{cases} -\frac{\psi_1(r, E_v)}{k \cot\eta_1(E_v)} & \text{pour } r \leq S \\ J_1(kr) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

Il reste maintenant à définir la fonction de Neumann augmentée, par analogie, les fonctions de Bessel et Neumann augmentées sont définies de telle sorte que le théorème d'expansion (III.7) soit vérifié :

$$N_L(k, \vec{r} - \vec{R}) = 4\pi \sum_{L'L''} C_{l'm'; l''m''}^{L} J_L(k, r - \vec{R}') N_{L''}^*(k, \vec{R}' - \vec{R}) \quad (\text{III.14})$$

Alors, la fonction de Neumann augmentée N s'écrit :

$$N_L(k, \vec{r} - \vec{R}) = \begin{cases} 4\pi \sum_{L'L''} C_{l'm'; l''m''}^{L} J_L(k, r - \vec{R}') N_{L''}^*(k, \vec{R}' - \vec{R}) & \text{pour } \begin{cases} |\vec{r} - \vec{R}'| \leq S \\ \vec{R} \neq \vec{R}' \end{cases} \\ n_L(k|\vec{r} - \vec{R}|) & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (\text{III.15})$$

Les fonctions J et N sont continus, différentiables et orthogonales aux états de cœur.

Si on définit maintenant la fonction d'essai φ normalisée à l'intérieur de la sphère

$$\varphi_1(\vec{r}) = \frac{\psi_1(\vec{r})}{\sqrt{\int_S \psi_1^*(\vec{r}) \psi_1(\vec{r}) d\vec{r}}} \quad (\text{III.16})$$

Et en raison de la symétrie sphérique on trouve :

$$\varphi_1(\vec{r}) = \frac{\psi_1(\vec{r})}{\sqrt{\int_S \psi_1^*(\vec{r}) \psi_1(\vec{r}) r^2 d\vec{r}}} = \frac{\psi_1(\vec{r})}{\sqrt{\langle \psi_1(\vec{r}) | \psi_1(\vec{r}) \rangle}} \quad (\text{III.17})$$

La notation $\langle \psi_1(\vec{r}) | \psi_1(\vec{r}) \rangle$ désigne l'intégration sur la sphère.

Chapitre III : Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées

Si on utilise une fonction d'essai $\varphi_1(D, r)$, qui possède une dérivée logarithmique D , définie par :

$$\varphi_1(D, r) = \varphi_1(r) + \omega_1(D)\dot{\varphi}_1(r) \quad (\text{III.18})$$

Avec :

$$\dot{\varphi}_1(r) = \frac{\partial \varphi_1(r)}{\partial E} \quad (\text{III.19})$$

On montre les propriétés suivantes de $\varphi_1(D, r)$, φ , $\dot{\varphi}_1$. Comme φ est proportionnelle à ψ elle obéit à l'équation de Schrödinger radiale, et $\omega(D)$ s'écrit :

$$\omega(D) = \frac{\varphi \frac{D-D_v}{D-D_{\dot{\varphi}}}}{\dot{\varphi} \frac{D-D_v}{D-D_{\dot{\varphi}}}} \quad (\text{III.20})$$

Au rayon de la sphère muffin-tin, ϕ_1 est donnée par :

$$\phi_1(D, S) = \frac{\varphi \frac{D_v-D_{\dot{\varphi}}}{D-D_{\dot{\varphi}}}}{\dot{\varphi} \frac{D_v-D_{\dot{\varphi}}}{D-D_{\dot{\varphi}}}} \quad (\text{III.21})$$

$$\langle \dot{\varphi}(\vec{r}) | \varphi(\vec{r}) \rangle = 0 \quad (\text{III.22})$$

Où D, D_v et $D_{\dot{\varphi}}$ sont les dérivés logarithmique de ϕ , φ et $\dot{\varphi}$. respectivement

$$\dot{\psi}(r) = (\sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}) \dot{\phi}(D(\dot{\psi}), r) \quad (\text{III.23})$$

En vertu des conditions de continuité à la surface de la sphère, on trouve que les dérivées logarithmique de $\dot{\psi}$ et j sont égales. De la fonction d'essai ϕ et des relations (III.13-23) on redéfinit l'orbitale muffin-tin et la fonction de Bessel augmentée :

$$\chi_L(k, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \frac{k n_1(k s)}{\phi_1(D(n_1), S)} \phi_1(D(n_1), r) & \text{pour } r \leq S \\ k N_1(k r) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{III.24})$$

$$J_L(k, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \frac{j_l(k s)}{\phi_l(D(j_l), S)} \phi_l(D(j_l), r) & \text{pour } r \leq S \\ j_l(k r) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

La fonction d'onde pour un potentiel muffin-tin doit s'écrit comme une combinaison linéaire des orbitales muffin-tin [4] :

$$\psi^{\vec{k}}(E, \vec{r}) = \sum_L A_L^{\vec{k}} \chi_L^{\vec{k}}(E, r) \quad (\text{III.26})$$

Chapitre III : Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées

On peut écrire la somme de Bloch des MTO

$$\chi_L^{\vec{k}}(E, k, \vec{r}) = \chi_L(E, k, \vec{r}) + \sum_{\vec{R} \neq 0} \chi_L(E, k, \vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (\text{III.27})$$

$$= \chi_L(E, k, \vec{r}) + \sum_{L'} J_{L'}(k, \vec{r}) B_{L',L}^{\vec{k}} \quad (\text{III.28})$$

Où les constantes de structure dite KKR, $B_{L',L}^{\vec{k}}$ sont définis par :

$$B_{L',L}^{\vec{k}} = 4\pi \sum_{L''} C_{L',L''}^L \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k}\vec{R}} k n_l(kn) Y_{l''}^{*m''}(\hat{r}) \quad (\text{III.29})$$

On définit ainsi une base convenable continue et différentiable, et surtout indépendante de l'énergie. On utilise maintenant le principe vibrationnel de Rayleigh-Ritz pour obtenir l'équation séculaire qui détermine les coefficients de développement $A_L^{\vec{k}}$ on trouve donc

$$\sum_{L''} \left\{ \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle \right\} A_{L''}^{\vec{k}} = 0 \quad (\text{III.30})$$

Qui possède une solution non triviale, seulement si le déterminant est nul.

$$\det \left(\langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle \right) = 0 \quad (\text{III.31})$$

L'évolution des éléments des matrices de l'hamiltonien H, et de recouvrement nécessite une intégration sur tout l'espace $(\langle | \rangle_0)$, mais comme les fonctions de base sont continues et périodiques, l'intégrale sur tout l'espace est réduite à une intégrale sur le polyèdre atomique central :

$$\langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle = n^{-1} \left\{ \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle_0 - E(\vec{k}) \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle_0 \right\} \quad (\text{III.32})$$

L'équation précédente devient :

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | H - E | \chi_{L''}^{\vec{k}} \rangle &= \langle \chi_L | H - E | \chi_{L'} \rangle + \{ \langle \chi_L | H - E | J_{L'} \rangle + \langle J_L | H - E | \chi_{L'} \rangle \} B_{L',L}^{\vec{k}} \\ &+ \sum_{L''} B_{L'',L'}^{\vec{k}} \langle J_L | H - E | J_{L'} \rangle B_{L'',L''}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

On définit la constante de structure :

Chapitre III : Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées

$$S_{L',L}^{\vec{k}} = \frac{B_{L',L}^{\vec{k}}}{skn_{l'}(kS)kn_l(kS)/2} \quad (\text{III.34})$$

En remplaçant χ et J par leurs définitions respectivement (III.26-27) On obtient :

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | H | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= H_{L,L'}^{\vec{k}} \\ &= \left[\frac{\omega(n) + E_V(1 + \omega^2(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{\left(\frac{S}{2}\right)\phi^2(n)} \right] \delta_{L,L'} + \left\{ \left[\frac{\omega(j) + E_V(1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_1 \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{\omega(j) + E_V(1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{l'} - 1 \right\} S_{L,L'}^{\vec{k}} + \sum_{L''} S_{L,L''}^{\vec{k}} \left[\frac{\omega(j) + E_V(1 + \omega^2(j)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle)}{2} \right] \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

Et les éléments de la matrice de chevauchement

$$\begin{aligned} \langle \chi_L^{\vec{k}} | \chi_{L'}^{\vec{k}} \rangle &= O_{LL'}^{\vec{k}} \\ &= \left[\frac{1 + \omega^2(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{\left(\frac{S}{2}\right)\phi^2(n)} \right] \delta_{L,L'} + \left\{ \left[\frac{1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_1 + \left[\frac{1 + \omega(j)\omega(n)\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{\omega(j) - \omega(n)} \right]_{l'} \right\} S_{L,L'}^{\vec{k}} \\ &\quad + \sum_{L''} S_{L,L''}^{\vec{k}} \left[\frac{1 + \omega(j)^2\langle \dot{\varphi}^2 \rangle}{2(D(j) - D(n))^2 s\varphi(j)} \right]_{l''} S_{L,L''}^{\vec{k}} \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

On obtient :

$$\sum_L (H_{L,L}^{\vec{k}} - E^{jk} O_{L,L}^{\vec{k}}) \alpha_L^{jk} = 0 \quad (\text{III.37})$$

En résolvant l'équation aux valeurs E^{jk} et aux vecteurs propres α_L^{jk} , on détermine la fonction d'onde, ainsi l'énergie de système qui dépend de \vec{k} et k .

Dans la limite $k^2 = 0$ les dérivées logarithmiques des fonctions de Bessel et de Neumann deviennent :

$$D_l(n) = -l - 1; \quad D_l(j) = l \quad (\text{III.38})$$

3. Termes de la correction combinée

Dans le formalisme LMTO, il y a des erreurs du premier ordre, et du deuxième ordre en $V_{MTZ} - E + k^2$. La deuxième erreur qui est dominante est donnée selon Andersen [4] par l'approximation :

$$\Delta E \approx (E - V_{MTZ} - k^2)^2 \phi^3(S) \dot{\phi}(S) \frac{\Omega_1^2}{4\pi} \quad (\text{III.39})$$

L'erreur du premier ordre en $V_{MTZ} - E + k^2$ peut être corrigée par les termes dits termes de la correction combinée (CC) discutée dans la section suivante.

Quoique les erreurs introduites par l'ASA soient, dans la plupart des applications, moins importantes, comme dans la procédure auto-cohérente, il y a des cas, tels que le calcul des propriétés magnéto-optiques, où la structure de bandes doit être calculée avec une grande précision, et où on doit inclure une perturbation, qui n'est pas de type Muffin-Tin, de la forme de la forme

$$\Delta V(r) = (V_{MTZ} - E + k^2) [\theta_{WS}(r) - \theta_{MT}(r)] \quad (\text{III.40})$$

Où $\theta_{WS}(r)$ et $\theta_{MT}(r)$ sont des fonctions dites *fonctions de pas*.

Dans ce qui suit, on dérivera d'abord une expression qui tient en compte, au premier ordre, les différences entre la sphère atomique (ou Muffin-Tin) et le polyèdre atomique, et ensuite, rétablir l'énergie cinétique correcte dans cette région, et enfin, corriger le fait d'avoir négligé les ondes partielles d'ordre supérieur. Les termes supplémentaires qui accomplissent toutes ces corrections sont dits termes de la correction combinée [4]. On évalue la perturbation (III.40) sur la région interstitielle (I) comme la différence entre l'intégrale sur la cellule (C), c'est-à-dire le polyèdre, et l'intégrale sur la sphère (S). D'où,

$$\langle \chi_{L'}^{-k} | \Delta V | \chi_L^{-k} \rangle = (V_{MTZ} - E + k^2) \langle \chi_{L'}^{-k} | \chi_L^{-k} \rangle_C - (V_{MTZ} - E + k^2) \langle \chi_{L'}^{-k} | \chi_L^{-k} \rangle_S \quad (\text{III.41})$$

détient au premier ordre de $(r - S_{MT})$, ce qui montre que la fonction de Bessel augmentée (III.13) est continue et différentiable à $(r = S_{MT})$. Ce résultat est une conséquence directe de la normalisation impliquée dans la définition (III.9), qui est caractérisée par l'amplitude $n(kS_{MT})$, et la dérivée logarithmique $D(n_l)$ indépendantes de l'énergie, calculées sur la sphère.

Chapitre III : Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées

On définit χ_L^k comme la somme de Bloch (III.27) des orbitales Muffin-Tins de l'électron libre

$$\hat{\chi}_l(k, r) = \begin{cases} \frac{kn_l(kS)}{\widehat{\Phi}_l(n_l)} \widehat{\Phi}_l(D(n_l), r) & r \leq S \\ kn_l(kr) & r \geq S \end{cases} \quad (\text{III.42})$$

Où la fonction de Neumann augmentée (III.15) est égale à n_l parce que $\tilde{D}_v = D(j_l)$ et

$$\tilde{\Phi}_\ell(D, r) = \tilde{\Phi}_\ell(r) + \tilde{\omega}_\ell(D) \tilde{\Phi}_\ell(r) \quad (\text{III.43})$$

$$\tilde{\Phi}_l(r) = j_l(kr) / (j_l'(kr))^{1/2} \quad (\text{III.44})$$

Avec cette définition $\tilde{\chi}_L$ est égale à l'orbitale propre dans la région interstitielle seulement, tandis qu'à l'intérieur des sphères, elle est dérivée à partir d'un potentiel constant $v(r) = E - k^2$.

En utilisant la représentation du réseau réciproque, la somme de Bloch des orbitales Muffin-Tins de l'électron libre s'écrit

$$\tilde{\chi}_L^k(k, r) = \frac{4\pi S^3}{\Omega} kn_l(kS) \sum_G e^{ik \cdot R} F_L(kS, KS) \quad (\text{III.45})$$

Où, $K = k + G$ avec la définition et Ω est le volume de la maille primitive de Wigner-Seit

$$F_L(kS, KS) = S^3 \phi_l^2(kS) [D\{j_l(kS)\} - D\{n_l(kS)\}]$$

$$\times \frac{\{j_l(kS) - D\{j_l(kS)\}\}}{[(KS)^2 - (kS)^2]^2} j_l(KS) Y_l^m \quad (\text{III.46})$$

La contribution de l'intégrale sur la cellule (C), ou du premier terme de l'expression (III.41) à la matrice LMTO (III.37) est obtenue en ajoutant

$$\frac{1}{N} \frac{\langle \tilde{\chi}_{L'}^K | \tilde{\chi}_L^K \rangle}{Skn_{l'}(kS)kn_l(kS)/2} = \frac{(4\pi)^2 2S^5}{\Omega} \sum_G F_{L'}^*(kS, KS) F_L(kS, KS) \quad (\text{III.47})$$

à la matrice de chevauchement (III.38), et $(V_{MTZ} - k^2)$ multiplié par (III.47) à la matrice de l'hamiltonien (III.36). Quand $k^2 = 0$ on a $S^3 \phi_l^2(kS) = 1/m_l(0) = 2l+3$, par lequel (III.46) se simplifie à :

$$F_L(0, KS) = (2l + 1)(2l + 3)(kS)^{-3} j_{l'+1}(kS) Y_l^m(K) \quad (\text{III.48})$$

Chapitre III : Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées

Où on a utilisé la formule qui relie $j_{l+1}(kr)$ et la dérivée de $j_l(kr)$ [5].

Avec les termes de la correction combinée, on corrige l'erreur de premier ordre de $E - V_{\text{MTZ}} - k^2$ et à l'aide de l'expression (III.39), on donne une estimation raisonnablement précise d'autres erreurs, stipulant que Ω est le volume compris entre le polyèdre atomique et sa sphère inscrite. Quand on inclut ces corrections, le caractère d'une orbitale ℓ n'atteint pas l'unité, parce que, quoiqu'on ait rétabli le polyèdre, on normalise encore les ondes partielles $\phi_l(r)$ sur la sphère. La façon la plus simple de corriger cette erreur et de normaliser le caractère orbital C_l^{ik} tel que la somme $\sum_l C_l^{jk}$ soit égale à l'unité pour chaque bande j , et vecteur d'onde k .

4. Formalisme SPR-LMTO-ASA

Pour atteindre les effets magnéto-optiques, on doit inclure les corrections relativistes, notamment l'interaction spin-orbite (SO), dans le calcul de l'énergie totale et également dans le calcul du tenseur des conductivités. Pour cela, deux méthodes sont disponibles ; la première dite, "scalaire relativiste", où on ajoute l'interaction spin-orbite comme perturbation dans les équations de Kohn-Sham, et la deuxième méthode dite "entièrement relativiste" qui est la plus rigoureuse et qui tient compte implicitement du couplage spin-orbite via l'opérateur de Dirac en utilisant les équations de Kohn-Sham-Dirac. L'approche la plus employée pour traiter simultanément les effets relativistes, tel que le couplage SOC et l'effet du champ magnétique, est basée sur la méthode proposée par MacDonald et Vosko [6]. Dans cette approche l'équation de Dirac pour un potentiel dépendant du spin a la forme

$$[H(r) - E]\Psi(r) = 0 \quad \text{(III.49)}$$

L'hamiltonien $H(r)$ du système est donné par

$$H(r) = H^0(r) + H^M(r) \quad \text{(III.50)}$$

Où $H^0(r)$ est l'opérateur de Dirac pour la partie indépendante du champ magnétique tel que

$$H^0(r) = c\alpha \cdot p + \beta c^2/2 + IV(r) \quad \text{(III.51)}$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide, ($c=274,0746$ en unités atomiques) ; $p = -i\nabla$ est l'opérateur quantité de mouvement, et $V(r)$ est le potentiel mono-électronique effectif indépendant de spin. Les matrices, α de Dirac, β et \mathbf{I} sont les matrices 4x4 données par

Chapitre III : Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.52})$$

Où σ correspond à l'ensemble de matrices de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.53})$$

Et $\mathbf{0}$ et $\mathbf{1}$ sont respectivement les matrices nulle et unitaire de dimension 2×2 . La partie $H^M(\mathbf{r})$ dépendante du spin de l'hamiltonien telle que

$$H^M(\mathbf{r}) = \beta \sigma B(\mathbf{r}) \quad (\text{III.54})$$

Contient le champ magnétique effectif $\mathbf{B}(\mathbf{r})$

$$B(\mathbf{r}) = \mu_B [B_{xc}(\mathbf{r}) + B_{ext}(\mathbf{r})] \quad (\text{III.55})$$

Qui interagit avec le spin de l'électron. Ici $B_{ext}(\mathbf{r})$ est le champ magnétique extérieur, et V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation tels que

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n, m], \quad B_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta m} E_{xc}[n, m] \quad (\text{III.56})$$

Où $n(\mathbf{r})$ et $m(\mathbf{r})$ sont respectivement, les densités, de charge et de l'aimantation de spin.

La méthode SPR-LMTO totalement relativiste a été développée par Ebert [7], Solov'yev et al. [8], et Krasovskii [9]. D'après Feder et al. [10], Strange et al. [11], et aussi Cortona et al. [12], la conséquence du potentiel de symétrie sphérique dépendant de spin dans l'équation de Dirac est le fait que les solutions

$$\phi_s(E, \mathbf{r}) = \sum_{\Lambda} \phi_{\Lambda s}(E, \mathbf{r}) \quad (\text{III.57})$$

$$= \sum_{\Lambda} \begin{pmatrix} g_{\Lambda s}(E, \mathbf{r}) \chi_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}) \\ i f_{\Lambda s}(E, \mathbf{r}) \chi_{-\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix} \quad (\text{III.58})$$

Des équations de Kohn-Sham-Dirac n'ont en général aucun caractère spin-angulaire unique. Ici, l'indice s indique seulement les fonctions $\phi(E; \mathbf{r})$ linéairement indépendantes, tandis que $\pm \Lambda$ représente l'ensemble $(\pm k, \mu)$. Le nombre quantique relativiste k de l'interaction SOC est identique à $+l$ pour $l = j - 1/2$ et à $-l-1$ pour $l = j + 1/2$. Donc k représente d'une façon compacte les nombres quantiques, orbital (ℓ) et du moment angulaire total (j). Par exemple, les valeurs $k = -1, +1, -2, +2, -3, \dots$ représentent respectivement

Chapitre III : Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées

les états $s_{1/2}, p_{1/2}, p_{3/2}, d_{3/2}, d_{5/2}, \dots$ etc... Le nombre quantique magnétique μ est limité à $-j, \dots, \dots, +j$

Les fonctions radiales $g_{\Lambda S}(E, r)$ et $f_{\Lambda S}(E, r)$ représentent respectivement la grande et la petite composantes, solutions de l'ensemble d'équations radiales de Dirac

$$\left(\frac{d}{dr} + \frac{1-k}{r}\right) cf_{\Lambda}(r) + [E - V(r)]g_{\Lambda}(r) = 0 \quad (\text{III.59})$$

$$\left(\frac{d}{dr} + \frac{1+k}{r}\right) g_{\Lambda}(r) - \left[1 + \frac{E-V(r)}{c^2}\right] cf_{\Lambda}(r) = 0 \quad (\text{III.60})$$

Pour une énergie donnée E , χ_{Λ} est une fonction spin-angulaire telle que

$$\chi_{\Lambda}(\hat{r}) = \sum_{m_s} C_{\Lambda}^{m_s} Y_{\Lambda}^{\mu-m_s} \chi_{m_s} \quad (\text{III.61})$$

Où, $C_{\Lambda}^{m_s} = C\left(l \frac{1}{2} j; \mu - m_s, m_s\right)$ sont les coefficients de Clebsch-Gordon, et Y_l^m sont les harmoniques sphériques complexes, et χ_{m_s} est la fonction de spin de Pauli [13].

Comme il a été montré par Ebert [7] et aussi par Solovyev et al. [8], la solution $\phi_s(E, r)$ de l'équation de Dirac peut être utilisée pour dériver une version relativiste SPR de la méthode LMTO. En utilisant une combinaison des fonctions $\phi_s(E_v, r) \equiv \phi_{sv}(r)$ pour une énergie appropriée E_v et leurs dérivées $\dot{\phi}_{sv}(r)$ par rapport à l'énergie, il devient possible de construire des sommes de Bloch des orbitales Muffin-Tins $\chi_{\Lambda}^k(r)$ qui sont utilisées comme fonctions de base.

La solution du système aux valeurs propres donné par l'expression (III.37) fournit pour un vecteur d'onde k donné, l'énergie propre E^{jk} et le vecteur propre α_{Λ}^{jk} de la bande d'indice j .

Finalement, La fonction d'onde correspondante $\Psi_{jk}(r, E_{jk})$ est la combinaison linéaire

$$\Psi_{jk}(r, E_{jk}) = \sum_{\Lambda(S)} A_{\Lambda}^{jk} \phi_{sv}(r) + B_{\Lambda}^{jk} \dot{\phi}_{sv}(r) \quad (\text{III.62})$$

Avec les coefficients de développement [14]

$$A_{\Lambda(S)}^{jk} = \sum_{\Lambda(S)} \left[\alpha_{\Lambda}^{jk} \alpha_{s\Lambda}(-) - \frac{1}{2(2l+1)} \alpha_{s\Lambda}(+) \sum_{\Lambda'} \alpha_{\Lambda'}^{jk} \sigma_{\Lambda\Lambda'}^k \right] / \sqrt{s/2} \quad (\text{III.63})$$

$$B_{\Lambda(S)}^{jk} = \sum_{\Lambda(S)} \left[\alpha_{\Lambda}^{jk} \beta_{s\Lambda}(-) - \frac{1}{2(2l+1)} \beta_{s\Lambda}(+) \sum_{\Lambda'} \alpha_{\Lambda'}^{jk} \sigma_{\Lambda\Lambda'}^k \right] / \sqrt{s/2} \quad (\text{III.64})$$

Chapitre III : Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées

Ici, $\alpha_{s\lambda}(\pm)$ et $\beta_{s\lambda}(\pm)$ sont les paramètres de potentiel, $\sigma_{\lambda\lambda'}^k$ sont les constantes de structure des orbitales LMTO relativistes, et S le rayon de Wigner-Seitz [15].

5. Calcul de la structure de bandes

Les fonctions d'onde du cristal sont exprimées comme une combinaison linéaire des fonctions de base de Bloch

$$\Psi_L^k = \sum_L C_L^k \chi_L^k(r) \quad (\text{III.65})$$

L'énergie qui correspond à ses fonctions d'onde est calculée à partir du principe variationnel

$$E(k) = \frac{\langle \Psi_L^k | H - E | \Psi_L^k \rangle}{\langle \Psi_L^k | \Psi_L^k \rangle} \quad (\text{III.66})$$

Qui conduit à l'équation séculaire suivante :

$$\det|\langle \Psi_L^k | H | \Psi_L^k \rangle - E \langle \Psi_L^k | \Psi_L^k \rangle| = 0 \quad (\text{III.67})$$

Les fonctions $\chi_L^k(r)$ sont écrites de manière à faire apparaître l'utilisation directe des paramètres de potentiel dans le calcul numérique des éléments de matrice de l'hamiltonien et de recouvrement.

6. Convergence et stabilité

La cohérence est obtenue par un processus itératif qui consiste à construire le potentiel d'entrée $V_{n+1}(r)$ à la $(n+1)^{ième}$ à la itération à partir de la densité de sortie $\rho_n^{out}(r)$ de la $(n)^{ième}$ itération.

Théoriquement, la convergence est obtenue lorsque le potentiel $V_{n+1}(r)$ conduit à une densité $\rho_{n+1}^{out}(r) = \rho_{n+1}^{in}(r)$, Où

$$\rho_{n+1}^{in}(r) = \alpha_n \rho_n^{in}(r) + (1 - \alpha_n) \rho_n^{out}(r) \quad (\text{III.68})$$

α_n est le facteur de mélange (mixing). Il varie entre zéro et un selon le problème traité et la précision escomptée. Dans notre travail, la précision exigée est de 10^{-4} [16,17].

Bibliographie

- [1] Haroun, M. : Etude ab-initio du dichroïsme magnétique circulaire des rayons X, Rapport de stage de DEA, (2002).
- [2] Baadji, N. : Etude ab-initio des propriétés magnéto-optique des matériaux ferromagnétiques, Rapport de stage de DEA, (2002).
- [3] Skiver, H. L.: The LMTO Method, Springer, (1984).
- [4] Andersen, O. K.: Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [5] Abramowitz, M., Stegun, I.: Handbook of Mathematical Functions (Dover Publications), pp. 68 (1965).
- [6] MacDonald, A. H., Vosko, S. H.: Journal of Physics C: Solid State Physics **12**, 2977 (1979).
- [7] Ebert, H.: Phys. Rev. B **38**, 9390 (1988).
- [8] Solovyev, I. V., Liechtenstein, A. I., Gubanov, V. A., Antropov, V. P., Andersen, O. K.: Phys. Rev. B **43**, 14414 (1991).
- [9] Krasovskii, A. E.: Phys. Rev. B **60**, 12788 (1999).
- [10] Feder, R., Rosicky, F., Ackermann, B.: Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **53**, 244 (1983).
- [11] Strange, P., Staunton, J., Gyorffy, B. L.: Journal of Physics C: Solid State Physics **17**, 3355 (1984).
- [12] Ceperley, D. M., Alder, B. J.: Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [13] Rose, M. E.: Relativistic Electron Theory, Wiley, New York, (1961).
- [14] Ebert, H.: Reports on Progress in Physics **59**, 1665 (1996).
- [15] Kharoubi, M. : Thèse de Doctorat, Université de Sétif 1, Algérie (2013).
- [16] Boukelkoul, M. : Thèse de Doctorat, Université de Setif1, Algérie (2013).
- [17] Mezhoudi, L. : Thèse de Doctorat, Université de Guelma, Algérie (2017).



CHAPITRE IV :
Résultats et discussions

Étude des composés intermétalliques binaires Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$)

1. Introduction :

Au cours des deux dernières décennies, de nombreux composés intermétalliques ont été étudiés pour tester leur faisabilité avec l'exigence croissante des matériaux structurels, qui ont les capacités de résister aux environnements oxydants graves et aux températures de fonctionnement élevées [1].

Les alliages à base de Pt sont l'un des matériaux intermétalliques les plus importants, qui ont de nombreuses applications dans les appareils médicaux, thermoélectrique, et à électrodes [2-4]. Parmi ces alliages, les alliages Pt_3M appartiennent à la famille intermétallique binaire avec structure $L1_2$, va présentes des propriétés physiques intéressantes sur les aspects fondamentaux et industriels [4].

Les propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques, thermodynamiques, stabilités, diagrammes de phases et propriétés cohésives des alliages Pt_3M ont été largement étudiés expérimentalement et théoriquement [4-9]. Théoriquement, certains chercheurs ont étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et vibratoires des alliages intermétalliques Pt_3M , tels que Pt_3Al , Pt_3V et Pt_3Ni , en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) des premiers principes [4].

Par exemple, les résultats calculés des constants élastiques de Pt_3V ont montré que les matériaux considérés sont mécaniquement stables et pourraient se comporter comme matériaux ductiles [9].

Toutefois, malgré il existe plusieurs résultats encourageant les études théoriques et expérimentales sur les alliages Pt_3M , à notre connaissance, il est encore nécessaire pour réaliser un calcul global sur ces composés.

Entre-temps, les métaux de transition sont disposés entre les métaux de terre alcalin et les métaux du groupe principal, certaines caractéristiques uniques pour leur orbitale d non remplie de bande de valence. Quand M représente différents atomes métalliques dans le tableau périodique, les alliages Pt_3M peuvent montrer des propriétés similaires ou une certaine régularité.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Dans ce travail, nous avons étudié les alliages du type Pt_3M , qui ont la structure du type $L1_2$, dont M est un métal de transition comme V , Ni et Cr . Ces alliages présentent de plusieurs caractéristiques spécifiques.

2. Détails de calcul

Dans la présente partie, tous les calculs sont effectués en utilisant une version relativiste scalaire de spin polarisé [10-12] de la méthode des orbitales MT linéarisées avec des corrections combinées [13] au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité [14,15] tels que transposée dans le code PY-LMTO [16]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrit par J.P. Perdew and Y. Wang [17] et J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof [18]. Le couplage spin-orbite (SOC) a été inclus en tant que perturbation dans les itérations auto-cohérentes.

Les calculs auto-cohérents sont effectués à 196 k-points de 2197 ($13 \times 13 \times 13$) dans la partie irréductible de la zone de Brillouin (IP BZ) de la cellule fcc. L'intégration de l'espace k sur 3269 tétraèdres a été effectuée par la méthode d'amélioration de tétraèdres [19].

Pour les états $6s$, $6p$, $5d$ de Pt ; $4s$, $4p$, $3d$ de V ; $4s$, $4p$, $3d$ de Ni et $4s$, $4p$, $3d$ de Cr ont été choisis comme une base minimale fixée pour les états de valence. Nous avons utilisé, les rayons de muffin-tin de sorte que le rapport S_{Pt}/S_M est supérieur à 1 (Tableau 1). Tous les résultats ont été obtenus avec une convergence de l'ordre de 10^{-5} Ryd.

3. Propriétés structurales

Les composés binaires Pt_3M se cristallisent dans la structure cubique $L1_2$ du groupe d'espace $Fm-3m$ ($n^\circ 221$) où l'atome M est situé à $(0, 0, 0)$ et l'atome Pt est situé à $(1/2, 1/2, 0)$ (Fig. IV-1).

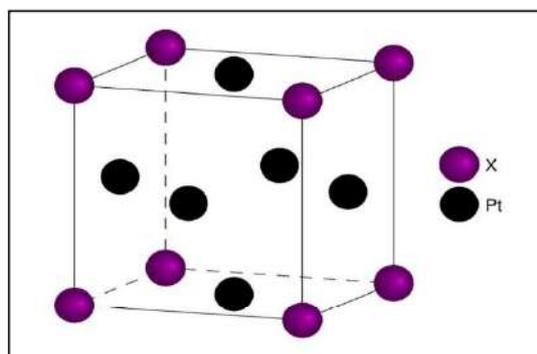


Fig. IV-1 Cellule fcc de composé Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$).

Chapitre IV : Résultats et discussions

Les paramètres structuraux d'équilibre sont déterminés par l'ajustement de l'énergie totale calculée pour plusieurs valeurs du paramètre et dans les deux approximations LSDA et GGA. Les courbes représentant l'énergie totale des systèmes Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$) en fonction du paramètre de la maille a et pour les deux approximations ont été présentées sur les figures IV-2, IV-3, IV-4, respectivement.

Les valeurs optimales du paramètre de réseau de chaque composé et pour les deux approximations LSDA et GGA sont données dans le tableau 1, avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

On remarque que les valeurs du paramètre de maille de Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$) pour l'approximation LSDA sont toujours inférieures à celles pour l'approximation GGA. Dont laquelle on trouve une différence de 0.074, 0.079 et 0.082 entre les deux paramètres d'approximation GGA et LSDA pour Pt_3V , Pt_3Ni et Pt_3Cr , respectivement.

Nos résultats trouvés pour les deux approximations sont beaucoup plus proches de ceux d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

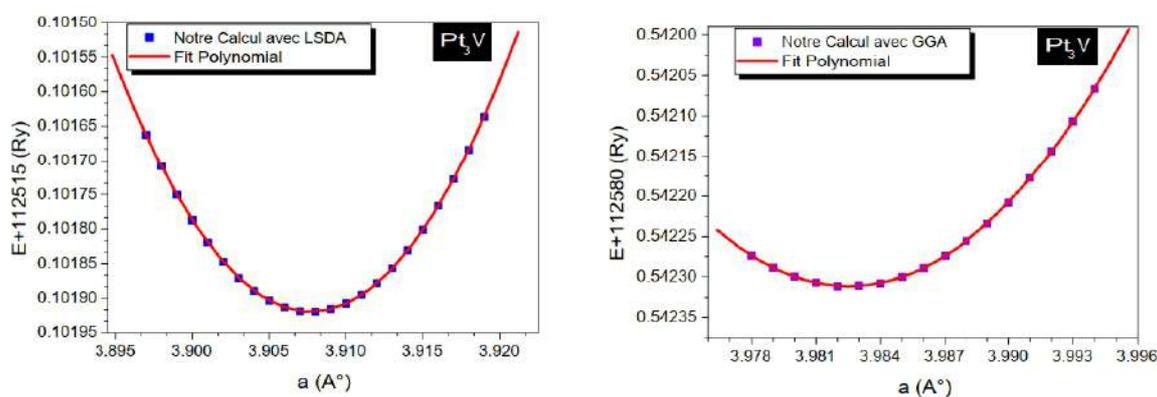


Fig. IV-2 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt_3V dans les deux approximations LSDA et GGA.

Chapitre IV : Résultats et discussions

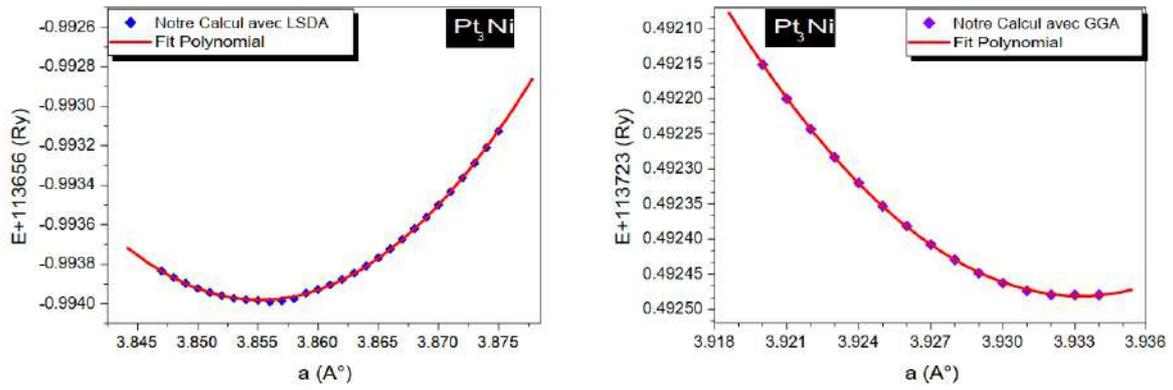


Fig. IV-3 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt₃Ni dans les deux approximations LSDA et GGA.

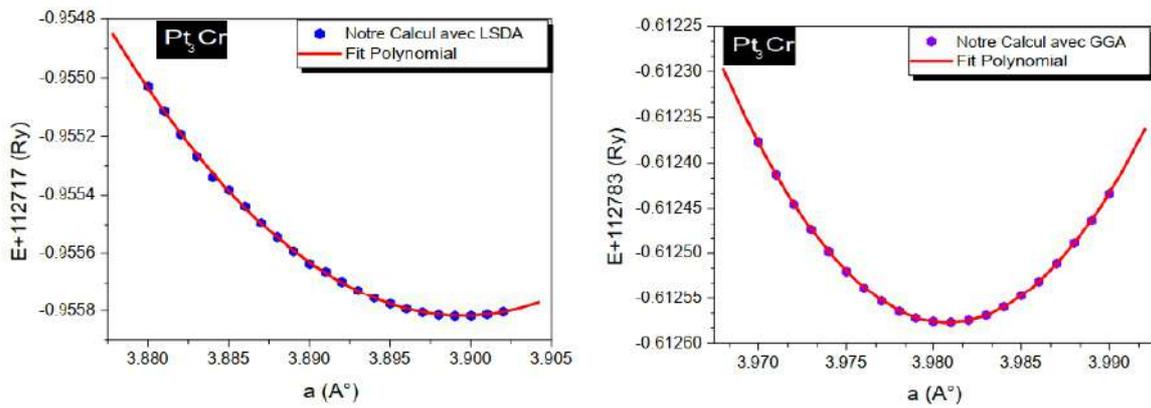


Fig. IV-4 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt₃Cr dans les deux approximations LSDA et GGA.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau 1 Valeurs du paramètre de réseau a pour LSDA et GGA et les rapports S_{Pt}/S_M des rayons *muffin-tin*, utilisés dans nos calculs pour la cellule fcc de composés binaires Pt_3M (M = V, Ni, Cr).

Composés Pt_3M	$a(A^\circ)$		S_{Pt}/S_M	
	Nos résultats			Autres résultats
	LSDA	GGA		
Pt_3V	3.908	3.982	3.916 ^a 3.880 ^b 3.861 ^{b,c} 3.870 ^{d,b}	1.0611
Pt_3Ni	3.856	3.935	3.880 ^a 3.837 ^e	1.1120
Pt_3Cr	3.899	3.981	3.920 ^a 3.871 ^f 3.877 ^g	1.1120

^a Ref. [20]

^b Ref. [21]

^c Ref. [22]

^d Ref. [23]

^e Ref. [24]

^f Ref. [25]

^g Ref. [26]

4. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des composés Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$) sont calculées avec les paramètres de réseau théoriques selon les lignes de haute symétrie, en utilisant la méthode SPR-LMTO.

Les densités d'états partielles (PDOS) des composés Pt_3V , Pt_3Ni , et Pt_3Cr , sont données dans les figures IV-5, IV-6 et IV-7, respectivement sur la gamme d'énergie de -10 à $+10$ eV. Toutes les densités d'états sont représentées sur la même échelle pour les états de spin-up et de spin-down.

Dans les figures IV-5 (1.a) et (2.a), la DOS de V-s et de Pt-s soit pour les spins-up ou les spin-down ne montre pas des différences significatives et ça dans les deux approximations LSDA et GGA. Mais, il existe une petite différence si on fait la comparaison entre LSDA et GGA dans le même spin. Par exemple, pour V-s, le pic de spin-up, existe dans l'approximation LSDA à -6.8 eV, et dans l'approximation GGA à -6.2 eV. Dans le même élément, pour le spin-down on remarque un minimum se trouve à -6.6 dans LSDA et à -6 eV dans GGA. En plus, la plus grande valeur des états de spin-up se trouve à -6.8 , et -6.2 eV pour Pt-s LSDA et Pt-s GGA, respectivement. De même, le minimum observé pour les états électroniques spin-down se trouve à -6.5 et -6.1 eV pour les états s dans LSDA et celui dans GGA, respectivement.

Dans les figures IV-5 (1.b) et (2.b), on remarque la même chose c.-à-d. la DOS de V-p et de Pt-p soit pour les spins-up ou les spins-down ne montrent pas des différences significatives et ça dans les deux approximations LSDA et GGA. Le nombre de spin-up ou de spin-down montre plusieurs pics soit pour V-p ou Pt-p et dans les deux approximations LSDA ou GGA. Il existe une petite différence entre les pics si on fait la comparaison entre LSDA et GGA dans le même spin.

Dans la figure IV-5 (1.c), on observe aussi que la densité des états d de V montre un pic aigu à environ 0.7 et 1 eV au-dessus de E_F de spin down dans les deux approximations LSDA et GGA, respectivement. Et d'après la figure IV-5 (2.c), on remarque aussi que la densité des états d de Pt montre un pic moins aigu à environ 0.6 et 1 eV au-dessus de E_F de spin down dans les deux approximations LSDA et GGA, respectivement.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Généralement, d'après la figure IV-5, on remarque que les états d sont très larges soit pour V ou pour Pt par rapport aux états s et p, ce qui signifie que les états d déterminent le moment magnétique du composé Pt_3V .

Dans les figures IV-6 (1.a) et (2.a), la DOS de Ni-s et de Pt-s soit pour les spins-up ou les spin-down ne montre pas des différences significatives et ça dans les deux approximations LSDA et GGA. Mais, il existe une petite différence si on fait la comparaison entre LSDA et GGA dans le même spin. Par exemple, pour Ni-s, le pic de spin-up, existe dans LSDA à -6.7 eV, et dans l'approximation GGA à -5.9 eV. Dans le même élément, pour le spin-down on remarque un minimum se trouve à -6.4 dans LSDA et à -6.1 eV dans GGA. En plus, la plus grande valeur des états de spin-up se trouve à -6.7, et -6 eV pour Pt-s LSDA et Pt-s GGA, respectivement. De même, le minimum observé pour les états électroniques spin-down se trouve à -6.5 et -6 eV pour les états s dans LSDA et celui dans GGA, respectivement.

Dans les figures IV-6 (1.b) et (2.b), on remarque la même chose c.-à-d. la DOS de Ni-p et de Pt-p soit pour les spins-up ou les spins-down ne montrent pas des différences significatives et ça dans les deux approximations LSDA et GGA. Le nombre de spin-up ou de spin-down montre plusieurs pics soit pour Ni-p ou Pt-p et dans les deux approximations LSDA ou GGA. Il existe une petite différence entre les pics si on fait la comparaison entre LSDA et GGA dans le même spin.

Dans la figure IV-6 (1.c), on observe aussi que la densité des états d de Ni montre un pic aigu à environ -1.2 dessus de E_F de spin up dans les deux approximations LSDA, GGA et un pic aigu à environ -1 et -0.8 eV au-dessus de E_F de spin down dans les deux approximations LSDA et GGA, respectivement. Et d'après la figure IV-6 (2.c), on remarque aussi que la densité des états d de Pt montre un pic très aigu très proche au niveau de E_F de spin down dans les deux approximations LSDA et GGA, respectivement.

Généralement, d'après la figure IV-6, on remarque que les états d sont très larges soit pour Ni ou pour Pt par rapport aux états s et p, ce qui signifie que les états d déterminent le moment magnétique du composé Pt_3Ni .

Dans les figures IV-7 (1.a) et (2.a), la DOS de Cr-s et de Pt-s soit pour les spins-up ou les spin-down ne montre pas des différences significatives et ça dans les deux approximations LSDA et GGA. Mais, il existe une petite différence si on fait la comparaison entre LSDA et GGA dans le même spin. Par exemple, pour Cr-s, le pic de spin-up, existe dans LSDA à -6.6

Chapitre IV : Résultats et discussions

eV, et dans l'approximation GGA à -6 eV. Dans le même élément, pour le spin-down on remarque un minimum se trouve à -6.4 dans LSDA et à -5.9 eV dans GGA. En plus, la plus grande valeur des états de spin-up se trouve à -6.6, et -6.1 eV pour Pt-s LSDA et Pt-s GGA, respectivement. De même, le minimum observé pour les états électroniques spin-down se trouve à -6.4 et -5.9 eV pour les états s dans LSDA et celui dans GGA, respectivement.

Dans les figures IV-7 (1.b) et (2.b), on remarque la même chose c-à-d la DOS de Cr-p et de Pt-p soit pour les spins-up ou les spins-down ne montrent pas des différences significatives et ça dans les deux approximations LSDA et GGA. Le nombre de spin-up ou de spin-down montre plusieurs pics soit pour Cr-p ou Pt-p et dans les deux approximations LSDA ou GGA. Il existe une petite différence entre les pics si on fait la comparaison entre LSDA et GGA dans le même spin. Par exemple, pour Cr-s, le pic de spin-down, existe dans LSDA à 1.4 eV, et dans l'approximation GGA à 1.5 eV. De même, le minimum observé pour les états électroniques spin-down pour Pt-p se trouve à 1.1 et 1.2 eV pour les états p dans LSDA et celui dans GGA, respectivement.

Dans la figure IV-7 (1.c), on observe aussi que la densité des états d de Cr montre un pic aigu à environ 1 et 1.4 eV au-dessus de E_F de spin down dans les deux approximations LSDA et GGA, respectivement. Et d'après la figure IV-7 (2.c), on remarque aussi que la densité des états d de Pt montre un pic moins aigu à environ 1.1 et 1.6 eV au-dessus de E_F de spin down dans les deux approximations LSDA et GGA, respectivement.

Généralement, d'après la figure IV-7, on remarque que les états d sont très larges soit pour Cr ou pour Pt par rapport aux états s et p, ce qui signifie que les états d déterminent le moment magnétique du composé Pt_3Cr .

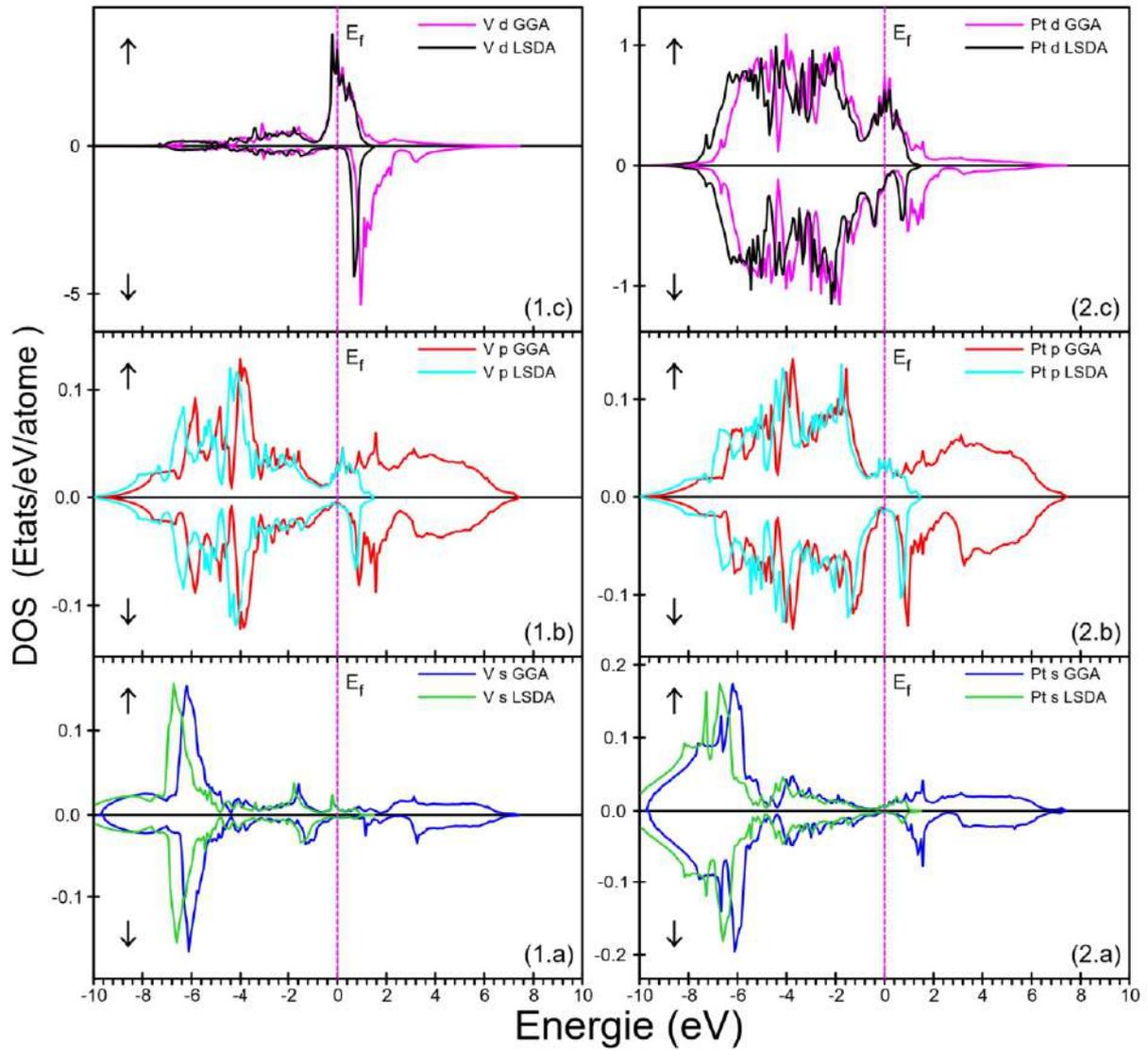


Fig. IV-5 Densité d'états partielle PDOS de Pt et V dans le composé Pt_3V pour les deux approximations LSDA et GGA. Le niveau de Fermi est égal à zéro.

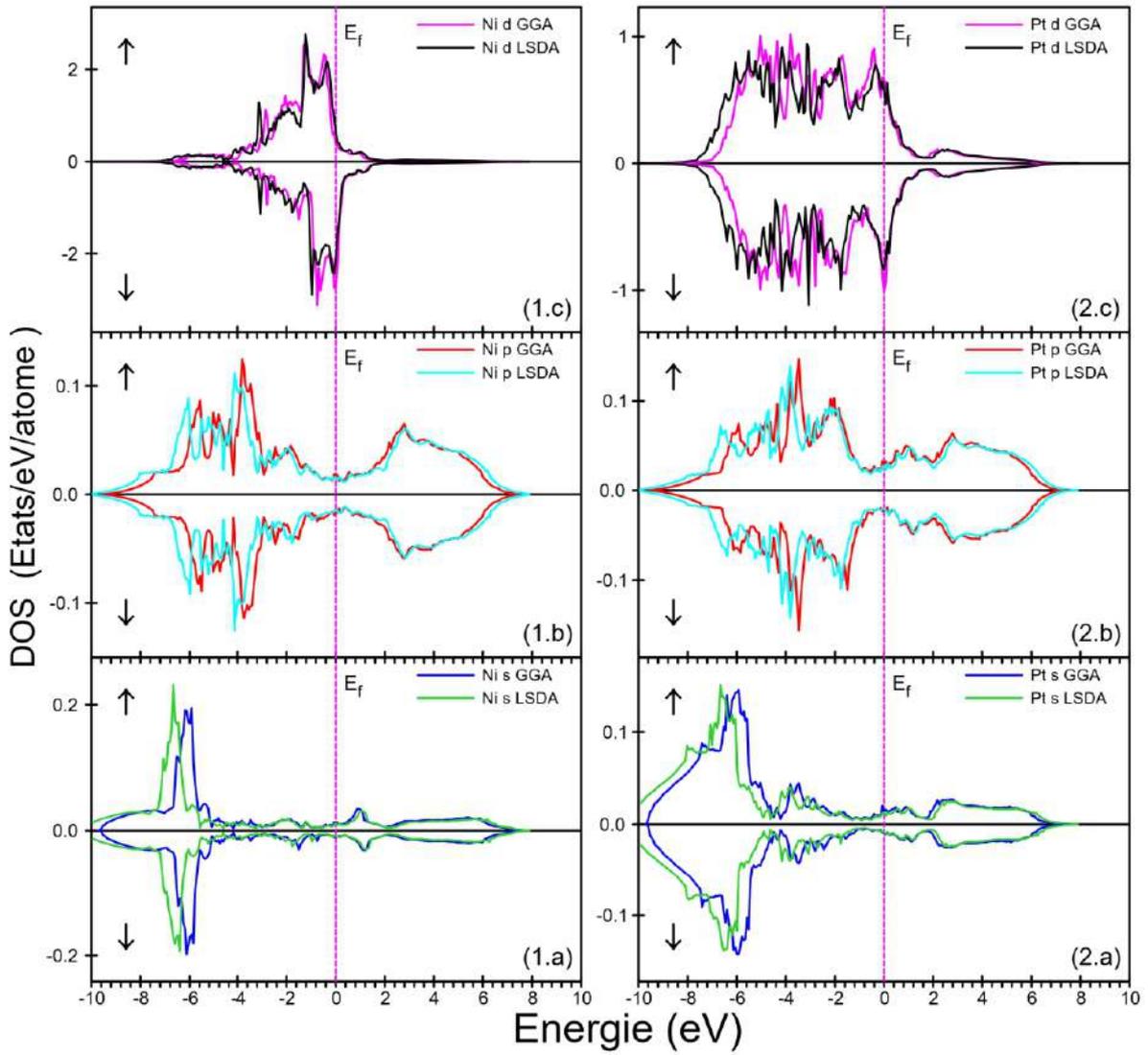


Fig. IV-6 Densité d'états partielle PDOS de Pt et Ni dans le composé Pt_3Ni pour les deux approximations LSDA et GGA. Le niveau de Fermi est égal à zéro.

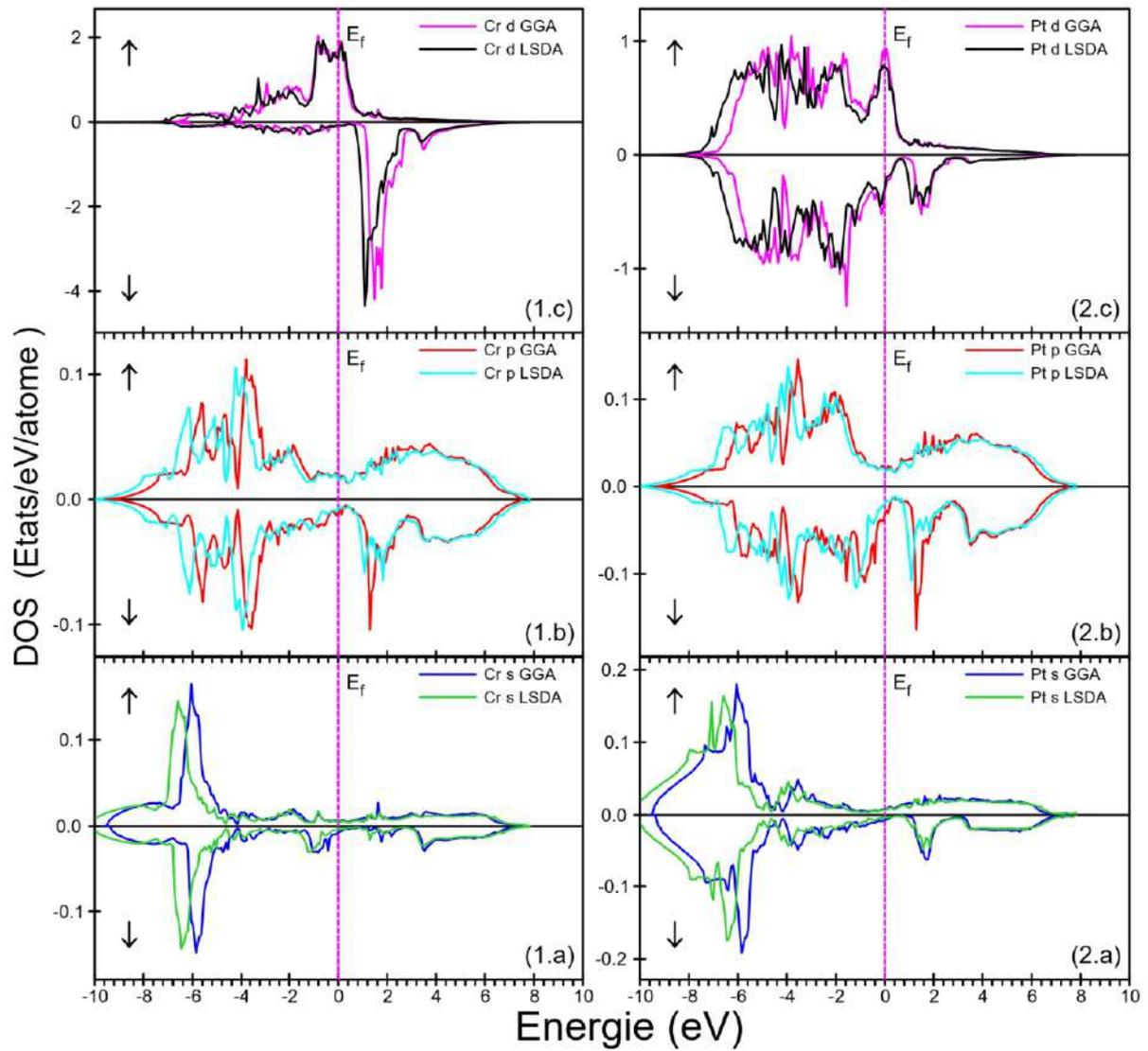


Fig. IV-7 Densité d'états partielle PDOS de Pt et Cr dans le composé Pt_3Cr pour les deux approximations LSDA et GGA. Le niveau de Fermi est égal à zéro.

Chapitre IV : Résultats et discussions

5 Propriétés thermiques

Nous avons également calculé le coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , dans les composés Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$) de notre connaissance la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$, en utilisant la formule [27] :

$$\gamma = \pi^2 k_B^2 N(E_F) / 3 \quad (\text{IV-1})$$

Avec k_B est la constante de Boltzmann, et $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi.

Pour chaque composé, les valeurs de l'énergie de Fermi, de la densité d'états à E_F ainsi que la valeur de γ pour les deux approximations LSDA et GGA sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 Énergie de Fermi, densité d'états au niveau de Fermi et coefficient de chaleur spécifique électronique dans les composés Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$).

Pt_3M		E_F [Ry]	$N(E_F)$ [Etats/Ry/cellule]	γ [mJ.mol ⁻¹ .K ⁻²]
Pt₃V	LSDA	0.73110	81.71746	14.157
	GGA	0.68380	92.19225	15.972
Pt₃Ni	LSDA	0.68453	99.01129	17.153
	GGA	0.63796	112.80692	19.543
Pt₃Cr	LSDA	0.71118	67.48513	11.691
	GGA	0.65998	74.07840	12.834

Les fortes valeurs de γ , indiquent un impact important de l'état de l'hybridation à l'énergie de Fermi. Nous notons que, le composé Pt_3Ni a relativement une grande valeur de γ par comparaison avec celle des composés Pt_3V et Pt_3Cr pour les deux cas LSDA et GGA, ce qui signifie que ce composé est plus conducteur.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Nous notons aussi que, le composé Pt_3Ni a relativement une petite valeur de E_F par comparaison avec celle des composés Pt_3V et Pt_3Cr pour les deux cas LSDA et GGA, ce qui justifiait la grande valeur de γ .

On remarque aussi que dans l'approximation GGA les valeurs de γ sont supérieures par rapport à celles dans l'approximation LSDA par contre les valeurs de E_F dans l'approximation GGA sont inférieures par rapport à celles dans l'approximation LSDA.

6 Propriétés magnétiques

Les valeurs des moments magnétiques orbitaux, de spins et total des composés Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$) sont résumées dans le tableau 3. Dans ces conditions, la structure ferromagnétique est supposée, telle que la direction d'aimantation est parallèle à l'axe z.

Tableau 3 Valeurs du moment magnétique orbital, de spin et total dans les composés Pt_3M ($M = V, Ni, Cr$).

Pt ₃ M	m _l [μ _B]				m _s [μ _B]				total	
	Pt		M		Pt		M		M _s	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA	LSDA	GGA
Pt ₃ V	-0.033	-0.051	0.008	0.0188	-0.062	-0.114	1.410	1.620	1.225	1.278
	-0.0276 ⁱ		0.0141 ⁱ		-0.0509 ⁱ		1.3751 ⁱ			
Pt ₃ Ni	0.030	0.049	-0.066	-0.088	0.071	0.113	0.337	0.518	0.549	0.857
	0.0305 ⁱ		-0.0770 ⁱ		0.0780 ⁱ		0.4379 ⁱ			
Pt ₃ Cr	-0.064	-0.094	0.181	0.213	-0.048	-0.121	2.705	3.021	2.560	2.658
	-0.0558 ⁱ		0.1789 ⁱ		-0.0300 ⁱ		2.6799 ⁱ			
	-0.053 ⁱⁱ		0.158 ⁱⁱ		-0.037 ⁱⁱ		2.622 ⁱⁱ		2.511 ⁱⁱ	
				-0.27 ^{iii,iv}		2.33 ^{iii,iv}		2.52 ^{iv}		

Chapitre IV : Résultats et discussions

ⁱ *Ref. [28]*

ⁱⁱ *Ref. [29]*

ⁱⁱⁱ *Ref. [25]*

^{iv} *Ref. [30]*

On remarque que le moment magnétique orbital est beaucoup plus faible par rapport au moment magnétique de spin pour tous les composés. Le composé Pt_3Ni a une valeur inférieure de moment total par rapport aux composés Pt_3Cr et Pt_3V pour les deux approximations GGA et LSDA. Par contre le composé Pt_3V a une valeur inférieure de moment de spin en platine par rapport aux composés Pt_3Ni et Pt_3Cr dans l'approximation LSDA. Le composé Pt_3Cr a une valeur supérieure de moment orbital et de spin en Cr et une valeur meilleure de moment total aussi par rapport aux composés Pt_3V et Pt_3Ni dans les deux approximations.

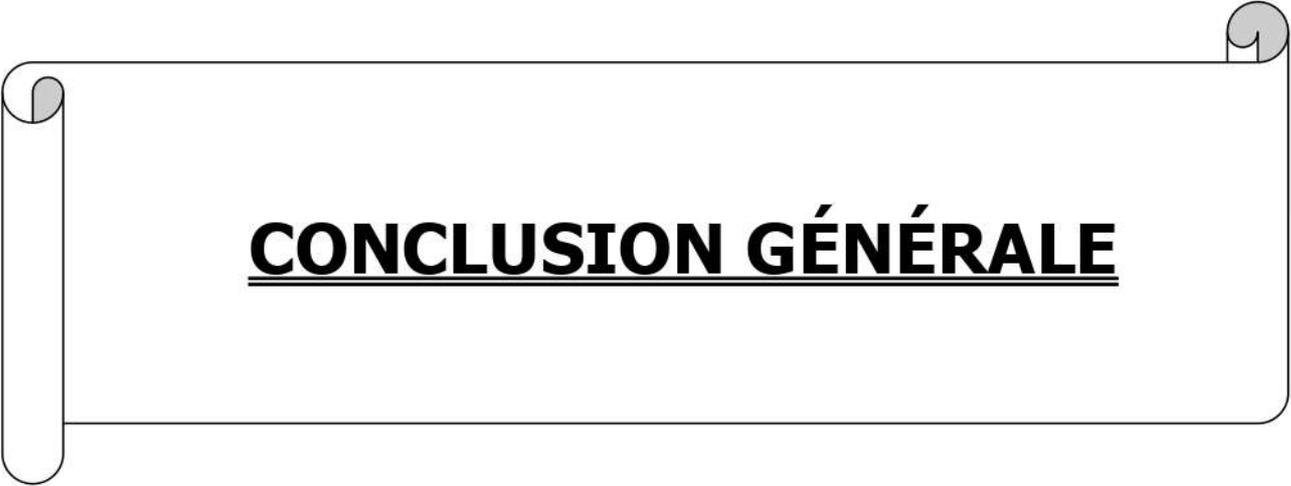
Aussi, il est clair que les valeurs obtenues en valeur absolue de tous les moments et dans tous les composés pour l'approximation GGA sont supérieures avec celles pour l'approximation LSDA. Nos résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux.

Bibliographie

- [1] Tian, T., Wang, X.F., Li, W.: Solid State Commun. **156**, 69 (2013).
- [2] Mun, B.S., Watanabe, M., Rossi, M., Stamenkovic, V., Markovic, N.M., Ross, P.J.: J. Chem. Phys. **123**(20), 204717 (2005).
- [3] Bouchrit, M. : Mémoire de Master, Université de Guelma, Algérie (2020).
- [4] Xuechao Li, Xi Chen, Lihong Han, Chengji Ruan, Pengfei Lu, Pengfei Guan.: J. Mater Res. **31**, 19 (2016).
- [5] Huang, C., Yamabe-Mitarai, Y., Harada, H. : J. Alloys Compd. **366**, 217–221 (2004).
- [6] Pan, Y., Guan, W.M., Wen, M., Zhang, J.M., Wang, C.J., Tan, Z.L.: J. Alloys Compd. **585**, 549–554 (2014).
- [7] Brown, D., Crappery, M. D., Bedwell, K. H., Butterfield, M. T., Guilfoyle, S. J., Malins, A.E.R., Petty, M.: J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9435 (1997).
- [8] Liu, Y.J., Huang, H.W., Pan, Y., Zhao, G.H., Liang, Z.: J. Alloys Compd. **597**, 200 (2014).
- [9] Arlkan, N., yigör, A., Candan, A., Özduran, M., Karakoç, A., Uğur, S., Uğur, G., Bouhemadou, A., Bin-Omran, S., Guechi, N.: Met. Mater. Int. **20**(4), 765–773 (2014).
- [10] Ebert, H.: Phys. Rev. **B 38**, 9390 (1988).
- [11] Solovyev, I. V., Liechtenstein, A. I., Gubanov, V. A., Antropov, V. P., Andersen, O. K.: Phys. Rev. **B 43**, 14414 (1991).
- [12] Krasovskii, A. E.: Phys. Rev. **B 60**, 12788 (1999).
- [13] Andersen, O. K.: Phys. Rev. **B 12**, 3060 (1975).
- [14] Hohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [15] Kohn, W., Sham, L. J.: Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [16] Perlov, A., Yaresko, A., Antonov, V.: PY-LMTO, a Spin-polarized Relativistic Linear Muffin-tin Orbitals Package for Electronic Structure Calculations. Unpublished.
- [17] Perdew, J. P., Wang, Y.: Phys. Rev. **B 45**, 13244 (1992).
- [18] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. **80**, 891 (1998).
- [19] Blöchl, P. E., Jepsen, O., Andersen, O. K.: Phys. Rev. **B 49**, 16223 (1994).
- [20] Yuguang Ma, Perla B. Balbuena. Surface Science **602**, 107–113 (2008).
- [21] Alsaad, A.M., Ahmad, A.A., Hamzah A. Qattous. Heliyon **5** (2019).
- [22] Jesser, R., Bieber, A., Kuentzler, R. J.phys.**42**,1157-1166 (1981).

Chapitre IV : Résultats et discussions

- [23] Auluck, S., Nautiyal, T. *Phys.: Rev. B* **39**, 8718 (1989).
- [24] Alejandro Pisanty, Carlos Amador, Yosadara Ruiz, and Martha de la Vega. *Z. Phys. B Condensed Matter* **80**, 237-239 (1990).
- [25] Vincze, I., Wagner, F. E., Baggio-Saitovitch, E., Koch, W.: *J. Phys. Coll. C6*, **37 (12)**, C6-423 (1976).
- [26] Burke, S. K., Rainford, B. D., Williams, D. E. G., Brown, P. J., Hukin, D. A.: *J. Magn. Magn. Mater.* **15**, 505 (1980).
- [27] Volodin, S. A., Simakov, V. I., Tukhfatullin, A. A.: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz.* **6**, 82 (1988).
- [28] Antonov, V. N., Shpak, A. P., Yaresko, A. N.: *Low Temp. Phys.* **34(1)**, 1 (2008).
- [29] Uspenskii, Yu.A., Kulatovb, E.T., Halilov, S.V.: *Physica A* **241**, 89-93 (1997).
- [30] Lu, Z. W., Barry M. Klein, Chau, H. T.: *Phys. Rev. B* **58**, 14 (1997).

A decorative graphic of a scroll with a vertical strip on the left and a horizontal strip on the right, both with rounded ends and a small grey circle at the top right corner of the horizontal strip.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail constitue une contribution à l'étude des premiers principes des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des composés à base de Platine Pt_3M ($M= V, Cr, Ni$). Pour cela, Nous avons utilisé un calcul ab-initio basé sur la méthode SPR-LMTO dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Les calculs sont effectués par deux approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

La substitution de M par V, Ni et Cr dans le composé intermétallique Pt_3M conduit à des modifications importantes et remarquables des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques. La densité d'états électronique partielle du platine (Pt) dans le composé Pt_3M changé de forme quand M est pris pour V , pour Ni ou pour Cr .

Le nombre des états électroniques d dans tous les composés étudiés, est nettement plus grand pour le spin-down ; ces états décident de la valeur du moment magnétique local de Pt .

En conclusion, l'étude réalisée sur les composés Pt_3M montre que la valeur du coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , dans le composé binaire Pt_3Ni , est relativement grande par rapport à celle des composés Pt_3V et Pt_3Cr pour les deux approximations LSDA et GGA, ce qui indique une forte hybridation au niveau de Fermi et ce qui signifie que ce composé est plus conducteur ; par contre, le composé Pt_3V a une valeur inférieure de moment de spin en platine par rapport aux composés Pt_3Ni et Pt_3Cr dans l'approximation LSDA. Mais. Le composé Pt_3Cr a une valeur supérieure de moment orbital et de spin en Cr et une valeur meilleure de moment total aussi par rapport aux composés Pt_3V et Pt_3Ni dans les deux approximations.

Nos résultats trouvés sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales de la littérature.

En perspective, il reste à faire le dopage des composés Pt_3M ($M=V, Ni, Cr$) par un autre élément de groupe IIIA.