

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 :

BOUCHRIT MARWA

**Etude des premiers principes des propriétés
structurales, magnétiques, thermiques et
électroniques des composés riches en Platine
 Pt_3M .**

Sous la Direction de : **Dr. MEZHOUDI LATIFA**

Septembre 2020

استخدمنا طريقة SPR-LMTO لدراسة الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية والحرارية للمركبات الثنائية Pt_3X (X : Mn, Fe, Co). في حساباتنا لكثافة الحالات الإلكترونية (DOS) استخدمنا مجال الطاقة من -10 إلى +10 فولت. درسنا تأثير العنصر X (X : Mn, Fe, Co) على الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية والحرارية للبلاتين. في الختام، أظهرت الدراسة التي أجريت على مركبات Pt_3X أن مركب Pt_3Co يملك حرارة نوعية أفضل مقارنة بالمركبين الثنائيين الآخرين Pt_3Fe و Pt_3Mn ؛ من ناحية أخرى، لوحظت القيمة الجيدة لعزم الدوران في المركب Pt_3Mn . ومع ذلك، فإن المركب Pt_3Fe له قيمة عزم مغناطيسي كلي أكبر مقارنةً بالقيم الخاصة بـ Pt_3Mn و Pt_3Co . النتائج التي توصلنا إليها تتوافق جيدًا مع القيم النظرية والتجريبية الأخرى.

الكلمات المفتاحية: سبائك البلاتين — المركبات المعدنية — 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_3X (X : Mn, Fe, Co). 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 X (X : Mn, Fe, Co) sur l'évolution des propriétés électroniques, magnétiques et thermiques du Platine. En conclusion, l'étude réalisée sur ces composés Pt_3X montre que le composé Pt_3Co a une meilleure valeur de la chaleur spécifique par rapport aux deux autres composés binaires Pt_3Fe et Pt_3Mn ; d'autre part, la bonne valeur du moment de spin a été observée dans le composé Pt_3Mn . Cependant, le composé Pt_3Fe a une grande valeur de moments magnétique total par rapport à celle de Pt_3Mn et Pt_3Co . Nos résultats trouvés sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales de la littérature.

Mots clés : Alliages de Platine – Composés Intermétalliques – 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_3X (X : Mn, Fe, Co). 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 X (X : Mn, Fe, Co) on the evolution of electronic, magnetic and thermal properties of the platinum. In conclusion, the study carried out on these Pt_3X compounds shows that the Pt_3Co compound has a better specific heat value compared to the two other binary compounds Pt_3Fe and Pt_3Mn ; on the other hand, the good value of spin moment has observed in the compound Pt_3Mn . However, the compound Pt_3Fe has a large value of total magnetic moments compared to that of Pt_3Mn and Pt_3Co . 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

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A ma chère sœur et mon cher frère

Vous n'avez pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu vous protège et vous offre la chance et le bonheur.

A toutes ma famille

Pour vos aides et supports dans les moments difficiles

Merci !

Marwa Bouchrit

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.

Le travail présenté dans cette mémoire a été réalisé sous la direction du Madame MEZHOUDI LATIFA, maître de conférences à l'université de Guelma, ma plus grande gratitude va à mon encadreur, pour sa disponibilité et la confiance qu'elle m'a accordée. J'ai profité pendant longtemps du savoir et du savoir-faire dont j'ai pu bénéficier au cours de nombreuses discussions. J'aimerais aussi la remercier pour l'autonomie qu'elle m'a accordée, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je désire remercier tous les professeurs qui m'ont donné cours durant ces cinq années et qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Mes remerciements iront également aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon mémoire.

À tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin, par un geste, une parole ou un conseil, je leur dis Merci !

Liste des Figures

| Figure | Titre | Page |
|----------------------|--|-----------|
| Figure I-1 | Solution ordonné des matériaux intermétalliques. | 05 |
| Figure I-2 | Icosaèdre régulier de Kasper, vu selon un axe de symétrie d'ordre 5. | 08 |
| Figure I-3 | Environnement de l'atome A dans les phases de laves. | 09 |
| Figure II-1 | Diagramme de la méthode de la fonctionnelle de la densité. | 21 |
| Figure IV-1 | Cellule fcc de composé Pt_3X ($X = Mn, Fe, Co$). | 38 |
| Figure IV-2 | Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt_3Mn . | 39 |
| Figure IV -3 | Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt_3Fe . | 40 |
| Figure IV -4 | Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt_3Co . | 40 |
| Figure IV -5 | Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Pt_3Mn . Le niveau de Fermi est égal à zéro. | 42 |
| Figure IV -6 | Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Pt_3Fe . Le niveau de Fermi est égal à zéro. | 42 |
| Figure IV -7 | Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Pt_3Co . Le niveau de Fermi est égal à zéro. | 43 |
| Figure IV -8 | Densité d'états partielle PDOS de Pt et Mn dans le composé Pt_3Mn . Le niveau de Fermi est égal à zéro. | 47 |
| Figure IV -9 | Densité d'états partielle PDOS de Pt et Fe dans le composé Pt_3Fe . Le niveau de Fermi est égal à zéro. | 48 |
| Figure IV -10 | Densité d'états partielle PDOS de Pt et Co dans le composé Pt_3Co . Le niveau de Fermi est égal à zéro. | 49 |

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|------------------|--|-------------|
| Tableau 1 | Valeurs du paramètre de réseau et des rapports des rayons <i>muffin-tin</i> , utilisés dans nos calculs pour la cellule fcc de composés binaires Pt ₃ X (X = Mn, Fe, Co). | 41 |
| Tableau 2 | Énergie de Fermi, densité d'états au niveau de Fermi et coefficient de chaleur spécifique électronique dans les composés Pt ₃ X (X = Mn, Fe, Co). | 50 |
| Tableau 3 | Valeurs du moment magnétique orbital, de spin et total dans les composés Pt ₃ X (X = Mn, Fe, Co). | 51 |

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. Généralité sur les intermétalliques..... | 04 |
| 2.1 Composés de type AB..... | 05 |
| 2.2 Composés de type AB₃..... | 05 |
| 2.3 Composés de type A₂B..... | 05 |
| 2.4 Composés de type ABC..... | 06 |
| 3. Progrès d'étude sur les composés intermétalliques..... | 06 |
| 4. Différentes phases de composés intermétalliques..... | 07 |
| 4.1 Composés électroniques (phases de Hume – Rothery)..... | 07 |
| 4.2 Composés topologiquement compacts..... | 08 |
| 5. Propriétés des intermétalliques..... | 10 |
| 5.1 Quelques propriétés des intermétalliques..... | 10 |
| 5.1.1 Propriétés mécaniques..... | 10 |
| 5.1.2 Propriétés physiques..... | 10 |
| 5.1.3 Propriétés magnétiques..... | 10 |
| 5.1.4 Propriétés électriques..... | 11 |
| 5.1.5 Propriétés optique..... | 11 |
| 5.2 Effets sur les propriétés..... | 11 |
| 5.2.1 Sur les propriétés physiques..... | 11 |
| 5.2.2 Sur les propriétés de conduction..... | 11 |

Table des matières

| | |
|--|----|
| 5.2.3 Sur les propriétés mécaniques | 12 |
| 6. Applications des intermétalliques | 12 |
| Bibliographie | 14 |
| Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité | |
| 1. Introduction | 16 |
| 2. L'approximation de Born-Oppenheimer | 16 |
| 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT | 17 |
| 3.1 Principe | 17 |
| 3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn | 17 |
| 3.3 Les équations de Kohn et Sham | 18 |
| 3.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation | 19 |
| 3.4.1 L'approximation de la densité locale (<i>LDA</i>) | 19 |
| 3.5 Résolution des équations de Kohn-Sham | 20 |
| Bibliographie | 22 |
| Chapitre III: Méthode des Orbitales Muffin-Tins Linéarisées | |
| 1. Introduction | 23 |
| <i>a. La catégorie des méthodes de premier principe</i> | 23 |
| <i>b. La catégorie des méthodes empiriques</i> | 23 |
| <i>c. la catégorie des méthodes semi-empiriques</i> | 23 |
| 2. Base de la méthode LMTO | 23 |
| 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 |
| 4. Propriétés électroniques | 41 |
| 5. Propriétés thermiques | 50 |
| 6. Propriétés magnétique..... | 51 |

Table des matières

| | |
|----------------------------------|-----------|
| Bibliographie..... | 53 |
| Conclusion générale | 55 |

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De tous temps, l'homme a cherché à améliorer ses conditions de vie en créant à partir de son environnement, des outils ayant des propriétés adaptées à leurs objets. Grâce à la Science des Matériaux, les progrès ont été réalisés depuis longtemps. Il n'en reste pas moins vrai que l'on est toujours à la recherche des matériaux ayant un panel de propriétés les plus étendues possibles. Malheureusement, il s'avère bien souvent que les propriétés ne peuvent être optimales dans tous les domaines. A titre d'exemple, il est très difficile de concilier une forte résistance mécanique avec une faible densité et une mise en œuvre (usinage) aisée. Nous allons montrer dans ce travail qu'il existe cependant une classe de matériaux, relativement récente, présentant un éventail de propriétés suffisamment large pour qu'on leur prête attention [1].

La physique des matériaux joue un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines [2]. La compréhension des propriétés structurales et électroniques des métaux, alliages et semi-conducteurs, repose sur des interprétations cohérentes d'expériences variées. La cohérence de ces interprétations se fonde en dernier ressort sur une représentation correcte de la structure électronique de ces matériaux, dont le cadre général est fourni par la théorie des bandes [2].

Les composés intermétalliques constituent une large catégorie de matériaux. Ils sont formés de deux ou plusieurs éléments métalliques de type métal-métal ou métal-semi métal. [3].

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 [4]. Dans le cadre de ce mémoire, nous avons étudié les composés intermétalliques binaires du type $L1_2[Pt_3X]$ ($X = \text{Mn, Fe, Co}$) ; ces composés sont l'un des matériaux intermétalliques les plus importants, qui ont de nombreuses applications dans les appareils médicaux, thermoélectrique, et à électrodes [5,6].

Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues

Introduction Générale

aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire [2].

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 [2,3].

Dans ce mémoire, nous offrons notre travail comme suit :

- ✚ Le premier chapitre présente des généralités sur les composés intermétalliques comme les différentes phases et leurs structures ; 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 [7] 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_3X ($X=Mn, Fe, Co$).

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

Bibliographie

- [1] Taane, S.: Mémoire de Magister, Université de USTHB, Algérie (2009).
- [2] Mezhoudi, L.: Thèse de Doctorat, Université de Guelma, Algérie (2017).
- [3] Balahouane, I.: Mémoire de Master, Université de Guelma, Algérie (2018).

- [4] Berdovsky, Y. N.: Intermetallics Research Progress, pp. 1–64. Nova science publishers, Inc., New York (2008).

- [5] Xuechao Li, Xi Chen, Lihong Han, Chengji Ruan, Pengfei Lu, Pengfei Guan.: J. Mater Res. **31**, 19 (2016).
- [6] Mun, B.S., Watanabe, M., Rossi, M., Stamenkovic, V., Markovic, N.M., Ross, P.J.: J. Chem. Phys. **123**(20), 204717 (2005).
- [7] Perlov, A., Yaresko, A., Antonov, V.: PY-LMTO, a Spin-polarized Relativistic Linear Muffin-tin Orbitals Package for Electronic Structure Calculations. Unpublished.

CHAPITRE I :

Généralités sur les composés intermétalliques

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

1. Introduction

Depuis ces vingt dernières années, les composés intermétalliques sont considérés comme une classe de matériaux fondamentaux. Stoloff et al [1] ont décrit les applications industrielles de ces composés. Ces intermétalliques sont des composés obtenus par combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques et qui présentent une structure cristalline différente de celle des éléments qui les composent. La nature non directionnelle des liaisons métalliques est perdue partiellement donnant lieu à des structures chimiquement ordonnées qui procurent à ces composés des propriétés particulières. Initialement, ces composés étaient employées comme phase durcissant, puis ils ont été isolés afin de les développer comme principale composant dans différentes applications.

2. Généralité sur les 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 [2].

D'abord, **c'est quoi un composé intermétallique ?**

On parle de composé intermétallique lorsque la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné [3], 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 (Figure I-1) [4].

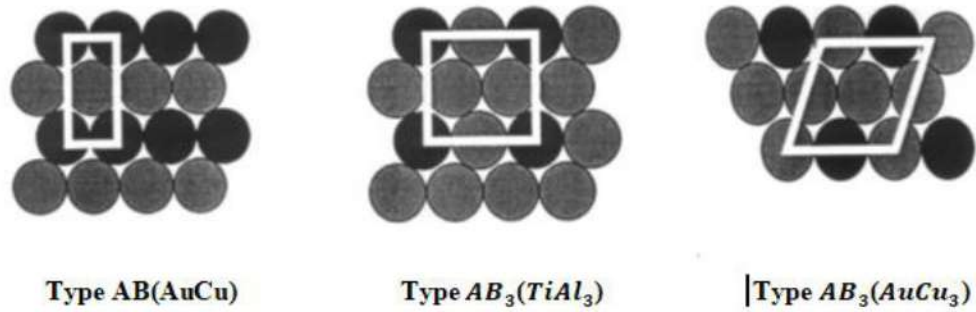


Fig. I-1 Solution ordonné des matériaux intermétalliques.

Il existe des types intéressants des composées intermétalliques, on cite quelques-uns :

2.1 Composés de type AB

Les composés de formule AB cristallisent dans des structures de type CsCl cubique ou CrB orthorhombique dont le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$ ou $Cmcm$, successivement. Ces intermétalliques sont appliqués dans le domaine du stockage de l'hydrogène car ils forment généralement des hydrures stables à température ambiante. Ils possèdent une capacité en réaction solide-gaz comprise entre 2 et 3 H/u.f. Le premier composé de type AB, étudié pour ses propriétés d'absorption de l'hydrogène a été ZrNi [5]. Par ailleurs, le composé TiNi est sollicité dans la composition des premiers accumulateurs électrochimiques utilisant des hydrures métalliques [6].

2.2 Composés de type AB₃

Ces composés cristallisent dans une structure rhomboédrique de type PuNi₃, structure qui contient un empilement de structure de type CaCu₅ et MgZn₂ dont les groupes d'espaces sont $P6/mmm$ et $P63/mmc$ successivement. Ces dernières années, de nombreuses études ont montré un réel intérêt pour le stockage de l'hydrogène dans les composés de type AB₃ [7].

2.3 Composés de type A₂B

Les composés avec la formule générale A₂B, cristallisant dans la structure de type PbFCl, ont été étudiés de manière exemplaire par des méthodes expérimentales et théoriques afin de démontrer la complexité de la liaison chimique dans ces phases intermétalliques [8].

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

2.4 Composés de type ABC

Les composés de type ABC cristallisent dans une structure orthorhombique de type TiNiSi dont le groupe d'espace est $Pnma$. L'hydratation de ces composés a une grande influence sur la structure cristalline et sur les propriétés magnétiques [9].

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 phase, ils peuvent tolérer des variations de composition chimique. Ils apparaissent comme une région dans les diagrammes de phase [10].

3. Progrès d'étude 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 [11].

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 [12]. 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 [13].

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 [10].

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 [14].

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 [15].

4. Différentes phases de composés intermétalliques

Les composés intermétalliques peuvent être classés en deux grandes catégories selon la stabilité du composés (la stabilité dépend de la structure électronique : la liaison chimique ...), sa composition chimique, et sa structure cristallographie... Parmi les plus importants, citons [16] :

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

4.1 Composés électroniques (phases de Hume – Rothery)

Les phases de Hume-Rothery dépendent essentiellement du nombre (concentration) des électrons par atomes, à partir desquelles un changement de structure entraîne une modification d'énergie du solide. Les structures de ces composés sont déterminées par la concentration électronique des électrons de valence autour des nombres caractéristiques suivants :

- ✓ $7/4$ pour une structure Hexagonale compacte (Phase ϵ). Comme la structure $CuZn_3$
- ✓ $3/2$ pour une structure cubique centrée (Phase β) : $CuZn$

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

✓ $21/13$ pour une structure cubique avec une maille géante (Phase γ). Celle de la structure Cu_5Zn_8 contient 52 atomes avec un groupe d'espace $\bar{I}43m$ (cI52) ; cette structure peut être observée par une super cellule de $3 \times 3 \times 3$ d'une maille cubique centrée (bcc) [17].

Ces rapports désignent le nombre des électrons de valence par rapport aux nombres d'atomes métalliques.

4.2 Composés topologiquement compacts

Les composés topologiquement compacts sont basés sur l'empilement des sphères atomiques. Au lieu de considérer la compacité au sens géométrique qui correspond à la compacité maximale des sphères atomiques de même taille. Cette notion est introduite par J. S Kasper et F. C Frank en deux temps 1958-1959 [16]; elle considère aussi que l'interaction entre les proches voisins peut être décrite par des figures géométriques. Dans ce cas, l'espace géométrique est rempli avec des polyèdres convexes irréguliers : les polyèdres de Kasper. Ceux-ci, au nombre 4 n'ont que des faces triangulaires (20, 24, 26, 28) avec des sommets où convergent 5 ou 6 arêtes.

Parmi ces quatre polyèdres, nous citons l'icosaèdre régulier de Kasper avec ses 20 faces triangulaires équilatérales égales et ses 12 sommets marquant des axes d'ordre 5 (Figure I-2). La symétrie icosaédrique se retrouve dans d'autres polyèdres comme le dodécaèdre, formé de douze faces pentagonales identiques, ou le triacontaèdre, formé de trente faces égales en forme de losange.

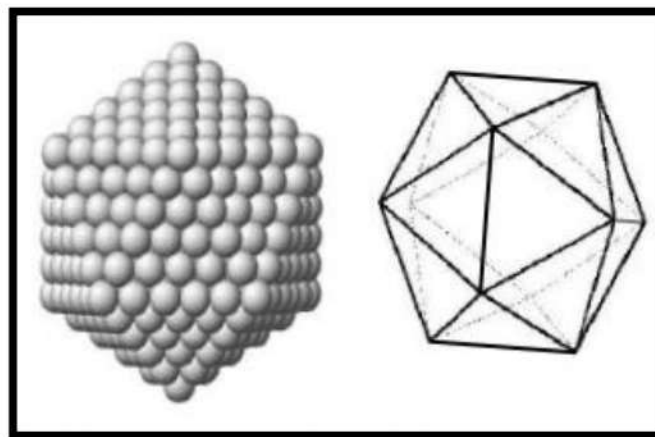


Fig. I-2 Icosaèdre régulier de Kasper, vu selon un axe de symétrie d'ordre 5.

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

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 tétraèdre plus ou moins distordu.

Pour préciser les termes, nous parlons de composé intermétallique quand la composition stœchiométrique est atteinte, et de phase ou alliage intermétallique s'il agit d'une solution solide sur la base du composé. Il existe donc une diversité colossale de composés intermétalliques tant par leur nombre que par leur variété (type de phases, cristallographie...) et leur champ d'application et par conséquent très vaste.

Parmi ces composés topologiquement compacts, on définit 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 $R_A/R_B = 1,225$ [18].

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 I-3

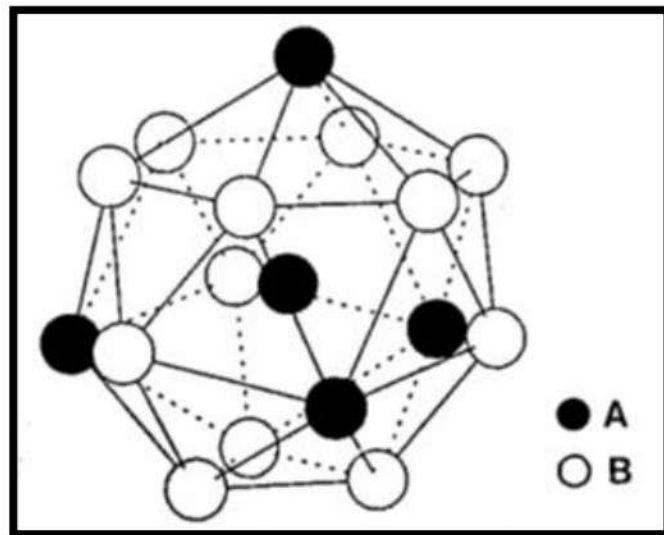


Fig. I-3 Environnement de l'atome A dans les phases de laves.

5 Propriétés des intermétalliques

5.1 Quelques propriétés des intermétalliques

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

5.1.1 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/cm³. 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. L'habilité 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 [19].

5.1.2 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 [20].

5.1.3 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 structurelle.

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

Lorsque les composés intermétalliques sont disséminés dans une matrice métallique pure ou solution, ils freinent le mouvement des dislocations, leurs utilisations comme constituant principale d'alliages à haute résistance à la température élevée fait l'objet de nombreuses recherches, Certains composés intermétalliques sont ferromagnétiques comme SmCo_5 [19].

5.1.4 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 .

5.1.5 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 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 ces propriétés sont provoqués par des changements de température ou des changements de composition au moyen de dopage sélectif [21].

5.2 Effets des intermétalliques sur quelques propriétés

5.2.1 Sur les propriétés physiques

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

5.2.2 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.

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

- 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 [22].

5.2.3 Sur les propriétés mécaniques

Les liaisons des composés intermétalliques sont principalement de nature ionique ou 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 [1].

6. 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 des technologies de traitement.

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'aluminures (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 turbine, 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).

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

- Les alliages ont mémoire de forme. Exemple: Cu-Al-Ni (alliages de Cu_3Al et nickel); Nitinol (NiTi).
- Les matériaux de revêtement. Exemple: NiAl
- À haute température : Les matériaux structurels. Exemple: aluminure de nickel, Ni_3Al .
- Les amalgames dentaires qui sont des alliages intermétalliques d' Ag_3Sn et Cu_3Sn .
- Contact de grille / couche barrière pour la microélectronique, par exemple TiSi_2 .
- ❖ 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].
- ❖ 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].

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

Bibliographie

- [1] Stoloff, N. S., Liu, C. T., Deevi, S. C.: *Intermetallics* **8**, 1313 (2008).
- [2] Mordike, B. L., Ebert, T.: *Materials Science and Engineering: A* **302**(1), 37 (2001).
- [3] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/composes-intermetalliques/>
- [4] Mehl, M. J., Singh, D. J., Papaconstantopoulos, D. A.: *Mater. Sci. Eng. A* **170** (1–2), 49 (1993).
- [5] Libowitz, G. G., Hayes, H. F, Gibb, T. R. P.: *J. Phys. Chem.* **62**, 76 (1958).
- [6] Gujalar, J. M. A., Buchner, H., Beccu, K. D., Saufferer, H.: *Proceedings of the 8th International Power Sources Conference*, pp. 79-91, (1973).
- [7] Cristina (Petrache), S.: *Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 et Université Polytechnique de Bucarest*, (2008).
- [8] Mammad, A.: *Mémoire de Master, Université de Tlemcen, Algérie* (2012).
- [9] Chevalier, B., Bobet, J. L.: *Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, Paris* (2004).
- [10] AoKi, K., Izumi, O.: *J. Japan Inst. Metals* **43**(12), 1190 (1979).
- [11] Froes, F. H., Suryanayana, C., Eliezer, D.: *J. Mater. Sci.* **27**, 5113 (1992).
- [12] Lipsitt, H. A.: *Aviation Week*, **81**, 81 (1976).
- [13] Liu, C. T.: *J. Nucl. Meter.* **85–86**, 907 (1979).
- [14] Chen Y. S.: *Mater. Sci. Eng.* **8**, 30 (1990).
- [15] Westwood, R. C.: *Metall. Mater. Trans. B* **19**, 155 (1988).
- [16] Philibert, J., Vigns, A., Bréchet, Y., Combrade, P.: *Métallurgie, Du Minéral au Matériau*, pp. 321–326. Dunod, Paris (2002).
- [17] Degtyareva, V. F., Degtyareva, O., Sakharov, M. K., Novokhatskaya, N. I., Dera, P., Mao, H. K., Hemley, R. J.: *J. Phys. : Condens. Matter.* **17**, 7955 (2005).
- [18] Zhu, J. H., Liaw, P. K., Liu, C. T.: *Mater. Sci. Eng. A* **239–240**, 260 (1997).
- [19] Sauthoff, G.: *Intermetallics* **8**(9-11), 1101 (2000).
- [20] Frear, D. R., Burchett, S. N., Morgan, H. S., Lau, J. H.: *Chapman & Hall, New York, NY* (1994).
- [21] Stoffel, A. M., Schneider, J.: *J. Appl. Phys.* **41**, 1405 (1970).
- [22] Benkaddour Y.: *Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle, Université de Sidi bel abbès, Algérie* (2018).

Chapitre I : Généralités sur les composés intermétalliques

- [23] Miracle, D. B., Darolia, R., Westbrook, J. A., Fleischer, R. L.: *Inter. Comps.* **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 constituent. 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, chargés 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 :

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

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].

3.5. 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) :

$$\psi_j(\mathbf{k}, r) = \sum C_{ji} \phi_i(\mathbf{k}, r) \quad (\text{II.15})$$

Où les $\Phi(k, r)$ 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. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.16})$$

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 :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.17})$$

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 [10].

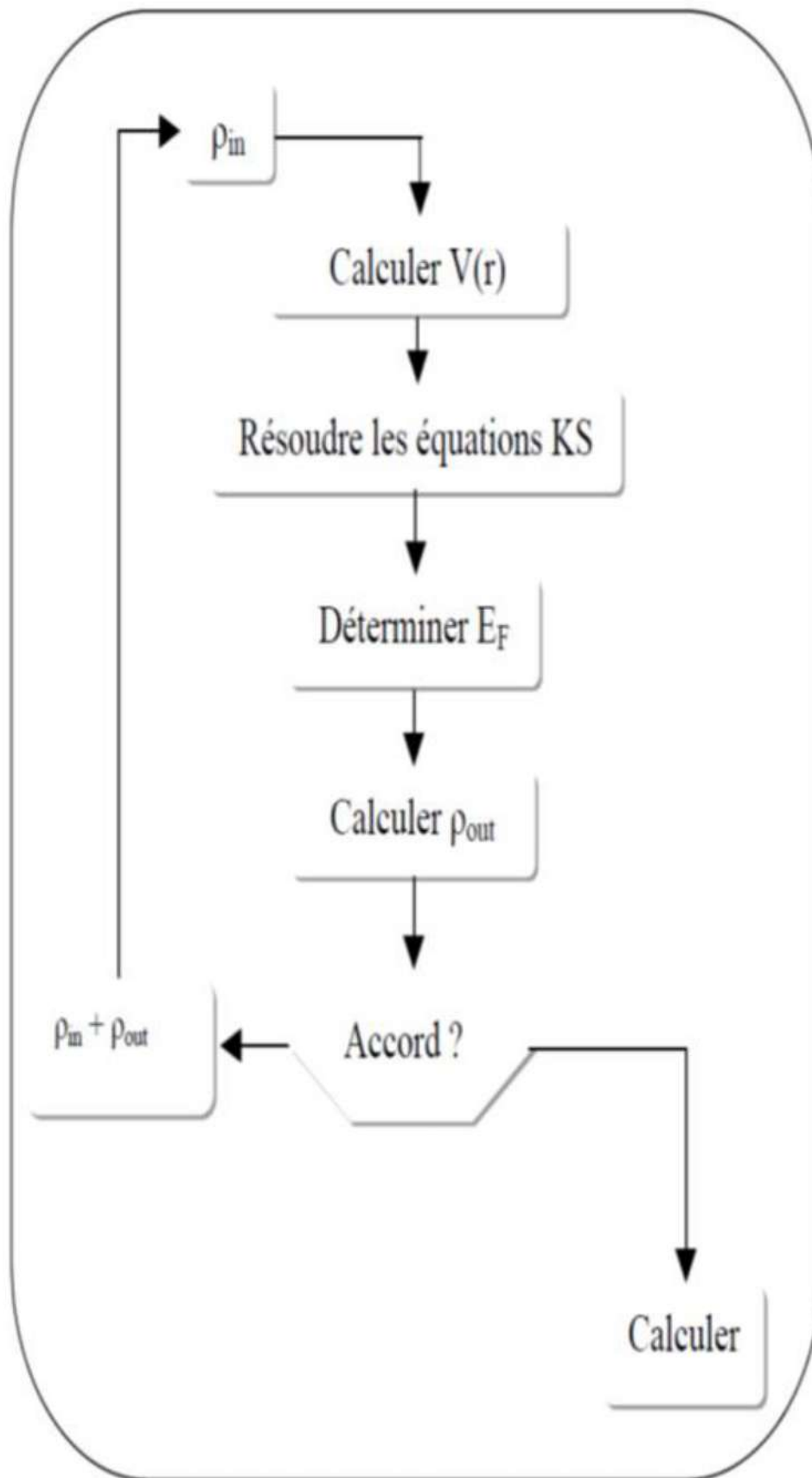


Fig. II-1 Diagramme de la méthode de la fonctionnelle de la densité

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] 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 :

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

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 $\rightarrow 0$, 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 $\cot \eta_l$, a 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 :

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

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

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

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 :

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

La notation $\langle \psi(\vec{r}) | \psi(\vec{r}) \rangle$ 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 :

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

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

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

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

Où D, D_v et $D_{\dot{v}}$ 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 :

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

$$J_L(k, \vec{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \frac{j_l(kS)}{\phi_1(D(j_l), S)} \phi_1(D(j_l), r) & \text{pour } r \leq S \\ j_l(kr) & \text{pour } r \geq S \end{cases} \quad (\text{III.25})$$

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

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

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

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

Et les éléments de la matrice de chevauchement

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

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

$$\hat{\chi}_l(k, r) = \begin{cases} \frac{kn_l(kS)}{\widehat{\phi}_1(n_l)} \widehat{\phi}_1(D(n_l), r) & r \leq S \\ kn_l(kr) & r \geq S \end{cases} \quad (\text{III.42})$$

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

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

$$\tilde{\phi}_\ell(r) = j_\ell(kr) / (j_\ell'(kr))^{1/2} \quad (\text{III.44})$$

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 $(n+1)^{ième}$ 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., 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_3X ($X = Mn, Fe, Co$)

1. Introduction

Les intermétalliques sont un groupe unique de matériaux composés de deux (ou plus) types d'atomes métalliques (ou non métalliques), qui existent sous forme de composés solides et diffèrent par leur structure de celle des composants constitutifs [1]. Ils sont utilisés dans l'industrie telle que les semi-conducteurs, les supraconducteurs et l'industrie aérospatiale [2].

Au cours des deux dernières décennies, de nombreux composés intermétalliques ont été étudiés pour tester leur faisabilité avec les demandes croissantes des matériaux structuraux, qui ont la capacité de résister à des environnements oxydants sévères et des températures de fonctionnement élevées [3,4].

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 [3,5]. Parmi ces alliages, les alliages Pt_3M (M signifie atome métallique) appartiennent à la famille intermétallique binaire avec structure $L1_2$, va présentes des propriétés physiques intéressantes sur les aspects fondamentaux et industriels [3].

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 [3,6-8]. 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 [3].

Dans ce travail, nous avons étudié les alliages du type Pt_3X qui ont la structure du type $L1_2$, dont X est un métal de transition comme Mn, Fe et Co. Ces alliages présentent de plusieurs caractéristiques spécifiques.

Par exemple, le Pt_3Fe a deux phases antiferromagnétiques ; la première phase du type I (AFM-I) où les plans (110) ferromagnétiques sont en interaction antiferromagnétique, et la deuxième phase du type II (AFM-II) où les plans (001) ferromagnétiques sont en interaction antiferromagnétique. Les deux phases sont apparues à environ 170 K, et 100 K, respectivement [9,10]. Tandis que, Pt_3Mn et Pt_3Co sont connus comme des métaux ferromagnétiques avec des températures de Curie (T_C) de 460 K et 288 K, respectivement

[10,11]. Ils ont aussi des moments magnétiques $4.1\mu_B$ et $2.47\mu_B$ pour Pt_3Mn et Pt_3Co , respectivement [11].

2. Détails de calcul

Dans la présente partie, tous les calculs sont effectués en utilisant une version relativiste scalaire de spin polarisé [12-14] de la méthode des orbitales MT linéarisées avec des corrections combinées [15] au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité [16,17] telle que transposée dans le code PY-LMTO [18]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrit par J.P. Perdew and Y. Wang [19]. 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 1728 ($12 \times 12 \times 12$) dans la partie irréductible de la zone de Brillouin (IP BZ) de la cellule fcc. L'intégration de l'espace k sur 2592 tétraèdres a été effectuée par la méthode d'amélioration de tétraèdres [20].

Pour les états 6s, 6p, 5d de Pt ; 4s, 4p, 3d de Mn ; 4s, 4p, 3d de Fe et 4s, 4p, 3d de Co 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_X est égal à 1 (Tableau 1). Tous les résultats ont été obtenus avec une convergence de l'ordre de 10^{-4} Ryd.

3. Propriétés structurales

Les composés binaires Pt_3X se cristallisent dans la structure cubique $L1_2$ du groupe d'espace Fm-3m (n° 221) où l'atome X est situé à (0, 0, 0) et l'atome Pt est situé à (1/2, 1/2, 0) (Fig. IV-1).

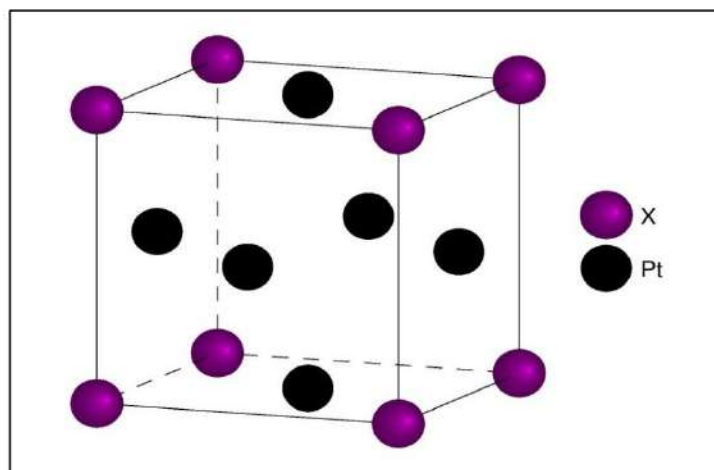


Fig. IV-1 Cellule fcc de composé Pt_3X (X = Mn, Fe, Co).

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. Les courbes représentant l'énergie totale des systèmes Pt_3X ($X = Mn, Fe, Co$) en fonction du paramètre de la maille a ont été présentées sur les figures IV-2, IV-3, IV-4, respectivement.

La valeur optimale du paramètre de réseau de chaque composé est donnée dans le tableau 1, avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

On remarque que les valeurs du paramètre de maille de Pt_3X ($X = Mn, Fe, Co$) sont respectivement de 1.005%, 1.004%, 1.010%, des valeurs mesurées.

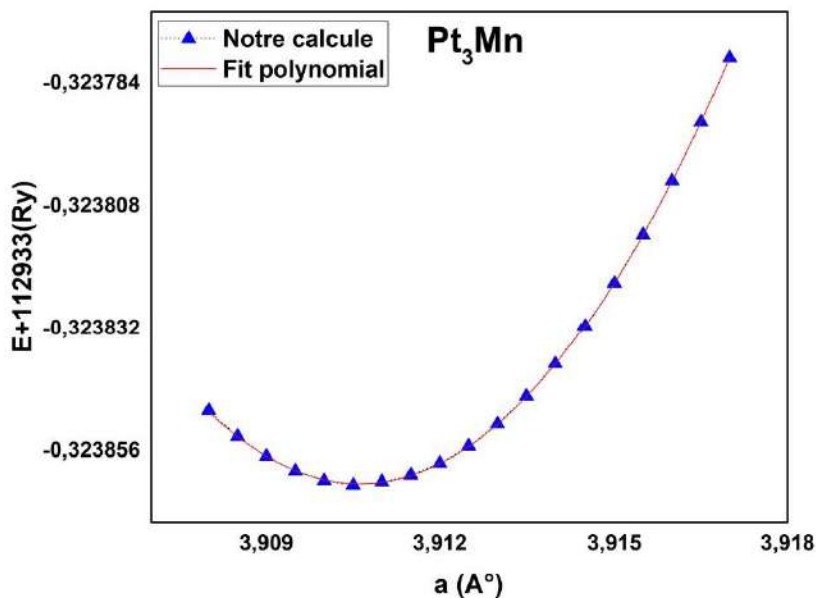


Fig. IV-2 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt_3Mn .

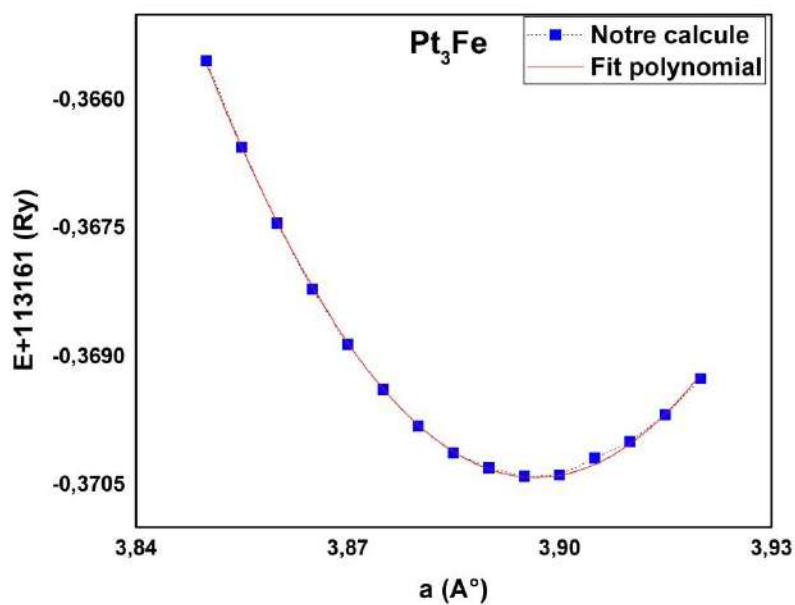


Fig. IV-3 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt_3Fe .

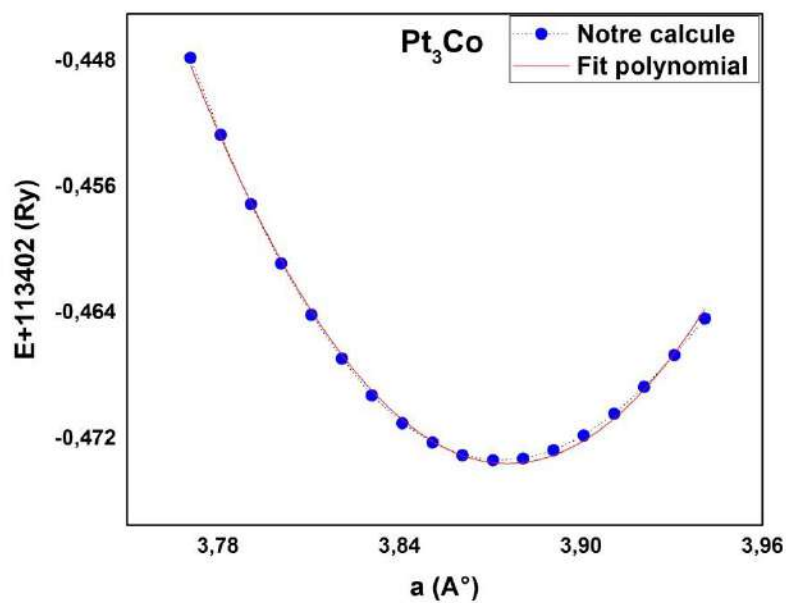


Fig. IV-4 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre a pour le composé binaire Pt_3Co .

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau 1 Valeurs du paramètre de réseau et des rapports des rayons *muffin-tin*, utilisés dans nos calculs pour la cellule fcc de composés binaires Pt₃X (X = Mn, Fe, Co).

| Composés Pt ₃ X | a(Å) | | S _{Pt} /S _X |
|----------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | Nos résultats | Autres résultats | |
| Pt ₃ Mn | 3.9105 | 3.930 ⁱ | 1 |
| | | 3.890 ⁱⁱ | |
| | | 3.910 ⁱⁱⁱ | |
| Pt ₃ Fe | 3.8950 | 3.914 (3.866) ^{iv} | 1 |
| | | 3.880 ^v (< 700 °C) | |
| | | 3.870 ^{vi} | |
| Pt ₃ Co | 3.8710 | 3.831 ^{iv, v} (à 700 °C) | 1 |
| | | 3.829 ^v (à 800 °C) | |
| | | 3.857 ⁱⁱⁱ | |

ⁱ Ref. [21]

ⁱⁱ Ref. [22]

ⁱⁱⁱ Ref. [11]

^{iv} Ref. [23]

^v Ref. [24]

^{vi} Ref. [25]

4. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des composés Pt₃X (X = Mn, Fe, Co) sont calculées avec les paramètres de réseau théoriques selon les lignes de haute symétrie, en utilisant la méthode SPR-LMTO.

Les structures de bande calculées de Pt₃X (X = Mn, Fe, Co) le long des directions de symétrie supérieure Γ , X , M et R dans la zone de Brillouin sont données dans les figures IV-5, IV-6 et IV-7, respectivement. On voit qu'il n'y a pas d'écart de bande au niveau de Fermi. Bandes de valence et de conduction se chevauchent de manière très significative au niveau de Fermi, par conséquent, Pt₃X (X = Mn, Fe, Co) présentent un caractère métallique. Ce

chevauchement est presque le même dans les deux composés Pt_3Mn et Pt_3Fe au-dessous de E_F mais il est moins dense dans le composé Pt_3Co .

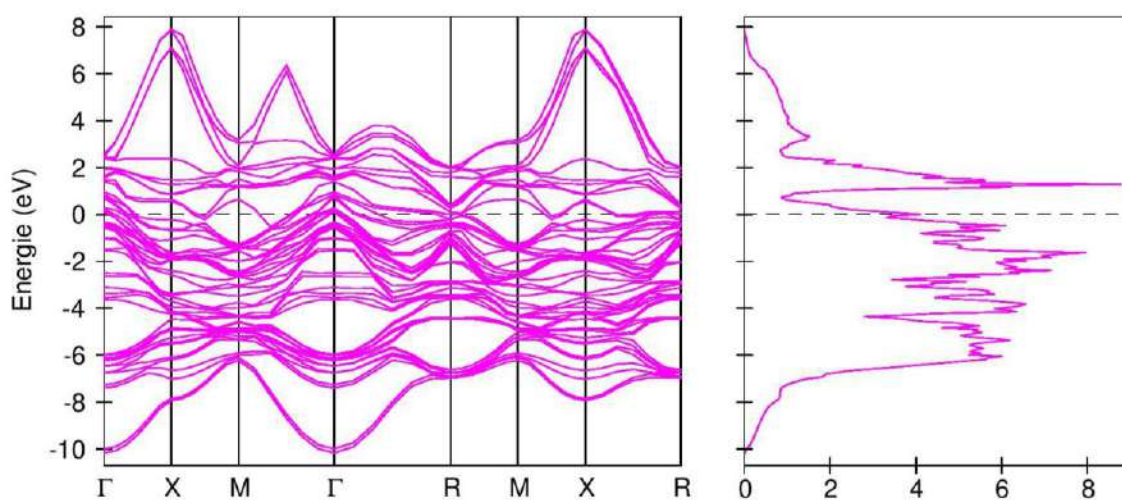


Fig. IV-5 Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Pt_3Mn . Le niveau de Fermi est égal à zéro.

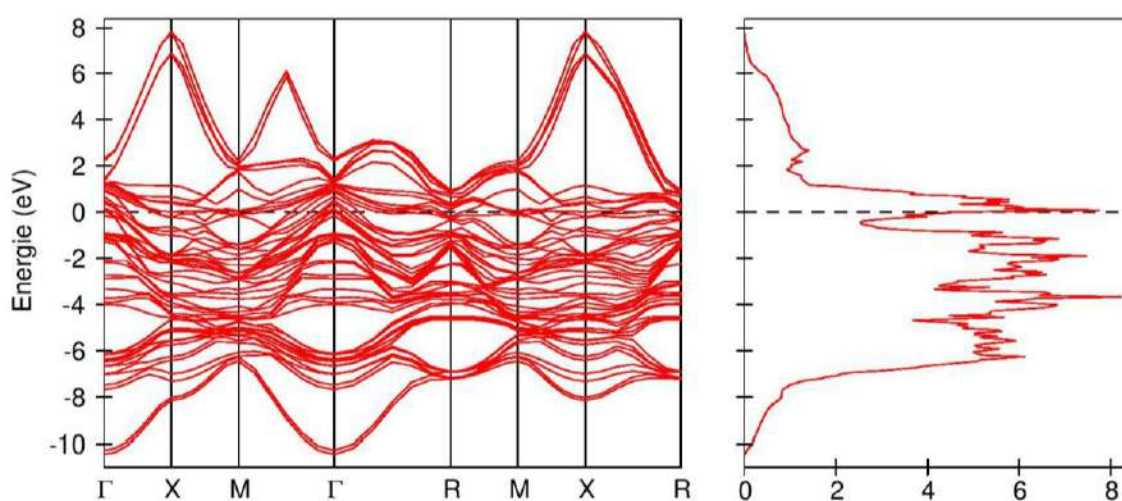


Fig. IV-6 Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Pt_3Fe . Le niveau de Fermi est égal à zéro.

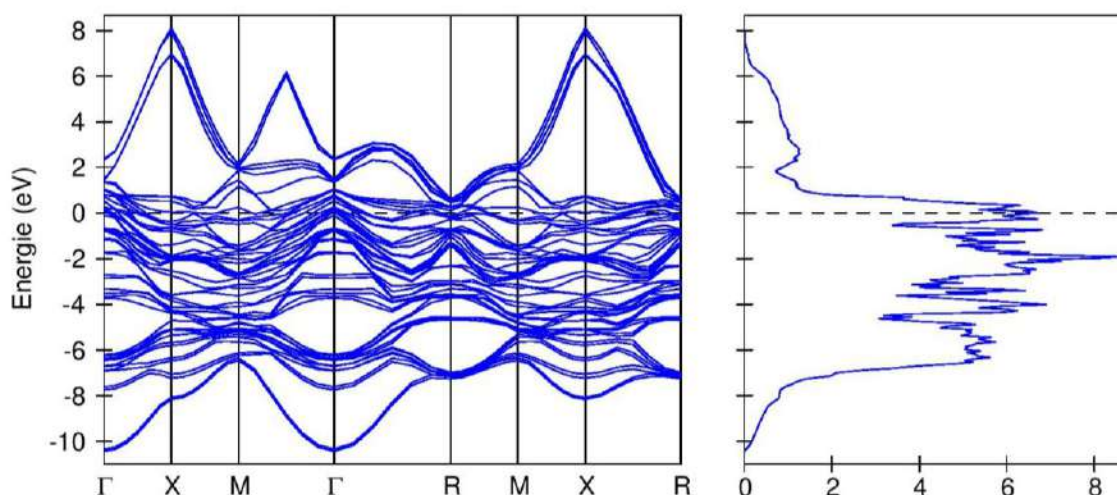


Fig. IV-7 Structure de bande (à gauche) et densité d'états totale (à droite) pour Pt_3Co . Le niveau de Fermi est égal à zéro.

Les figures IV-8, IV-9 et IV-10 montrent les densités d'états partielles (PDOS) des composés Pt_3Mn , Pt_3Fe , et Pt_3Co , 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.

La figure IV-8 (1.a) montre une forte domination des états Pt-s ou Pt-p dans la région des basses énergies. Deux maximums propres aux états de spin-up sont observés : le premier à -6.6 eV correspondant aux états Pt-s et le deuxième à -3.8 eV correspondant aux états Pt-p. Trois minimums propres aux états de spin-down, de telle sorte un pic est relevé à -6.2 eV relatif aux états Pt-s et deux autres pics similaires situés à -1 et -3.8 eV relatif aux états Pt-p. Le nombre d'états de spin-up et de spin-down des états de type s ou p pour l'atome Pt ne diffère que peu. Si l'énergie est telle que $-5.6 < E < 7$ eV, la DOS de Pt-p est plus large que celle des états Pt-s, pour les deux orientations du spin.

Dans la figure IV-8 (1.b), on observe que la densité des états d de Pt possède un pic aigu au voisinage de Fermi (E_F) correspond aux états de spin-down à 1.2 eV. Le nombre de spin-up et de spin-down pour les états d de Pt ne diffère pas significativement sauf dans l'intervalle de $-3 < E < 3$ eV.

Dans la figure IV-8 (2.a), la grande distribution de la densité d'états de Mn-s ou Mn-p se trouve dans toute la région des basses énergies. En plus, la plus grande valeur des états de

Chapitre IV : Résultats et discussions

spin-up se trouve à -6.6 et -4.2 eV pour Mn-s et Mn-p, respectivement. De même, le minimum observé pour les états électroniques spin-down se trouve à -6.2 et -3.8 eV pour les états Mn-s et Mn-p, respectivement. Le nombre de spin-up et spin-down avec la symétrie s ou p pour l'atome d'Mn ne montrent pas de différences significatives sauf dans l'intervalle plus proche de l'énergie de Fermi.

En outre, si l'énergie est telle que $-5.6 < E < 7$ eV, la DOS de Mn-p est plus large que celle correspondant aux états Mn-s et ceci pour les deux orientations du spin.

Dans la figure IV-8 (2.b), le nombre de spin-up et spin-down pour les états électroniques d pour l'atome de Mn présente beaucoup de différences. Dans l'intervalle de -7 eV à 1 eV les états de spin-up très large par rapport à celle de spin-down et le reste de l'intervalle on remarque l'inverse. On observe aussi que la densité des états d de Mn possède un pic très aigu au voisinage de Fermi (E_F) correspond aux états de spin-down à 1.2 eV.

Dans les figures IV-8 (3.a) et (3.b) on remarque qu'il n'y a pas des différences significatives entre les densités des états des deux atomes Pt et Mn pour les états électroniques s ou p et ceci pour les deux orientations du spin (up ou down).

Dans la figure IV-8 (3.c), on relève une différence significative entre les densités d'états de Pt-d et Mn-d, où, en effet, la DOS de Mn-d est plus large que celle de Pt-d à l'intervalle de 0.8 à 4 eV pour les états de spin-down, et à l'intervalle de -4.0 à -0.4 eV pour les états de spin-up.

Dans les figures IV-8 (1.c) et (2.c), on remarque que les états d décident le moment magnétique local de Pt et de Mn.

Dans la figure IV-9 (1.a), la densité des états de spin-up montre deux pics situés à -6.8 et -4 eV pour Pt-s et Pt-p, respectivement. De même, la courbe relative aux états de spin-down montre aussi l'existence de deux pics similaires situés à -1.2 et -4 eV pour Pt-p, et un pic situé à -6.4 eV pour Pt-s. Le nombre d'états de spin-up et de spin-down pour les deux états électroniques s ou p pour l'atome Pt ne diffèrent que peu. Si l'énergie est telle que $-5.6 < E < 7$ eV, la DOS de Pt-p est plus large que celle des états Pt-s, pour les deux orientations du spin.

Dans la figure IV-9 (1.b), la courbe relative à Pt possède un pic aigu au voisinage de E_F correspond aux états de spin-down à 0.5 eV. Le nombre de spin-up et de spin-down pour les états d de Pt ne diffère pas significativement sauf dans l'intervalle de $-3 < E < 3$ eV.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Dans la figure IV-9 (2.a), la DOS de Fe pour les spins-up passe par deux pics à -6.8 et -4.4 eV pour Fe-s et Fe-p, respectivement. De même, pour les spin-down on remarque aussi l'existence de deux pics se trouvant à -6.4 et à -4 eV, dans le même ordre. Le nombre de spin-up et de spin-down pour les états s ou p pour l'atome de Fe ne montrent pas de différences significatives.

En outre, si l'énergie est telle que $-5.8 < E < 7$ eV, la DOS pour Fe-p est plus large que celle correspondant aux états Fe-s et ceci pour les deux orientations du spin.

Dans la figure IV-9 (2.b), le nombre de spin-up et spin-down pour les états électroniques d pour l'atome de Fe présente beaucoup de différences. Dans l'intervalle de -7.4 eV à 1 eV les états de spin-up très large par rapport à celle de spin-down et le reste de l'intervalle on remarque l'inverse. On observe aussi que la densité des états d de Fe possède un pic très aigu et très proche au niveau de Fermi (E_F) correspond aux états de spin-down à ~ 0.2 eV.

Dans les figures IV-9 (3.a) et (3.b) on remarque qu'il n'y a pas des différences significatives entre les densités des états de deux atomes Pt et Fe pour les états électroniques s ou p et ceci pour les deux orientations du spin (up ou down).

Dans la figure IV-9 (3.c), on relève une différence significative entre les DOS de Pt-d et Fe-d, où, en effet, la DOS de Fe-d est plus large que celle de Pt-d à l'intervalle de -0.4 à 2 eV pour les états de spin-down, et à l'intervalle de -4 à -2 eV pour les états de spin-up.

Dans les figures IV-9 (1.c) et (2.c), on remarque que les états d décident le moment magnétique local de Pt et de Fe.

Dans la figure IV-10 (1.a), la densité des états de spin-up montre deux pics situés à -6.6 et -4 eV pour Pt-s et Pt-p, respectivement. De même, la courbe relative aux états de spin-down montre aussi l'existence de trois pics, un pic centré à -6.5 pour Pt-s et deux autres pics similaires situés à -1.8 et à -3.9 eV pour Pt-p. Le nombre d'états de spin-up et de spin-down pour les deux états électroniques s ou p pour l'atome Pt ne diffèrent que peu. Si l'énergie est telle que $-5.8 < E < 7$ eV, la DOS de Pt-p est plus large que celle des états Pt-s, pour les deux orientations du spin.

Dans la figure IV-10 (1.b), la courbe relative à Pt possède un pic aigu au voisinage de E_F correspond aux états de spin-down à 0.4 eV. Le nombre de spin-up et de spin-down pour les états d de Pt ne diffère pas significativement sauf dans l'intervalle de $-4 < E < 2$ eV.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Dans la figure IV-10 (2.a), la DOS de Co pour les spins-up a deux pics correspond à -6.8 et -4.4 eV pour Co-s et Co-p, respectivement. De même, pour les spin-down on remarque deux minimums se trouvant à -6.4 et à -4 eV, dans le même ordre. Le nombre de spin-up et de spin-down pour les états s ou p pour l'atome de Co ne montrent pas de différences significatives.

En outre, si l'énergie est telle que $-5.8 < E < 7$ eV, la DOS de Co-p est plus large que celle correspondant aux états Co-s et ceci pour les deux orientations du spin.

Dans la figure IV-10 (2.b), le nombre de spin-up et spin-down pour les états électroniques d pour l'atome de Co présente beaucoup de différences. Dans l'intervalle de -7.2 eV à 0.8 eV les états de spin-up très large par rapport à celle de spin-down et le reste de l'intervalle on remarque l'inverse. On observe aussi que la densité des états d de Co possède deux pics plus proches et très aigus correspond aux états de spin-down situés à -0.4 et 0.4 eV.

Dans les figures IV-10 (3.a) et (3.b) on remarque qu'il n'y a pas des différences significatives entre les densités des états de deux atomes Pt et Co pour les états électroniques s ou p et ceci pour les deux orientations du spin (up ou down).

Dans la figure IV-10 (3.c), on relève une différence significative entre les densités des états de Pt-d et Co-d, où, en effet, la DOS de Co-d est plus large que celle de Pt-d. à l'intervalle de -3.4 à -0.8 eV pour les états de spin-up, et à l'intervalle de -0.8 à 2 eV pour les états de spin-down.

Dans les figures IV-10 (1.c) et (2.c), on remarque que les états d décident le moment magnétique local de Pt et de Co.

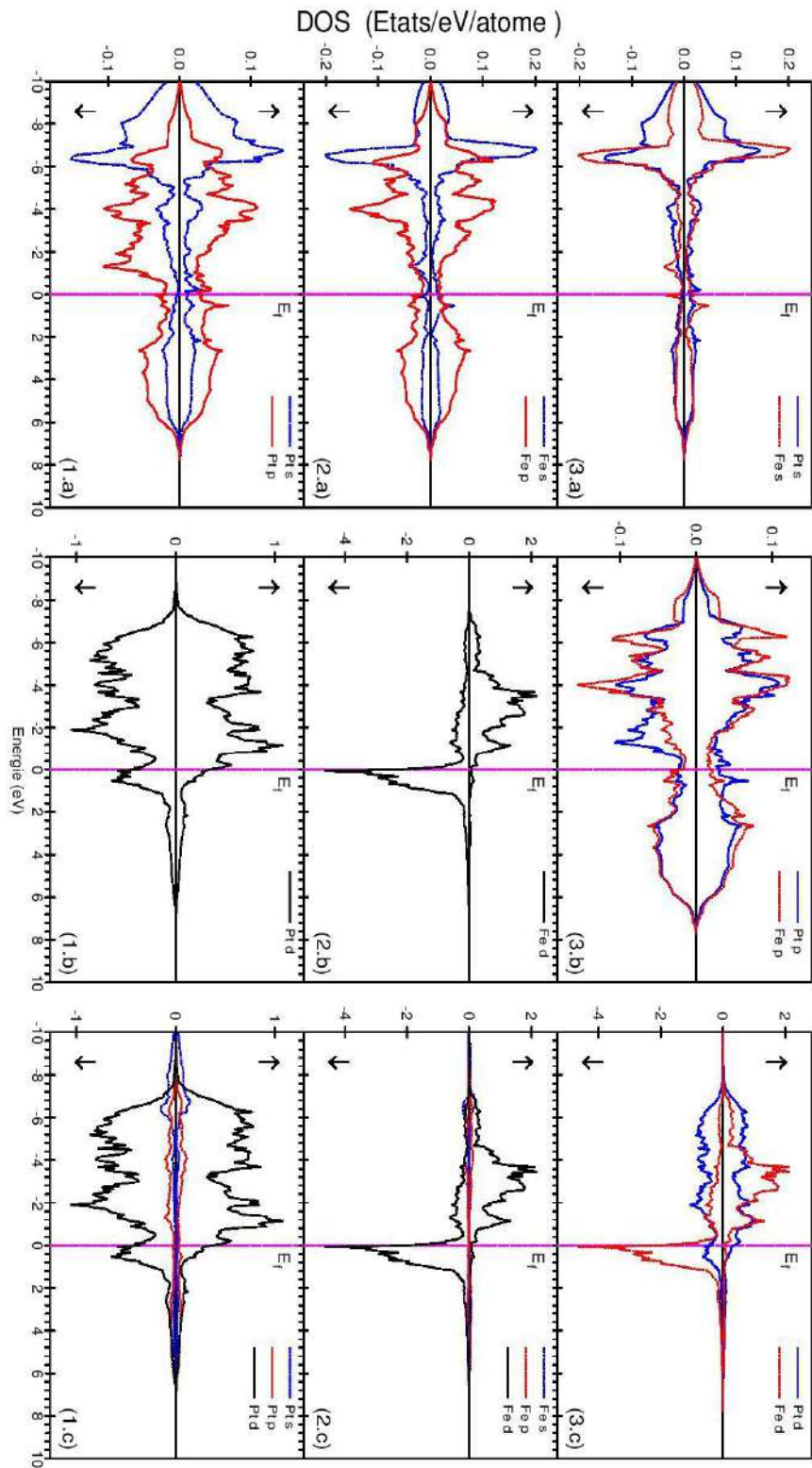


Fig. IV-9 Densité d'états partielle PDOS de Pt et Fe dans le composé Pt₃Fe. Le niveau de Fermi est égal à zéro.

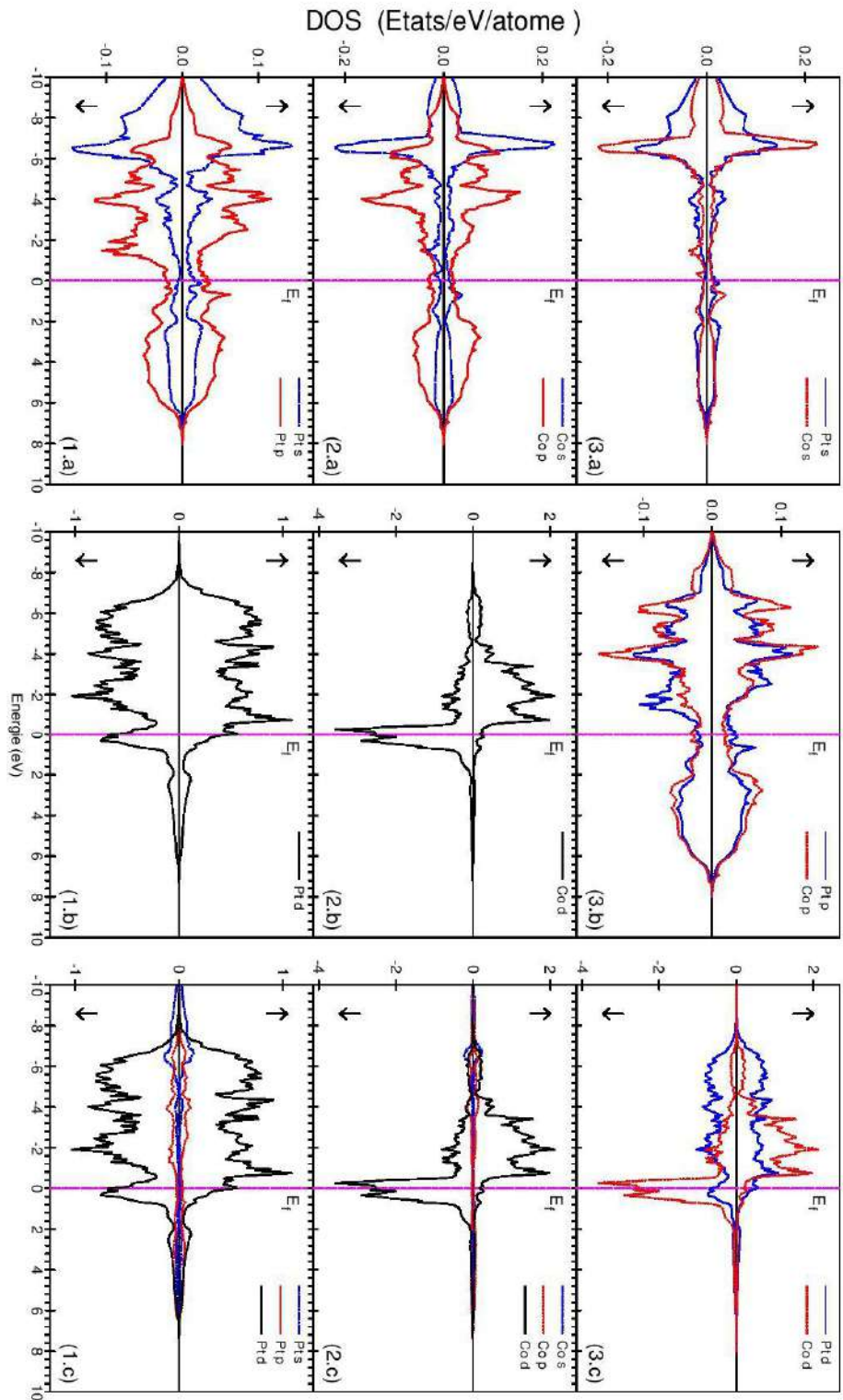


Fig. IV-10 Densité d'états partielle PDOS de Pt et Co dans le composé Pt_3Co . Le niveau de Fermi est égal à zéro.

Chapitre IV : Résultats et discussions

5 Propriétés thermiques

Nous avons également calculé le coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , dans les composés Pt_3X ($X = Mn, Fe, Co$) de notre connaissance la valeur de la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$, en utilisant la formule [26] :

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

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 sont résumées dans le tableau 2. 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_3Co a relativement une grande valeur de γ par comparaison avec celle des composés Pt_3Fe et Pt_3Mn , ce qui signifie que ce composé est plus conducteur.

Tableau 2 Énergie de Fermi, densité d'états au niveau de Fermi et coefficient de chaleur spécifique électronique dans les composés Pt_3X ($X = Mn, Fe, Co$).

| Pt_3X | E_F [Ry] | $N(E_F)$ [Etats/Ry/cellule] | γ [mJ.mol ⁻¹ .K ⁻²] |
|-------------------------|------------|--------------------------------|---|
| Pt₃Mn | 0.68611 | 55.87448 | 9.680 |
| Pt₃Fe | 0.70049 | 62.80726 | 10.881 |
| Pt₃Co | 0.70309 | 91.16891 | 15.795 |

6 Propriétés magnétiques

Les valeurs des moments magnétiques orbitaux, de spins et totaux des composés Pt_3X ($X = Mn, Fe, Co$) 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_3X ($X = Mn, Fe, Co$).

| Pt_3X | $m_l[\mu_B]$ | | $m_s[\mu_B]$ | | Tot. $M_s[\mu_B]$ |
|----------------------------|----------------------|---------------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| | Pt | X | Pt | X | |
| Pt_3Mn | -0.0011 | 0.0263 | 0.1202 | 3.7946 | 4.1552 |
| | -0.0014 ^a | 0.0239 ^a | 0.1244 ^a | 3.6985 ^a | |
| | 0.00 ^b | 0.00 ^b | 0.10 ^b | 3.20 ^b | |
| | 0.00 ^c | 0.00 ^c | 0.12 ^c | 3.50 ^c | |
| | — | — | 0.22 ^d | 3.64 ^d | |
| | — | — | 0.20 ^e | 3.80 ^e | |
| | — | — | 0.14 ^f | 4.24 ^f | |
| | — | — | 0.26±0.03 ^g | 3.64±0.08 ^g | |
| | — | — | 0.17 ^h | 3.60 ^h | |
| | — | — | 0.17 ⁱ | 3.59 ⁱ | 4.10 ⁱ |
| Pt_3Fe | 0.0610 | 0.1142 | 0.3263 | 3.2100 | 4.1888 |
| | 0.0534 ^a | 0.1004 ^a | 0.3045 ^a | 3.1370 ^a | |
| | — | — | 0.359 ^j | 3.258 ^j | |
| Pt_3Co | 0.0581 | 0.0792 | 0.2656 | 1.8860 | 2.6826 |
| | 0.0486 ^a | 0.0401 ^a | 0.2384 ^a | 1.7079 ^a | |
| | — | — | 0.25 ⁱ | 1.72 ⁱ | 2.47 ⁱ |
| | — | — | 0.26 ^{h,i,k} | 1.64 ^{h,i,k} | 2.42 ^{i,k} |

^a Ref. [27]

^b Ref. [28]

^c Ref. [29]

^d Ref. [30]

^e Ref. [31]

^f *Ref. [32]*

^g *Ref. [33]*

^h *Ref. [22]*

ⁱ *Ref. [11]*

^j *Ref. [23]*

^k *Ref. [34]*

Le moment magnétique orbital est beaucoup plus faible par rapport au moment magnétique de spin pour tous les composés. Le composé Pt₃Co a une valeur inférieure de moment total par rapport aux composés Pt₃Mn et Pt₃Fe. Par contre, le composé Pt₃Mn a une valeur inférieure de moment orbital et de spin en platine par rapport aux composés Pt₃Fe et Pt₃Co. Mais, le composé Pt₃Fe a une valeur supérieure de moment orbital et de spin en platine et une valeur meilleure de moment total aussi par rapport aux composés Pt₃Mn et Pt₃Co. On observe que la meilleure valeur de moment orbital obtenu de X dans le composé Pt₃Co et celle de spin dans le composé Pt₃Mn. Les résultats obtenus pour les moments magnétiques en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux dans littérature.

Bibliographie

- [1] Jozwik, P., Polkowski, W. Bojar, Z.: *Materials* **8**, 2537 (2015).
- [2] Mezhoudi, L.: Thèse de Doctorat, Université de Guelma, Algérie (2017).
- [3] Xuechao Li, Xi Chen, Lihong Han, Chengji Ruan, Pengfei Lu, Pengfei Guan.: *J. Mater Res.* **31**, 19 (2016).
- [4] Tian, T., Wang, X. F., Li, W.: *Solid State Commun.* **156**, 69 (2013).
- [5] Mun, B. S., Watanabe, M., Rossi, M., Stamenkovic, V., Markovic, N.M., Ross, P. J.: *J. Chem. Phys.* **123**(20), 204717 (2005).
- [6] 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).
- [7] Liu, Y.J., Huang, H.W., Pan, Y., Zhao, G.H., Liang, Z.: *J. Alloys Compd.* **597**, 200 (2014).
- [8] 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 (2014).
- [9] Sumiyama, K., Graham G. M.: *Solid State Commun.* **19**(3), 241 (1976).
- [10] Kim, T. H., Cadeville, M. C., Dinia, A., Pierron-Bohnes, V., Rakoto, H.: *Phys. Rev. B* **54**(5), 3408 (1996).
- [11] Lange, R. J., Lee, S. J., Lynch, D. W., Canfield, P. C., Harmon, B. N., Zollner S.: *Phys. Rev. B* **58**(1), 351 (1998).
- [12] Ebert, H.: *Phys. Rev. B* **38**, 9390 (1988).
- [13] Solovyev, I. V., Liechtenstein, A. I., Gubanov, V. A., Antropov, V. P., Andersen, O. K.: *Phys. Rev. B* **43**, 14414 (1991).
- [14] Krasovskii, A. E.: *Phys. Rev. B* **60**, 12788 (1999).
- [15] Andersen, O. K.: *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [16] Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [17] Kohn, W., Sham, L. J.: *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [18] Perlov, A., Yaresko, A., Antonov, V.: PY-LMTO, a Spin-polarized Relativistic Linear Muffin-tin Orbitals Package for Electronic Structure Calculations. Unpublished.
- [19] Perdew, J. P., Wang, Y.: *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).

Chapitre IV : Résultats et discussions

- [20] Blöchl, P. E., Jepsen, O., Andersen, O. K.: Phys. Rev. B **49**, 16223 (1994).
- [21] Wu, Z., Bukowski, B. C., Li, Z., Milligan, C., Zhou, L., Ma, T., Wu, Y., Ren, Y., Ribeiro, F. H., Delgass, W. N., Greeley, J., Zhang, G., Miller, J. T.: J. Am. Chem. Soc. **140**, 14870 (2018).
- [22] Vincze, I., Wagner, F. E., Baggio-Saitovitch, E., Koch, W.: J. Phys. Coll. C6, **37** (12), C6-423 (1976).
- [23] Sternik, M., Couet, S., Ła_zewski, J., Jochym, P.T., Parlinski, K., Vantomme, A., Temst, K., Piekarz, P.: J. Alloys Compd. **651**, 528 (2015).
- [24] Brandes, E. A., Brook, G. B.: Smithells metals reference book. Seventh ed., pp. 136–136. Bath Press, Great Britain (1992).
- [25] Krén, E., Szabó, P., Tarnóczy, T.: Solid State Commun. **4**, 31 (1966).
- [26] Volodin, S. A., Simakov, V. I., Tukhfatullin, A. A.: Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Fiz. **6**, 82 (1988).
- [27] Antonov, V. N., Shpak, A. P., Yaresko, A. N.: Low Temp. Phys. **34**(1), 1 (2008).
- [28] Gallego, S., Munóz, M.C.: Surface Science **423**, 324 (1999).
- [29] Iwashita, K., Oguchi, T., Jo, T.: Phys. Rev. B **54**, 1159 (1996).
- [30] Jezierski, J.: J. Phys. Condens. Matter **2**, 493 (1990).
- [31] Hasegawa, A.: J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 1477 (1985).
- [32] Tohyama, T., Olita, Y., Shimizu, M.: J. Phys. Condens. Matter **1**, 1789 (1989).
- [33] Antonini, B., Lucari, F., Menzinger, F., Paoletti, P.: Phys. Rev. B **187**, 611 (1969).
- [34] Menzinger, F., Paoletti, A.: Phys. Rev. **143**, 365 (1966).

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons effectué des calculs de premiers principes pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques des composés binaires Pt_3X ($X = Mn, Fe, Co$) en utilisant la méthode SPR-LMTO basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La substitution de X par Mn, Fe et Co dans le composé intermétallique Pt_3X conduit à des modifications importantes et remarquables des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermiques. Les densités d'états de Pt changent lorsque X est remplacé par Mn, Fe, Co dans le composé Pt_3X ; ces mêmes changements sont observés sur les autres propriétés.

Le nombre des états électroniques d (électrons de type d) dans la bande de conduction, dans tous les composés étudiés, est nettement plus grand pour le cas des électrons dans la configuration spin-down; ces états décident presque la valeur totale du moment magnétique.

En conclusion, l'étude réalisée sur les composés Pt_3X montre que la valeur du coefficient de la chaleur spécifique électronique, γ , dans le composé binaire Pt_3Co , est relativement grande par rapport à celle des composés Pt_3Fe et Pt_3Mn , ce qui indique une forte hybridation au niveau de Fermi et ce qui signifie que ce composé est plus conducteur; par contre, la bonne valeur de moment de spin est observée dans le composé Pt_3Mn . Mais, le composé Pt_3Fe a une grande valeur de moments magnétique total par rapport à celui de Pt_3Mn et Pt_3Co .

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_3X ($X = Mn, Fe, Co$) par un autre élément de groupe IIIA.