

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT PHYSIQUE

N° : PH/MAT/08/2021



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par: THARAFI Fattoume

Intitulé

**Etude théorique de la structure
rocksalt du carbure de scandium et du
carbure d'yttrium**

Soutenu le /06 /2021 devant le jury composé de:

Mme. SAIB Salima	Université de M'sila	Président
Mme. FERAHTIA Samia	Université de M'sila	Rapporteur
Mme. BENYETTOU Samia	Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*À celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée
pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère...*

*À mon père, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et
qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide
et à me protéger.*

À mes frères : Abdelkader

À mes sœurs : Amina , Hajera

À mes amis : soumia khouni À tous ceux qui me sont chères

À mon fiancé : omar rezag

Fattoume

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant qui nous donné le courage, la volonté, la patience et la santé durant toutes ces années d'étude et que grâce à lui ce travail a peut-être réalisé.

Je tiens à remercier particulièrement mon encadreur «Madame FERAHTIA Samia», qui j'ai accepté de superviser mon humble travail.

J'aussi remercie les membres du jury, Madame SAIB Salima, Professeur à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila et Madame BENYETTOU Samia, maître de conférence A à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Mes remerciements vont également à tous enseignants du département de physique qui n'ont pas ménagé leurs efforts.

Enfin, Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

SOMMAIRE

Dédicace

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 01

CHAPITRE I : FORMALISME DE (DFT)

I.1.Introduction.....04

I.2. Équation de Schrödinger04

I.3. L'Hamiltonien du cristal05

I.4. Approximation de Born-Oppenheimer.....06

I.5.Approximation de Hartree07

I.6.Approximation de Hartree-Fock07

I.7. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....8

I.8. Théorèmes de Hohenberg-Kohn9

I.8.1.Premier Théorème de Hohenberg et Kohn.....9

I.8.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn 9

I.9. L'approximation de Kohn et Sham9

I.10. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....11

I.10.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	11
I.10.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	12
Références	14

CHAPITRE II : LA METHODE PSEUDO-POTENTIEL

II.1.Introduction.....	16
II.2.Méthode de Pseudo-potentiel	16
II.3.Construction d'un pseudo-potentiel.....	16
II.4.Le théorème de Bloch et les ondes planes.....	17
II.5.Calculs éléments de matrice du pseudopotentiel.....	17
II.6.Pseudopotentiels ab-initio.....	21
II.6.1.pseudopotentiels à norme conservée.....	21
II.6.2.Pseudopotentiel ultra-doux(USPP).....	22
Références	23

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.Introduction.....	24
III.2. Détails techniques.....	24
III.3 .Propriétés structurales.....	25

III.3.1. Teste de convergence	25
III.3.2. Propriétés structurales	28
III.4. Propriétés électroniques	31
III.4.1. Structure de bande d'énergie	31
III.4.2. Densités d'états électroniques (DOS)	33
III.5. Les propriétés des phonons	35
III.5.1. Les courbes de dispersion et des densités des états (DOS)	35
III.6. Propriétés élastiques	41
III.6.1. Introduction	41
III.6.2. Constantes élastiques	38
III.7. Propriétés mécaniques	40
Références	44
Conclusion générale	46

LISTE DES FIGESUR

Figure III.1 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour les composés ScC et YC.....	26
Figure III.2: Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour les composés ScC et YC.....	27
Figure III.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume du ScC.....	30
Figure III.4: La variation de l'énergie totale en fonction du volum du YC	30
Figure III.5: Structures de bandes électroniques des composés ScC et YC.....	32
Figure III.6: Les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA pour les deux Composés ScC et YC dans la phase Rocksalt (NaCl).....	34
Figure III.7: Courbe de dispersion des phonons et des densités des états dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure Rocksalt (NaCl).....	37

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1: Paramètres structuraux calculés de ScC et YC dans la structure NaCl(RS).....	29
Tableau III.2: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de ScC , YC à pression nulle pour la structure NaCl(RS)	40
Tableau III.3 : Module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson A , rapport β/G , vitesses d'ondes V_s , V_p et V_m (m/s) et la température de Debye θ_D (K) pour les composés de ScC et YC dans la phase rocksalt.....	42

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

La science des matériaux a permis de modéliser des milliers des matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion [1]. Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90% de la classification périodique. Les métaux de transition ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas. les carbures des métaux de transition peuvent être utilisés presque dans tous les domaines technologiques. La plupart des carbures ont la particularité d'être réfractaire. Ils possèdent une grande dureté ainsi qu'une résistance aux chocs thermique et à l'oxydation à haute température. Ils sont ainsi beaucoup plus utilisés pour les outils de coupe à grande vitesse pour les aciers. Nous nous intéressons dans ce travail par les composés ScC et YC, il appartient à la famille des carbures de métaux de transitions qui ont une importance scientifique et technique considérable en raison de leurs nombreuses applications dans les industries des matériaux résistants à la chaleur et des matériaux durs [2].

L'objectif de ce travail est l'étude approfondie des propriétés structurales, électroniques, élastiques des composés ScC et YC du type cristallisant dans la phase rocksalt (NaCl), dans les conditions normales (pression ambiante). Afin de le réaliser, nous allons employer le code de calcul ABINIT [3] qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4] et la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT)[5], en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6] pour le traitement de l'interaction d'échange et de corrélation. Et pour le traitement de l'interaction électron de coeur-électron de valence et l'interaction électron-noyau, nous allons encore utiliser la théorie de pseudopotentiel qui permet de remplacer ce grand potentiel d'interaction par un faible potentiel nommé le pseudopotentiel[7]

Le travail présenté dans cette thèse est organisé comme suit : une introduction générale sur les matériaux à étudier, suivie d'un premier chapitre où nous présenterons le cadre théorique dans lequel sera effectué ce travail. Il s'agit de mettre en évidence les principes qui sous-tendent un calcul ab-initio, fondé sur la DFT, ainsi que d'introduire les méthodes de résolution qui ont été proposées, en particulier les équations de Kohn et Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présente une description plus détaillée de la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes.

Dans troisième chapitre, nous présenterons les résultats de nos calculs des différentes propriétés et leurs interprétations.

Finalement, notre travail sera achevé par une conclusion générale.

Référence

- [1] Oudina Meryem. Etude ab initio des propriétés fondamentales du Carbure de Lutécium. Mémoire de Master université de M'silla, physique des matériaux ,04/07/2019 ,48p.
- [2] BERREZOUG Hiba Imane. Etude abinitio De La Stabilité Structurale Des Carbures De Métaux De Transition M7C3 (M= Fe, Mn et Cr). Mémoire de magister université Abou BehrBelkaid-Tlemcen, Physique des matériaux, 2010, 51p
- [3] ABINIT: First Principe approach to material and nano-system properties, Computer Physics communications, 180 (2009) 2582.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 , B864 (1964).
- [5] S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa, Green's-function approach to linear response in solids, Phys. Rev. Lett, 58 (1987) 1861.
- [6] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett, 45 (1980) 566.
- [7] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev, B 43 (1991)1993.

CHAPITRE I

FORMALISME DE (DFT)

I.1. Introduction :

Complète d'un système quantique à N électrons nécessite le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ (Le spin est omis ici pour raison de simplicité). En principe ceci peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, $H\Psi = E\Psi$. Cette équation ne possède des solutions analytiques que dans le cas de l'atome d'Hydrogène. En pratique, pour un solide de plusieurs atomes, le potentiel subi par chaque électron et imposé par le mouvement, non seulement des plus proches voisins mais également par l'ensemble des autres électrons du système réel. Ceci nécessiterait la solution d'une équation de Schrödinger avec un nombre considérable d'équations différentielles simultanées.

En général, il n'est pas possible à résoudre cette équation recours à des approximations s'impose. Dans la suite du chapitre nous nous efforcerons de suivre avec le lecteur le cheminement des différentes approches conduisant à la formulation et la mise en oeuvre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électroniques du solide. La réduction du problème de qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportent un important d'électrons [1].

I.2. L'équation de Schrödinger :

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2]:

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I-1})$$

Avec :

H: l'opérateur Hamiltonien.

Ψ : La fonction d'onde du système.

E : Son propre énergie.

I.3. L'Hamiltonien du cristal :

L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons, noyaux,...etc.)[3]

$$H_T = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (\text{I-2})$$

L'énergie cinétique des électrons:

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} \quad (\text{I-3})$$

L'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_n} \quad (\text{I-4})$$

L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I-5})$$

L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (\text{I-6})$$

Interaction attractive noyaux électron :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I-7})$$

e : est la charge de l'électron

m : est la masse de l'électron

M : est la masse de noyau

r_i, r_j : Définissant les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

R_i, R_j : Définissant les positions des noyaux (i) et (j) respectivement.

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{M_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|r_i - r_j|} \quad (\text{I-8})$$

Suivre certaines approximations pour obtenir la solution. La première approximation est l'approximation adiabatique de **Born-Oppenheimer**.

I.4. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer [4] Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} (+V_{n-n} = V_{ext} = V^{ste}) \quad (\text{I-9})$$

Avec :

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{e-e} : L'énergie de répulsion entre des électrons.

V_{e-n} : L'énergie d'attraction noyaux – électrons.

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec ce Hamiltonien

$$H_e \Psi = E_e \Psi \quad (\text{I-10})$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celle du système

$$\Psi_{\text{sys}}(r, R) = \chi(R)\Phi(r, R) \quad (\text{I-11})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right) \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I-12})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

I.5. L'approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree est basée sur la notion des électrons indépendants [5]. on considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons ; désignant par l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [6] :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \prod_i \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-13})$$

Somme des énergies de tous les électrons :

$$E = \sum_i E_i \quad (\text{I-14})$$

Dans ce modèle simplifié, on traite chaque électron individuellement : l'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à 1 électron :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-15})$$

tel que :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_j \frac{Z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I-16})$$

$$V_H(\vec{r}_i) = -\int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{I-17})$$

$V_{ext}(\vec{r})$: L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel d'Hartree.

I.6. L'approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree – Fock [7] Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [8] remplace le système à N électrons par N systèmea un seul électron qui se déplace dans un potentiel crée par les noyaux (supposées fixes) et lesautres électrons. Elle est basée sur l'approximation orbitélaire qui consiste à écrire la

fonction d'onde Ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s valant $\pm \frac{1}{2}$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue une spin-orbitale. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono-électroniques est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spinorbitales ψ_i [9].

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-18})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation

I.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [10] et Fermi [11]. L'approche de la DFT (Density Functional Theory) permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste du système. L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Pour un système de N électrons, $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique au point de l'espace \mathbf{r} [12].

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par *Hohenberg* et *Kohn* et ensuite étendus par *Kohn* et *Sham* [13, 14].

I.8. Le théorème de Hohenberg-Kohn :

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn (1964) [15]. Les deux théorèmes sont comme suit.

I.8.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et khon (1964) [15] Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ [16]. Dans le premier théorème, les auteurs ont montré que l'énergie totale E d'un système à N électrons dans son état fondamental en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et peut être écrite sous la forme :

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr^3 \quad (\text{I-19})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-20})$$

est une fonction universelle de la densité électronique ρ .

T_e est l'énergie cinétique.

V_{e-e} L'énergie d'interaction électron-électron.

I.8.2. Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [17] deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I-21})$$

I.9. L'approximation de Kohn et Sham

Kohn et **Sham** [18] En 1965, Kohn et Sham ont décrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et pour déterminer l'état fondamental de n'importe quel système, ils ont utilisé un principe variationnel [19]. Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la

solution auto-cohérente (self consistent) d'un ensemble d'équations de Schrödinger à une particule [20]. L'idée de base de l'approche de Kohn-Sham consiste à remplacer le système réel de N électrons en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) évoluant dans un potentiel effectif, qui peut être étudié facilement. Cette idée de Kohn-Sham repose sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la même densité exacte de l'état fondamental du système réel par un système fictif de particules indépendantes.

Dans l'équation les expressions de T_e et de V_{e-e} n'étaient pas connues, Kohn et Sham ont proposés les séparations suivantes :

$$T_e[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + T_e[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-22})$$

$T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction.

$V_c[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock.

$$V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = V_H[\rho(\vec{r})] + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]) = V_H[\rho(\vec{r})] + V_x[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-23})$$

$V_H[\rho(\vec{r})]$ est la composante de Hartree de l'énergie.

$V_x[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree.

Donc:

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] + H_c[\rho(\vec{r})] + V_x[\rho(\vec{r})] \\ &= T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (\text{I-24})$$

Tel que:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = V_x[\rho(\vec{r})] + V_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-25})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \{V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]\} + \{T_e[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]\} \quad (\text{I-26})$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prise en compte dans T_s et E_H .

On en déduit les équations de Kohn et Sham qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{I-27})$$

Tel que :

$$V_{eff} = V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I-28})$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occup} \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-29})$$

Où :

- Les Φ_i sont les états d'une seule particule.

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{I-30})$$

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-31}) \text{ (est le potentiel d'échange et de corrélation)}$$

I.10. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

I.10.1 . L'approximation de la densité locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation[n], Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité local (LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [21] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I-32})$$

Où $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$.

$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité uniforme $\rho(\vec{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation lui correspondant est :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-33})$$

Explicitement, $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être séparée en une énergie d'échange $\varepsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ et une énergie de corrélation $\varepsilon_C^{LDA}[\rho(\vec{r})]$:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_X^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_C^{LDA}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{I-34})$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue analytiquement, et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [22] ; son expression est connue sous la forme :

$$\varepsilon_X^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I-35})$$

En introduisant le rayon de Wigner-Seitz r_s dans l'expression

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-\frac{1}{3}} u.a \quad (\text{I-36})$$

L'énergie d'échange devient ainsi égale à :

$$\varepsilon_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{9}{4\pi^2}} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.458}{r_s} u.a \quad (\text{I-37})$$

La fonctionnelle peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner, Ceperly et Alder, Perdew et, Zunger, Kohnet Sham, Hedin et Lundqvist et Perdew et Wang [23].

I.10.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Au niveau moléculaire, les inhomogénéités de la densité peuvent se révéler les conséquentes et le besoin d'introduire ces effets dans la fonctionnelle d'échange-corrélation. Ainsi, dans le but de rechercher de meilleures performances et des résultats bien précis, et comme une tentative de hiérarchisation des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation [24]. Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [25]

qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c-à-d inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation.

On a l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{I-38})$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [26, 27].

Référence:

- [1] N. Lebga, Thèse de doctorat de Science, université de Ferhat Abbas-Sétif (2011).
- [2] C. Kittel , introduction à la physique de solide . 5^é éditionDunod.
- [3] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 489, (1926).
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457.
- [5] D.R. Hartree. *Proc.Camb. Phil. Soc* 24(1928) 89-110.
- [6] B. E. Mellander, *Phys. Rev. B* 26, 5886 (1982).
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930)126, 62 (1930)795.
- [8] S. Hull and D. A. Keen : *Phys. Rev. B* 59, 750 (1999).
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.10
- [10] Thomas, L.H.*proc.Camb.Phil.Soc.*23 (1927) 542.
- [11] Fermi, E.Z. *Phys.* 48, 73 (1928). 140.
- [12] K.Hamar.Etude«ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques.
- [13] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.* 1, 36, B 864 (1964).
- [14] W. Kohn et L.J Sham, *Phys. Rev.* 140, A1113 (1965).
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [16] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.*136 (1964)864.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864-871.
- [18] Kohn,W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
- [19] D. J. Singh, Plane waves, Pseudo-potentials and LAPW Method, Kluwer Academic Publisher, Boston, (1994).
- [20] M. Haroun, Rapport de stage de DEA, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France,(2002).

[21] V. Sahni, Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation.

[22] P A M Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 26(1930)376.

[23] S.Lardjane "Étude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes de S.C sous forme de couches minces: Zn $1-x$ Cox O" ; Université de Tlemcen; 2008.

[24]. S.H.Vosko.L.Wilk,andM.Nussair "spin dependentelectronliquidcorrelationenergies.

[25]. D. Langreth, J. Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5469.

[26] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev. B*.46 (1992) 6671.

[27] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev.Let.*77 (1996) 3865

CHAPITRE II
LA METHODE DE PSEUDO
-POTENTIEL

II.1. Introduction :

Historiquement, l'approche des pseudopotentiels a été initialement proposée par Fermi (1934) [1] puis Hellmann (1935) [2]. Cependant, malgré la simplification apportée aux calculs de la structure électronique par le pseudopotentiel, ils sont restés oubliés jusqu'à la fin des années 50. Ce n'est qu'en 1959, avec Phillips et Kleinman [3-4], que les pseudopotentiels ont été relancés à nouveau [5]. L'application primordiale dans la structure électronique, consiste à remplacer le potentiel fort de Coulomb, provenant des noyaux et des effets d'électrons du cœur étroitement liés, par un potentiel ionique effectif agissant sur un ensemble des pseudofonctions d'onde, plutôt que sur les vraies fonctions d'onde de valence, l'approche (PP) et basée au moyen de la transformée de Fourier d'un couplage d'onde plane (PW) et de pseudopotentiel [6].

II.2. Méthode de Pseudo-potentiel :

La méthode des pseudo-potentiels est introduite pour simplifier les calculs. Elle consiste à réduire le système {noyaux + tous les électrons (AE)} à celui d'un système d'électrons de valence dans le pseudo-potentielle composé du potentiel du noyau et des électrons de coeur. Cependant, le calcul sera réduit uniquement aux électrons de valence qui seront choisis. Cette approximation est bien justifiée du fait que les orbitales de coeur ont une énergie plus basse et localisées près du noyau, elles sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Par ailleurs, elles sont difficiles à représenter sur une base car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent loin du noyau, ainsi elles déterminent au premier ordre les propriétés physiques et chimiques. L'idée de base proposée par Fermi et alors la simplification des calculs de structures électroniques par élimination des états de coeur. L'effet des électrons de coeur sera remplacé par un pseudo-potentiel effectif. Ce qui revient à remplacer un potentiel externe électrons-noyaux par un potentiel plus faible traduisant l'écrantage par les électrons de coeur [7].

II.3. Construction d'un pseudo-potentiel :

Le pseudo-potentiel doit vérifier les propriétés suivantes :

- ✓ Il doit être additif, c'est à dire Le pseudo-potentiel total de plusieurs atomes est la somme des pseudo-potentiels des atomes individuels.

- ✓ Il doit être transférable c'est-à-dire pour les environnements chimiques différents on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel.
- ✓ Il induit des variations de potentiel plus faibles que dans le cas du potentiel de coeur réel.
- ✓ Il est nécessaire d'avoir différents pseudo-potentiels pour les états s, p, d, c.-à-d., le pseudopotentiel dépend du moment angulaire (pseudo-potentiel non-local).

De nombreuses méthodes pour générer des pseudo-potentiels ont donc été créées, chacune imposant ses propres conditions supplémentaires. Les méthodes de construction du pseudo-potentiel sont divisées en deux catégories : les méthodes de conservation de la norme et les méthodes de non conservation de la norme.

II.4. Le théorème de Bloch et les ondes planes :

En 1929, Felix Bloch [7] a discuté les conséquences de la symétrie cristalline des solides sur les calculs des fonctions d'ondes, et a fait énoncé le théorème suivant : la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel externe périodique, $V_{eff}(\vec{R} + \vec{r}) = V_{eff}(\vec{r})$ pour tout \vec{R} appartenant au réseau de Bravais, peut être écrit sous forme d'onde plane qui multiplie une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais :

$$\phi(\vec{R} + \vec{r}) = \phi(\vec{r}) \quad (\text{II -1})$$

$$\phi_i(\vec{r}) = f(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II -2})$$

II.5. Calcul des éléments de matrice du pseudo-potentiel :

Le pseudo-potentiel V_p est en général un opérateur non local et il n'est introduit dans les calculs que par l'intermédiaire de ses éléments de matrice. Donc pour le connaître, il est nécessaire d'avoir l'ensemble de ses éléments de matrice calculés sur une base complète de fonctions. La base complète de fonctions qui est le plus souvent utilisée est celle formée par l'ensemble complet des ondes planes :

$$|\vec{K}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{II -3})$$

Où le vecteur d'onde \vec{K} est un vecteur quelconque de l'espace réciproque, qui ne doit pas être

restreint à la seule première *Zone de Brillouin* si l'on veut que la base soit complète. Dans cette base, l'élément de matrice V_p entre deux ondes planes de vecteurs d'onde respectifs $\vec{K}, \vec{K} + \vec{q}$ sera noté $\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{K} \rangle$.

Par définition on a

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{K} \rangle = \langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle + \langle \vec{K} + \vec{q} | V_R | \vec{K} \rangle$$

(II -4)

On a :

$$V_R = \sum (E_k - E_c) | \varphi_K^c \rangle \langle \varphi_K^c | \quad \text{(II -5)}$$

Donc :

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{K} \rangle = \langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle + \sum (E_k - E_c) \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_K^c \rangle \langle \varphi_K^c | \vec{K} \rangle \quad \text{(II -6)}$$

Le potentiel d'origine V_c donné par $V_c(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} V_c(\vec{r} - \vec{R})$ est local et ses éléments de matrice

$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle$ ne dépendent en fait pas de \vec{K} , mais seulement de \vec{q} .

Soit :

$$V_c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int V_c(\vec{r}) e^{+i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{r} \quad \text{(II -7)}$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}} \quad \text{(II -8)}$$

Alors :

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V_c(\vec{r}) e^{+i\vec{k}\vec{r}} e^{-i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}} d^3\vec{r} \quad \text{(II -9)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V_c(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} (e^{-i\vec{k}\vec{r}} e^{+i\vec{q}\vec{r}}) d^3\vec{r} \\ V_c(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N_m} V_c(\vec{r} - \vec{R}) \\ \langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{R}} \frac{1}{N_m} \int V_c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{R})} e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{r} \end{array} \right. \quad \text{(II -10)}$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum \frac{1}{N_m} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int V_c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{II -11})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_c | \vec{K} \rangle = V_q \tilde{S}_q \quad (\text{II -12})$$

On a :

$$V_q = \frac{1}{\Omega} \int V_c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{R})} d^3\vec{r} ; \text{ est le facteur de forme des potentiels atomiques.}$$

$$\text{Et : } \tilde{S}_q = \frac{1}{N_m} \sum e^{-i\vec{q}\vec{R}} ; \text{ est le facteur de structure.}$$

Ainsi que le facteur de structure du système formé par l'ensemble des ions dans la configuration quelconque où chacun de ces derniers occupe une position \vec{R} qui ne coïncide pas nécessairement avec un site périodique $\vec{R}(0)$ du réseau de Bravais du cristal. Ce facteur de structure ne doit pas être confondu avec le facteur de structure \tilde{S}_q du motif cristallin.

Par ailleurs on a

$$\langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{II -13})$$

$$\langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3\vec{r} \langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} d^3\vec{r} \quad (\text{II -14})$$

$$\langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}(\vec{r} - \vec{R})} d^3\vec{r} \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \varphi_k^c(\vec{r}) e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{II -15})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{II -16})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{r}} e^{i(\vec{k} + \vec{q})\vec{R}} e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{R}} d^3\vec{r} \quad (\text{II -17})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} e^{-i(\vec{k} + \vec{q})\vec{R}} \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k} + \vec{q})(\vec{r} - \vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{II -18})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} e^{-i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int \varphi_k^c(\vec{r} - \vec{R}) e^{-i(\vec{k} + \vec{q})(\vec{r} - \vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{II -19})$$

(II-20)

$$\left\{ \begin{aligned} \langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} e^{i\vec{k}\vec{R}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r}-\vec{R}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \\ \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum \frac{1}{N_m} e^{-i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int \varphi_k^c(\vec{r}-\vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \\ \langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle &= \frac{1}{\Omega} \sum \frac{1}{N_m} e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r}-\vec{R}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} * \int \varphi_k^c(\vec{r}-\vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \\ \langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle &= \frac{1}{\Omega} \sum \frac{1}{N_m} e^{i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{k}\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r}-\vec{R}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \\ & * \int \varphi_k^c(\vec{r}-\vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \end{aligned} \right. \quad (\text{II -22})$$

$$\langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle = \tilde{S}_q f_{n,\vec{k}}^* f_{n,\vec{k}+\vec{q}} \quad (\text{II -23})$$

$$f_{n,\vec{k}}^* = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \varphi_k^{*c}(\vec{r}-\vec{R}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{II -24})$$

$$f_{n,\vec{k}+\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \varphi_k^c(\vec{r}-\vec{R}) e^{-i(\vec{k}+\vec{q})(\vec{r}-\vec{R})} d^3\vec{r} \quad (\text{II -25})$$

Puisque :

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{K} \rangle = V_q \tilde{S}_q + \sum (E_k - E_c) \langle \vec{K} + \vec{q} | \varphi_k^c \rangle \langle \varphi_k^c | \vec{K} \rangle \quad (\text{II -26})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{k} \rangle = \tilde{S}_q V_q + \sum (E_k - E_c) \tilde{S}_q f_{n,\vec{k}}^* f_{n,\vec{k}+\vec{q}} \quad (\text{II -27})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{k} \rangle = \tilde{S}_q \left(V_q + \sum (E_k - E_c) f_{n,\vec{k}}^* f_{n,\vec{k}+\vec{q}} \right) \quad (\text{II -28})$$

$$\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{k} \rangle = \tilde{S}_q \tilde{W}_q(\vec{K}) \quad (\text{II -29})$$

Tel que $\tilde{W}_q(\vec{K})$ appelée facteur de forme du pseudo potentiel. Et les difficultés rencontrées lors

du calcul du pseudo-potentiel sont celles contenues dans le calcul de son facteur de forme $\tilde{w}_q(\vec{K})$.

Le fait que $\langle \vec{K} + \vec{q} | V_p | \vec{K} \rangle$ dépend en général aussi bien du vecteur \vec{K} que de \vec{q} provient du fait qu'il n'a pas une expression locale $V_p(\vec{r})$.

II-6. Pseudopotentiels ab-initio :

Dans ce paragraphe nous exposons brièvement les pseudo-potentils ab-initio. Notre traitement suivra essentiellement celui des réfs [8, 9]. Il existe deux types fondamentaux de pseudopotentiels ab-initio, qui ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients, à savoir : Les pseudo-potentils à norme conservée introduits par Hamman et al [8] Le pseudo-potentiel ultra-doux introduit par Vanderbilt [9].

II-6-1. Pseudo-potentils à norme conservée :

Ces pseudo-potentils conduisent pour une configuration électronique de référence de l'atome isolé aux valeurs propres exactes et à des fonctions propres aussi régulières que possible et en accord avec les fonctions d'onde atomique au-delà d'un certain rayon de coupure choisi auparavant. Ces fonctions appelées pseudofonctions propres, doivent être identiques aux vraies fonctions d'ondes et elles peuvent de ce fait être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs k très inférieurs à celui requis dans le traitement des vraies fonctions d'ondes. Le potentiel du coeur ionique est dit dur tandis que le pseudopotentiel est plus *doux* et de préférence *transférable*. Le terme doux signifie que le développement des pseudofonctions d'onde de valence peut se faire en utilisant peu d'ondes planes, et la transférabilité est liée à la reproduction des valeurs et vecteurs propre atomiques d'autres configuration atomique donnée. Si le pseudo-potentiel est tel que la charge intégrée dans la région du coeur ionique correspondant à celle de la pseudofonction d'onde est égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde à l'intérieur d'une sphère de rayon r_c le potentiel est dit à norme conservée [10]. Notons que pour $r < r_c$, les pseudofonctions d'ondes diffèrent des fonctions d'ondes réelles, mais leurs normes sont prises comme identiques, comme suit :

Dans cette équation ; les fonctions d'ondes sont exprimées en fonction des états atomique d'référence et cela entraîne une symétrie sphérique. Il faut noter que la fonction d'onde et sa valeur propre varient en fonction du moment angulaire l . Ce type de pseudo-potentiels est dit »semi-local « car un $V_{ps}(r)$ différent est généré pour chaque valeurs de l .

II-6-2. Pseudo-potentiel ultra-doux(USPP) :

En pratique, la synthèse d'un pseudo-potentiel avec conservation de la norme présentant une faible énergie cinétique de coupure n'est pas toujours possible [11, 12], en particulier pour des éléments comme les atomes des premières lignes du tableau périodique et les éléments présentant des électrons d ou f. Les métaux de transition, les alcalins et les alcalino-terreux, pour lesquels le traitement nécessitent des états intermédiaires (semi-coeurs) conduisent à des pseudo-potentiels 'durs ' qui présentent une faible transférabilité. La solution à ce problème a été proposée par Vanderbilt [9] grâce aux pseudo-potentiels dits 'ultrasoft' ('ultrasoft'), pour lesquels la contrainte de conservation de norme est supprimée, puis généralisée par Blochi [13] par l'approche des ondes augmentées de projecteurs, PAW pour 'Projector Augmented Waves'. En 1990, Vanderbilt [9] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudo-fonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée.

De grandes valeurs de r_c peuvent alors être employées, et par conséquent, le rayon de coupure de l'onde plane nécessaire pour les calculs peut être considérablement réduit. L'utilisation des pseudo-potentiels ultrasoft permet de diminuer le nombre d'ondes planes nécessaires aux calculs et par conséquent de conserver un temps de calcul raisonnable.

Référence

- [1] E. Fermi, *Il Nuovo Comment* 11, 157 (1934).
- [2] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 61.
- [3] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* 116 (1959) 287.
- [4] E. Antoncák, *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959) 314.
- [5] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [6] M.D.Segall, P.J.D.Lindan, M.J.Probert, C.J..Pickard; P.J.Hasnip, S.J.Clark, M.C.payne, *J.Phys.:Condens.Matter.* 14(2002)2717.
- [7] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, *J. Phys. : condens-Matter.* 10 (1995) 7995.
- [8] Hamann, D.R; Schuler, M., *phys. Rev. Lett.* 43, (1979) 1494.
- [9] Venderbilt, D., *Phys. Rev.* B41, (1990) 7892.
- [10] W. Pickett, *Computer Phys. Reports* 9, 115 (1989).
- [11] M. L. Cohen and T. Bergstresser *Phys. Rev.* 141, 789 (1966).
- [12] J. C. Phillips and K.C. Pandey, *Phys. Rev. Lett.* 30, 787 (1973).
- [13] P. K. Lam and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* B25, 6139 (1982).

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

III.1. Introduction :

Les carbures de métaux de transitions sont des composés qui existent à l'état pur. Ils sont généralement obtenus par frittage à chaud de poudre. Ils cristallisent le plus souvent, mais pas toujours, dans la structure cubique à face centrée de type NaCl. Les atomes métallique M occupent les noeuds du réseau de BRAVAIS, tandis que les atomes de métalloïde se place dans les sites octaédriques.

L'objectif principal de ce travail est de faire une étude, de premier principe, des propriétés structurales, électroniques et élastiques de métaux carbures ($\text{XC:X} = \text{Y et Sc}$) dans la structure cristalline de type NaCl.

Dans notre calcul, on a utilisé la théorie *DFT*, traitée par la méthode de pseudo-potentiel et les ondes planes (**PP-PW**) décrites toutes les deux dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre, on expose les résultats des différents calculs avec l'interprétation.

III.2. Détails techniques :

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio basée sur la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes, sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) [1] implémentée dans le code Abinit [2] qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux [3]. Dans notre calcul, nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (**GGA**) paramétrisée par Perdew, Burke et Enzerhof.

Avant se lancer des calculs ab-initio, nous devons faire une étude de convergence de certains paramètres tels que : l'énergie de coupure E_{cut} « Cutoff » et le nombre de points dans la première zone de Brillouin (**nkpt**). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps considérable de calcul. Après calculé les propriétés structurales, électroniques et élastiques.

les propriétés élastiques et les fréquences des phonons sont obtenues en utilisant la **DFPT** (Density-functional perturbation theory) qui permet le calcul de la matrice dynamique de q vecteurs arbitraires. Nous avons assuré la convergence des fréquences des phonons à 2 cm^{-1} .

III.3. Propriétés structurales :

Le première étape de ce travail consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul, à savoir le nombre de points k et la valeur de l'énergie de coupure E_C .

Le but de ces propriétés structurales est connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, élastiques...). Pour déterminer les propriétés structurales d'abord connaissance le paramètre de maille a , le module de compression β (Bulk module) et sa dérivée β' .

III.3.1. Teste de convergence :

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales, les tests de convergence sur le l'énergie de coupure (cutoff energy) et nombre de points k doivent être effectués pour nous aider à minimiser le temps de calcul. Les figures (III.1) et (III.2) ci-dessous représentent la variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure et nombre de points k pour les composés **YC** et **ScC**.

On constate que pour des faibles valeurs de l'énergie de coupure, l'énergie du système varie fortement. En revanche, au-delà de $E_{cut}=60$ Hartree de composé **ScC** et $E_{cut} =70$ Hartree de composé **YC**, l'énergie totale devient quasi constante. Cela veut dire que le calcul a convergé, et que la valeur $E_{cut} =60$ et $E_{cut} =70$ Hartree représente la valeur optimisée de le l'énergie de coupure des composés **ScC** et **YC** respectivement.

Le nombre de points k et la valeur de l'énergie de coupure E_C sont déduits par des tests de convergence sur l'énergie totale. L'intégration de la zone de Brillouin est remplacée par une sommation discrète sur un ensemble de points- k spéciaux en utilisant la technique de Monkhorst et Pack [4].

Pour déterminer le nombre des points, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction de nombre des points pour les composés **YC** et **ScC**. Il est clair sur les figures ci-dessous que l'on aboutit à une convergence sur le nombre de points et 28 (6x6x6) pour les composés **ScC** et **YC**.

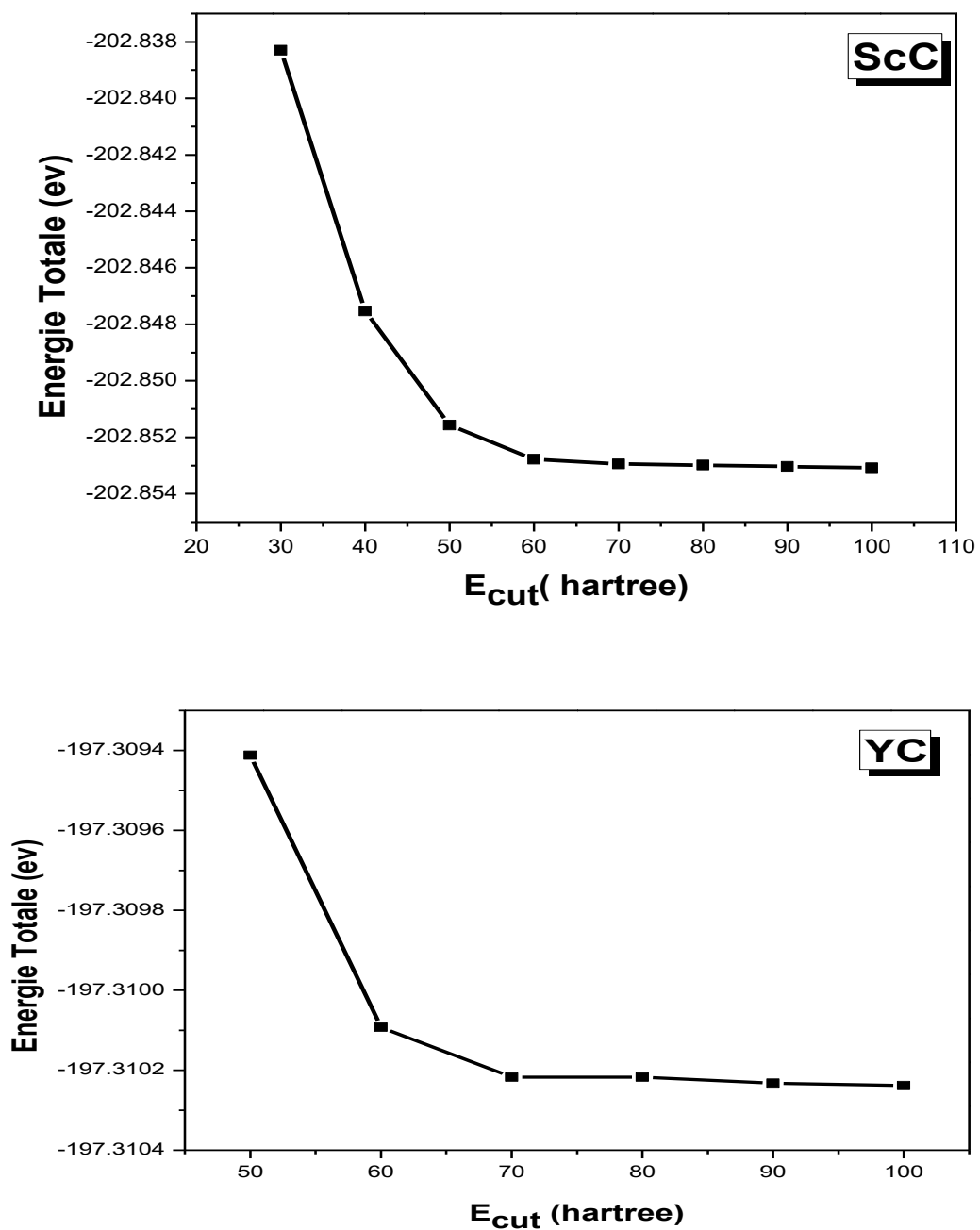


Figure III.1 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure (cutoff energy) pour les composés ScC et YC.

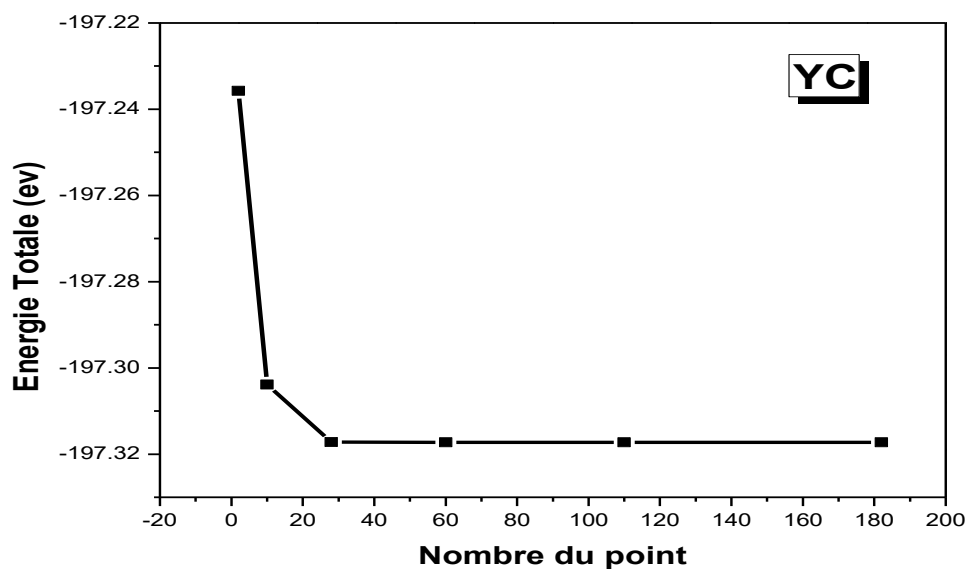
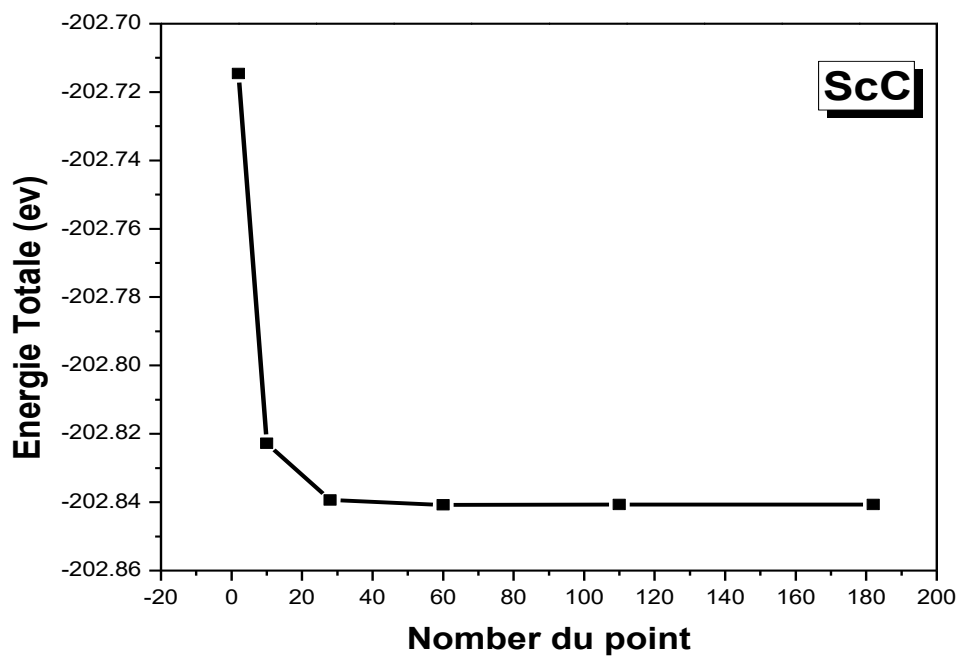


Figure III.2 : Teste de convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de point pour les composés ScC et YC.

III.3.2 Propriétés structurales :

Le première étape de notre travail, qui constitue l'étape fondamentale pour la suite des calculs, est l'optimisation structurale c'est-à-dire la détermination des paramètres d'équilibre de composé binaire ; à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compression (β) et de sa dérivée (β'). Pour cela, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (self consistent) de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental.

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{\beta_0 V}{\beta'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{\beta'_0}}{\beta'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{\beta_0 V_0}{\beta'_0 - 1} \quad (\text{III} - 1)$$

ù

E_0 et V_0 : sont l'énergie totale et le volume à l'équilibre.

β , β' : sont le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression (P) d'équilibre

La constante du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$, et le module de compression β mesure la résistance à une modification du volume dans les solides est déterminée par :

$$E(V) = -V \frac{dp}{dv} \quad (\text{III} - 2)$$

La dérivée du module de compression β est donnée par relation qui suit :

$$\beta' = \frac{\partial^2 \beta}{\partial p} \quad (\text{III} - 3)$$

Nous avons ainsi déterminé le paramètre de maille à l'équilibre a_0 , le module de compression β à pression nulle et la dérivée du module de compression par rapport à la pression correspondants à l'état fondamental en utilisant l'approximation **GGA**.

Nous avons représenté $E_{\text{tot}}(V)$ sur les figures (III.3 .III.4) et les résultats numériques obtenus

sont donnés dans le tableau (III.1). Dans ce même tableau, une comparaison sera faite entre nos propres résultats et ceux de l'expérience et les calculs théoriques précédents pour que nous puissions évaluer la qualité des résultats obtenus.

Dans les Figures (III.3, III.4), nous avons présenté les courbes d'énergie totale en fonction de volume. Pour les deux composés **ScC** et **YC** cristallisant dans la phase Rocksalt (**NaCl**).

Le tableau (III.1) résume les valeurs du paramètre de maille **a**, de son module de compression **β** et sa première dérivé **β'** , calculée pour les composés **YC** et **ScC**.

solids		a_0 (Å)	B(GPa)	B'
ScC	Nos cal	4.746	137.63	3.88
	Exp	4.72 ^a , 4.637 ^b	-	-
	Théo	4.704 ^f , 4.684 ^d	154.81 ^c , 148 ^d	4.18 ^c ,3.01 ^e
YC	Nos cal	5.084	115.53	4.02
	Exp	5.11 ^a	-	-
	Théo	5.086 ^c , 5.08 ^g	128 ^g , 124.18 ^c	4.14 ^c

^aRef. [6], ^bRef. [7], ^cRef. [8], ^dRef. [9], ^eRef. [10], ^fRef. [11], ^gRef. [12],

Tableau III.1 : Paramètres structuraux calculés de ScC et YC dans la structure NaCl (RS).

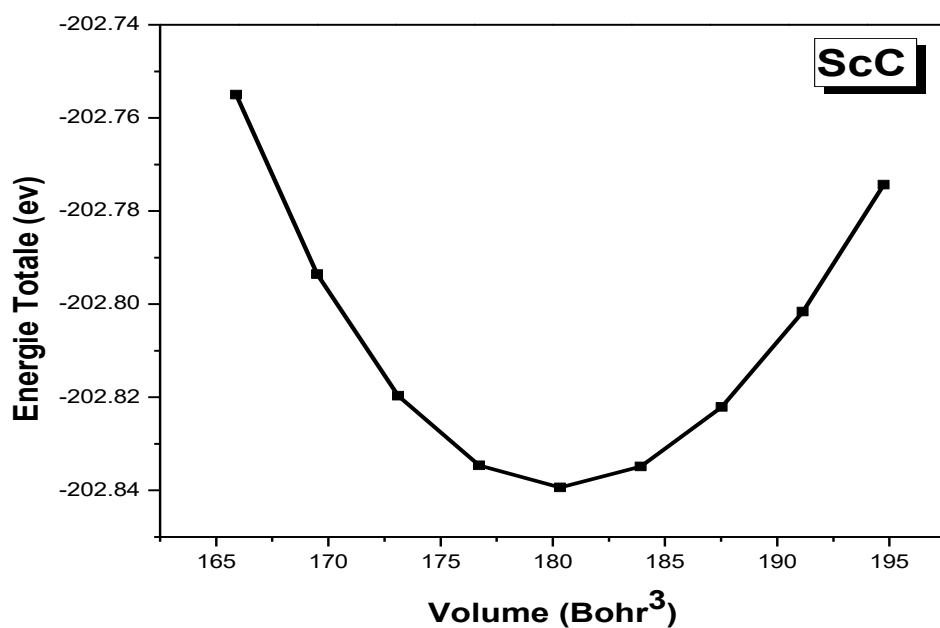


Figure III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du ScC.

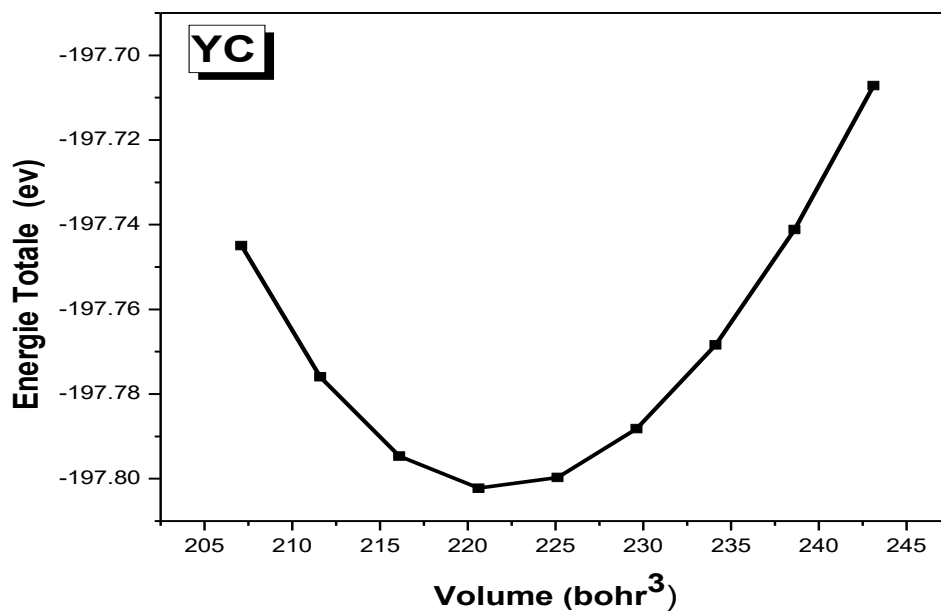


Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du YC.

Nous résumons nos résultats calculés par l'approximation **GGA** dans le tableau (III.1). D'après ce tableau nous remarquons que :

Le paramètre de maille **a** obtenues par l'approximation **GGA** pour le composé ScC [4.746Å] est en bon accord avec la valeur expérimentale [6], et est très proche à ceux atteints dans les références [9, 11], et pour le composé YC le paramètre de maille **a** calculer est plus proche à la valeur expérimentale [5.11 Å] et presque égal les résultats théoriques que ceux rapportés dans les références [8, 12] avec une erreur relative de 0.03 et 0.07 % .

Pour le module de compressibilité **B** et sa dérivée **B'**, nos résultats sont de même ordre de grandeur que le résultat théorique [8]. Jusqu'ici, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour β_0 et β'_0 de ScC et YC dans la structure NaCl.

D'une façon générale, le paramètre de réseau évolue en augmentant le nombre atomique, par contre le facteur de compressibilité diminue et sa dérivée augmente, donc la dureté du matériau diminue aussi.

III.4. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments qui constituent ce matériau. De ce fait, il est indispensable d'étudier les structures de bandes ainsi que les densités d'états électroniques pour une meilleure interprétation des propriétés physiques qui en découlent et le type métaux physiques (métal, semi-conducteur. Isolant).

III.4.1. Structure de bandes d'énergie:

La figure (III.5). Représente les structures des bandes électroniques calculées le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la structure rocksalt pour les composés YC et ScC. Tous les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du réseau d'équilibre optimisés dans nos précédents calculs et l'approche du gradient généralisé **GGA**.

Les calculs des structures de bandes des composés YC et ScC, ont été réalisés suivant la direction de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, et le niveau de surface de Fermi est à zéro. On note la bonne compatibilité dans la structure des bandes d'énergie pour les deux composés YC et ScC, ainsi que l'interférence des bandes de valence avec les bandes de conduction où elles dépassent le plan de la surface de Fermi avec trois bandes électroniques et qui indique que

ces matériaux ont un caractère métallique, c.-à-d ce sont des conducteurs.

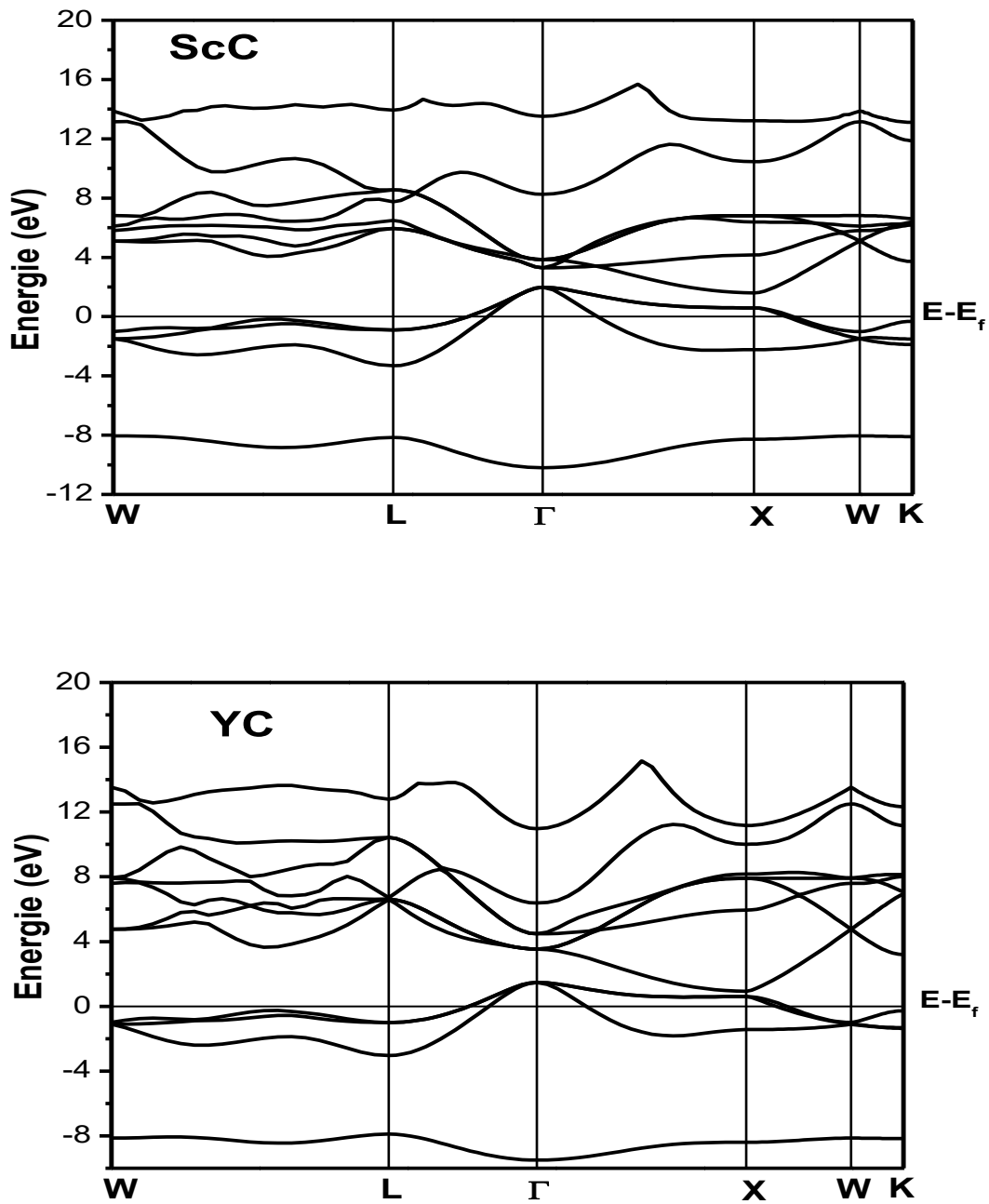


Figure III.5 : Structures de bandes électroniques des composés ScC et YC .

III.4.2. Densités d'états électroniques (DOS)

Pour mieux analyser la structure électronique des composés **ScC** et **YC**, nous avons calculé les densités d'états (**DOS**, Density Of States) qui représentent le nombre d'états électroniques par unité d'énergie. Ces courbes donnent des informations sur la contribution de chaque atome (densité d'états totale **TDOS**) et de chaque orbitale (densités d'états partielles **PDOS**). Nous avons donc calculé les densités d'états totales et partielles pour **ScC** et **YC** dans la phase étudiée en utilisant l'approximation **GGA** pour la méthode (**PP-PW**). Les résultats sont illustrées sur la figure (III.6) et les densités d'états partielles sont déduites à partir de la densité d'états totale projetée sur les orbitales atomiques de chaque composé (les états s, p, d). Notons que le niveau d'énergie de Fermi est pris comme origine des énergies situé à 0 (eV).

Dans les deux composés, les densités d'états renferment trois zones :

- 1) Les états du cœur dérivées principalement de l'orbitale s du carbure avec une très petite quantité d'états d du Sc (ou Y) pour les composés **ScC** et **YC** respectivement.
- 2) La région suivante en dessous de niveau de Fermi sont formées essentiellement par l'hybridation d'orbitale p du carbure et les états d du Sc (ou Y) ;
- 3) Les états au-dessus du niveau de Fermi sont dominés par les états d du scandium ou d'yttrium avec une contribution claire des états p de carbure.

Le caractère métallique est conféré par l'absence d'un gap énergétique au niveau de Fermi, ce qui peut être attribuées aux bandes partiellement remplies par les Sc et Y. La nature ionique de la liaison **Sc-C** et **Y-C** sont déterminées par un important transfert de densité de charge des atomes des Sc et Y vers les atomes C qui sont plus électronégatifs. Enfin, la présence d'une liaison covalente est indiquée par l'hybridation des états p du carbone et des états d du Sc ou Y.

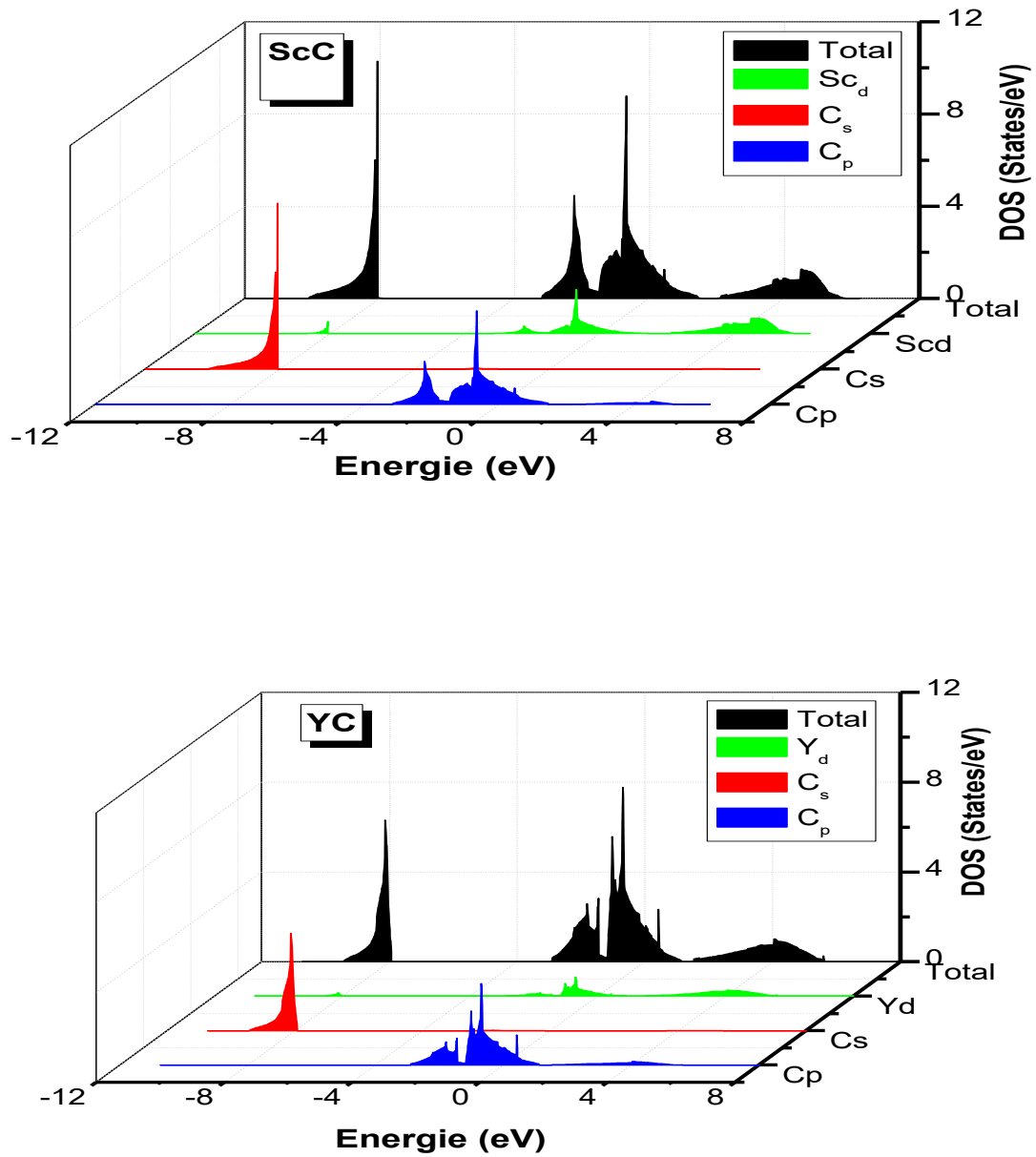


Figure III.6: Les densités des états totales et partielles obtenues par la GGA pour les deux composés ScC et YC dans la phase Rocksalt (NaCl).

III.5. Les propriétés des phonons :

Les phonons ne sont présents que dans des matériaux cristallins où une périodicité dans la structure existe. La vibration atomique peut être exprimée comme énergie où la nature onduleuse de l'énergie. À 0 K, les atomes ont l'énergie minimale. Quand la chaleur est fournie au matériau, les atomes gagnent de l'énergie thermique et vibrent à une amplitude et une fréquence particulière. Cette vibration produit une onde élastique appelée un phonon. L'énergie du phonon peut être exprimée en fonction de longueur d'onde où la fréquence, à peu près de la même façon que celle d'un photon, en utilisant la relation de Planck ($E = h\omega = \hbar\omega$) [12]. Ainsi, l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière dans un grand nombre de propriétés physiques des solides dont :

- La capacité calorifique, ou capacité à stocker la chaleur.
- La conductivité thermique, ou capacité à conduire la chaleur.
- La conductivité électrique, ou capacité à conduire le courant électrique.

III.5.1. Les courbes de dispersion et des densités des états (DOS) :

Les phonons sont des excitations élémentaires importantes pour la caractérisation d'échantillon standard au moyen de la spectroscopie de Raman ou la réflectivité infrarouge. Ainsi, une caractérisation des dispersions de phonon et des densités des états (DOS) pour l'étude des matériaux est souhaitable. En utilisant la DFPT, nous calculons les constantes de force interatomique de ScC et YC dans la phase Rocksalt (NaCl). Ces constantes de force rapportent les courbes de dispersion de phonons prévues, représentées sur la figure (III.7), le long de plusieurs directions de symétrie de la première zone de Brillouin à pression nulle. Les DOS, densité d'états, correspondant à chacun des composés sont également présentés dans ces figures.

Nous remarquons d'après la figure (III.7) que pour la phase Rocksalt (NaCl), les deux courbes de ScX (X=Sc, Y) sont pratiquement stables (car les fréquences sont toutes positives). Nous observons également que les branches acoustiques des phonons sont bien séparées des branches optiques par un grand gap pour le composé YC. L'espace entre les branches, vue dans les courbes de densité des états des phonons, DOS, est plus grand pour le composé YC et disparaît complètement pour le ScC et cela est dû parce que la masse d'atome de Sc et celle de C sont presque identiques.

Les courbes **DOS** de **ScC** et **YC** peuvent être divisés en deux régions distinctes : la région à basse fréquence et la région à haute fréquence. La première appartient aux modes des phonons acoustiques tandis que la seconde résulte de modes de phonons optiques. Dans la région de basse fréquence, la principale contribution à **DOS** vient du sous-réseau **Sc** et **Y** pour **ScC** et **YC**, alors que dans la région de haute fréquence, il vient du mouvement des atomes de **C** pour **ScC** et **YC** ($m_{Sc} > m_C$, $m_Y > m_C$).

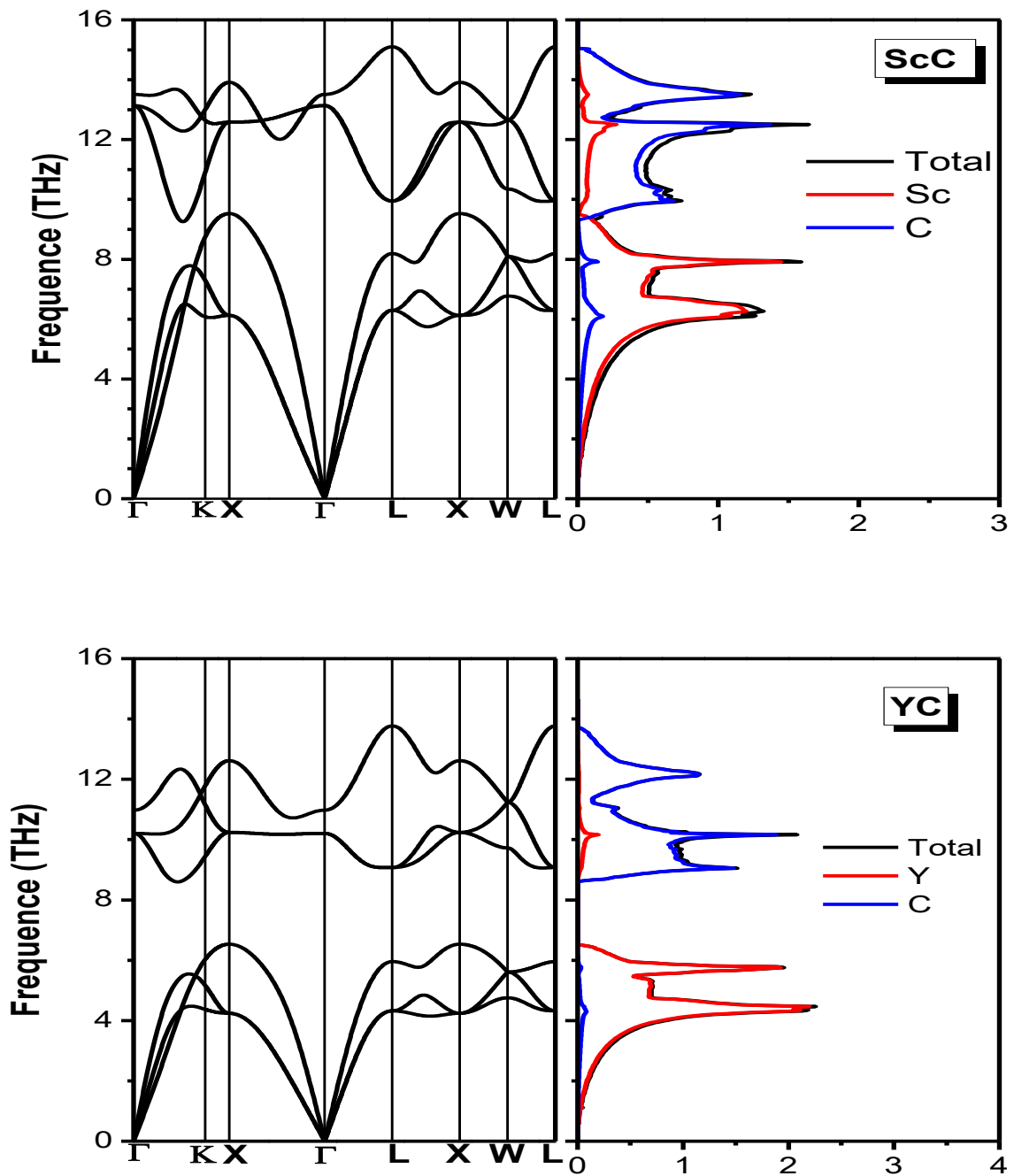


Figure III.7 : Courbe de dispersion des phonons et des densités des états dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, pour la structure Rocksalt (NaCl).

III.6. Propriétés élastiques :

III.6.1. Introduction :

La théorie de l'élasticité traite le comportement des matériaux qui ont la propriété de reprendre leur dimensions et leur formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées. Dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique des paramètres du solide. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant les paramètres qui le décrivent. Ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de HOOK. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques.

Les constantes élastiques permettent aussi de définir la stabilité mécanique du solide face aux déformations. En effet, pour que le point d'équilibre soit un point d'équilibre stable, il faut que la forme quadratique de l'énergie soit définie positive, ce qui impose des conditions aux constantes élastiques [13].

Il existe plusieurs méthodes de premier principe pour obtenir les constantes élastiques, la plus largement utilisée est celle de Nielsen et Martin [14] qui est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions et de calculer la déformation résultante à l'aide de la mécanique quantique. Les relations entre la contrainte et la déformation sont résolues par la décomposition en valeurs singulière pour obtenir les constantes élastiques.

Récemment, Hamman et al. [15] ont développé une méthode de tenseur réduite pour la réponse linéaire des perturbations de contrainte, qui pourraient être calculées à l'aide de la théorie des perturbations de la densité fonctionnelle (DFPT).

Les deux méthodes précédentes ont montrés leurs succès pour le calcul des constantes élastiques et peuvent être utilisées pour prédire les propriétés élastiques qui ne sont pas encore établies expérimentalement. Les constantes élastiques calculées dans le présent travail sont obtenues par la méthode de Hamman implémentée dans le code Abinit.

III.6.2. Constantes élastiques :

Il existe différentes méthodes de premier principe pour obtenir les constants élastiques, à partir de savoir les structures cristallines des matériaux. La plus largement utilisée est celle de Nielsen et Martin [16] qui est basée sur la déformation du cristal dans différentes directions et de calculer la déformation résultante à l'aide de la mécanique quantique. Les relations entre la contrainte et la déformation sont résolues par la décomposition en valeurs singulière pour obtenir les constants élastiques.

Récemment, Hamman et al. [17] ont développé une méthode de tenseur réduite pour la réponse linéaire des perturbations de contrainte, qui pourraient être calculée à l'aide de la théorie perturbative de la densité fonctionnelle (DFPT).

Les deux méthodes précédentes ont montré leurs succès pour le calcul des constantes élastiques et peuvent être utilisées pour prédire les propriétés élastiques qui ne sont pas encore établies expérimentalement. Les constants élastiques calculées dans le présent travail sont obtenus par la méthode de Hamman implémentée dans le code ABINIT.

D'après la notation de Young et en raison de la symétrie, le tenseur de constantes élastiques de nos composés, a différents indépendants composantes. La structure cubique est caractérisée par trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}). (C_{11} offre une résistance à la compression unidirectionnelle, C_{12} est le module de dilatation lors de la compression, et C_{44} reflète la résistance à la déformation de cisaillement).

Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} à pression nulle sont regroupées dans le tableau (III.2) Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'ils sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement. Il peut être remarqué que C_{11} décroît en valeurs lorsque l'on passe de YC à ScC. Les constantes élastiques sont inversement proportionnelles au paramètre de maille et ainsi les distances entre les atomes.

Les constantes élastiques numériquement calculées sont avec un accord raisonnable avec les valeurs théoriques rapportées dans la référence [18, 19]. Les déviations qui existent peuvent être dues aux différentes approximations utilisées. Lorsqu'on compare les valeurs des constantes élastiques obtenues pour le ScC et YC, nous pouvons constater que toutes les constantes élastiques (en particulier C_{44}) pour le ScC sont caractérisées par une grande valeur par rapport les résultats du YC, ce qui indique que le ScC est un matériau plus dur que le composé YC.

Solids		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
ScC	Pre.	266.212	76.203	42.547
	Expt.	-	-	-
	O. theo	310.41 ^a , 312.650 ^b	77.01 ^a , 77.258 ^b	62.31 ^a , 63.502 ^b
YC	Pre.	221.155	64.284	46.834
	Expt.	-	-	-
	O. theo	238.05 ^a , 293.928 ^b	67.25 ^a , 69.365 ^b	56.09 ^a , 52.161 ^b

^aRef. [18], ^bRef. [19]

Tableau III.2: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de ScC, YC à pression nulle pour la structure NaCl.

III.7. Propriétés mécaniques :

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par Born et Huang [20, 21], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en une série de puissance (power series) des contraintes, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques, tout en considérant l'énergie positive. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si ses déterminants d'ordre successifs qui la composent sont tous positifs. La condition de stabilité dynamique ou mécanique d'un réseau implique que la variation d'énergie sous toute petite déformation est positive. Cette condition peut être formulée en termes des constantes élastiques C_{ij} [21].

Pour le système cubique, ces critères sont donnés par les relations suivantes :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{11} > 0$$

Et le module de compression β_0 doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < \beta < C_{11}$$

Ces critères sont satisfaits à la pression nulle étudiée, donc les deux composés sont mécaniquement stables. L'anisotropie présente la dépendance des propriétés d'un matériau avec la direction de la mesure. Elle est définie par le facteur d'anisotropie A ou encore le rapport de Zener Z qui est le rapport des deux constantes de cisaillement C_{44} et C_s , C_s est la constante de cisaillement dans le cas isotrope, Pour les systèmes cubiques, Le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante [22] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III} - 9)$$

Pour un cristal isotropie, on a $A=1$ et l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie. Si $A < 1$ le cristal est plus rigide le long de la direction $\langle 100 \rangle$ du cube, alors que si $A > 1$, il est plus rigide le long des axes $\langle 111 \rangle$ [23]. Le facteur d'anisotropie des composés étudiés est reporté dans le Tableau III.3. Il a été trouvé qu' $A \neq 1$ pour les deux composés, indiquant ainsi qu'ils sont élastiquement anisotropes. La déviation de 1 diminue quand on passe de ScC à YC. De ce fait, on peut déduire l'augmentation du degré de l'anisotropie élastique lorsque le nombre atomique de YC et ScC diminue. Pour ces DEUX matériaux $A < 1$, ce qui indique qu'ils sont plus rigides suivant les directions diagonales $\langle 100 \rangle$. La connaissance des constantes élastiques nous permet de calculer la compressibilité B, Les modules d'Young et de cisaillement E et G, ainsi que le coefficient de Poisson qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau, peuvent être calculés à partir des formules ci-dessous :

$$\beta = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{III} - 10)$$

$$G \frac{1}{2} \left[\frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right] \quad (\text{III} - 11)$$

$$E = \frac{9\beta G}{3\beta + G} \quad (\text{III} - 12)$$

$$\vartheta = \frac{3\beta - 2G}{2(3\beta + G)} \quad (\text{III} - 13)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III. 3) :

		ρ * $10^3 \left(\frac{Kg}{m^3} \right)$	E (GPa)	G (GPa)	A	Θ	B/G	v_s	v_p	v_m	$\theta_D(K)$
ScC	pre.	3.54	155	59	0.45	0.31	2.33	7960	4237	4733.9	594.3
	Expt.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	O.theo	3.68	205.4	80.33	0.53	0.28	1.92	8510	4776	5311.3	665.0
YC	Pre.	5.10	148.9	57.65	0.60	0.28	2.00	6197	3415	3805.7	446.0
	Expt.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	O.theo	5.09	169	66.41	0.65	0.27	1.86	6491	3649	4057.3	467.6

O.theo ; Ref. [18]

Tableau III.3 : Module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson A , rapport β/G , vitesses d'ondes V_s , V_p et V_m (m/s) et la température de Debye $\theta_D(K)$ pour les composés de **ScC** et **YC** dans la phase rocksalt.

Le module de Young (E), qui est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, décroît en valeurs de ScC à YC à indiquant ainsi la diminution de la rigidité de ces systèmes dans le même sens. Pugh propose

le rapport β/G comme un critère de comportement à l'usinage [24]. Un rapport élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une faible valeur indique la fragilité du composé. La valeur critique qui sépare la ductilité de la fragilité est environ 1.75. Les valeurs calculées des composés ScC et YC présentent un rapport supérieur à 1.75, ceci explique leur ductilité.

La température de Debye Θ_D est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. Une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associée élevée. Elle intervient dans le modèle de Debye et peut être calculée à partir des constantes d'élasticité en utilisant la vitesse d'onde élastique moyenne V_m , par l'équation suivante [25] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n}{4\pi v} \right)^{\frac{1}{3}} V_m$$

Où h , K_B , n et V sont la constante de Planck, la constante de Boltzmann, le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, le volume de la maille élémentaire respectivement et V_m la vitesse d'onde moyenne.

La vitesse moyenne V_m est donnée par

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_p^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}}$$

Où V_S et V_P sont la vitesse de l'onde de cisaillement et la vitesse de l'onde de compression des matériaux polycristallins respectivement et sont donnés par l'équation de Navier comme suit :

$$V_S = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad V_P = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Avec ρ est la masse volumique du matériau.

Les résultats de nos calculs pour la vitesse de l'onde de cisaillement V_S , la vitesse de l'onde de compression V_P , vitesse moyenne V_m , et la température de Debye Θ_D sont récapitulés dans le tableau III.3. Notre température de Debye est relativement élevée pour ces matériaux, suggérant une conductivité thermique et une température de fusion relativement élevées.

Référence :

- [1] N. E. Christensen, I. Gorezyca, Phys. Rev. B 50 (1994) 4397.
- [2] ABINIT : first principle approach to material and nanosystem properties, compuler physics communications, 180 (2009) 2582.
- [3] Benyettou Samia. Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs. Thèse Doctorat d'université Mohamed Khider de Biskra. Physique des matériaux, 04/12/2016, 107p.
- [4] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin zone integrations, Phys. Rev B 13(1976) 5188.
- [5] F. D. Monaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, 5390 (1944).
- [6] P.V. Villars, L.D. Calvert, Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, American Society for Metals, Metal Park, OH, 1985.
- [7] L.E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic, New York, 1971.
- [8] Pooja Soni, Gitanjali Pagare, Sankar P Sanyal, Journal of Physics and Chemistry of Solids 72 (2011) 810–816.
- [9] A. Vojvodic, C. Ruberto, J. Phys. Condens. Matter 22 (2010) 375501 (1–10).
- [10] Gladys Patricia Abdel Rahim , Jairo Arbey Rodríguez, Solid State Phenomena Vol. 194 (2013) pp 276-279.
- [11] Y. Zhang, J. Li, L. Zhou, S. Xiang, Solid State Commun. 121 (2002) 411.
- [12] E.I. Isaev, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, R. Ahuja, Y.K. Vekilov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, B. Johansson, J. Appl. Phys. 101 (2007). 123519(1–18).
- [13] N. Bouarissa, S. Saib, J. Appl. Phys. 108 (2010) 113710; N. Bouarissa, S. Saib, Erratum J. Appl. Phys. 111 (2012) 069901.
- [14] O. H. Nielsen, and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 697.
- [15] D. R. Hamman , X. Wu, K. M. Rabe and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 71 (2005) 035117.
- [16] Y. Cai et al. / Solid State Communications 141, (2007) 262.
- [17] H. J. Mckimim, D. G. Thomas, J. Appl. phys. 33(1962) 56.

[18] B.H. Lee, J. Appl. Phys 41 (1970) 2988.

[19] Jameson Maibam, B. Indrajit Sharma, Physica B 406 (2011) 4041–4045.

[20] M. Born, Proc. Cambridge Philos. Soc 36 (1940) 160.

[21] M. Born et K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).

[22] Zener C. Elasticity and anelasticity of metals. Chicago:University of Chicago Press (1948).

[23] Newnham Robert E. Properties of materials; anisotropy, symmetry, structure. New York: Oxford University Press (2005).

[24] S.F. Pugh, Philos Mag 45 (1954) 823.

[25] O.L .Anderson. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 24 (1963)909–917.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques, mécaniques du composé ScC et YC dans la Structure rocksalt (NaCl) à l'équilibre. Dans toute l'étude, une méthodologie de simulation a été mise en place. Par ailleurs les principales approximations nécessaires pour mener des calculs de précédentes propriétés ont été mises en évidence. Nous avons utilisé un calcul ab initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode des pseudo potentiels (PP). Les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière self-consistante, en utilisant une base d'ondes planes (PW) implémentée dans le code ABINIT. Dans le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Dans la première partie, nous avons porté notre attention sur l'étude des propriétés structurales en déterminant le paramètre de maille et le module de compressibilité et sa dérivée. Les résultats obtenus pour nos composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement et expérimentalement.

Dans la deuxième partie on analyse la structure des bandes où nous avons trouvé un chevauchement entre les bandes de valences et de conduction indiquant que les composés ScC et YC sont métalliques. Nous avons calculé et analysé les densités d'état partielles (PDOS) et totale (TDOS). Ensuite, nous avons étudié les spectres des phonons et des densités des états ont été calculés en utilisant la DFPT et on a trouvé que les deux courbes de ScC et YC sont pratiquement stables car les fréquences sont toutes positives. En plus, nous avons également calculé les constants élastiques C_{ij} et les modules d'élasticité, le module de Young et le module de cisaillement G à l'état d'équilibre. Pour mieux comprendre la stabilité de phase, nous avons calculé les critères de stabilité généralisés pour ces composés. Nous avons trouvé que le ScC et YC sont mécaniquement stable dans la phase rocksalt. Nous avons aussi calculé le facteur d'anisotropie élastique dans la phase rocksalt. Nos résultats montrent que le facteur d'anisotropie est supérieur à 1, donc les composés ScC et YC pour la phase rocksalt sont anisotrope. Les valeurs des rapports de B/G et basant sur la proposition de Pugh on a montré que le ScC et YC doit être classé comme des matériaux ductiles.

Enfin, A partir de nos calculs pour la vitesse de l'onde de cisaillement V_s , la vitesse de l'onde de pression V_p , la vitesse moyenne V_m nous déduisons la température de Debye Θ_D . Notre

température de Debye est relativement élevée pour ces matériaux, suggérant une conductivité thermique et une température de fusion relativement élevées.

Notre contribution à l'étude de ces composés n'est que le début d'une étude de toutes les caractéristiques de ces matériaux. Nos perspectives seraient l'étude des propriétés thermodynamiques et optiques et étudier d'autres matériaux de la même famille des carbures de métaux de transitions qui apparaissent très intéressants à investiguer.

Abstract:

In this work, we have studied the structural, electronic, elastic properties of the transition metal carbides (ScC and YC) in rocksalt phase. We performed ab-initio study based on the pseudo potential and plane wave (PP-PW) method under the formalism of the functional theory of density (DFT), using the approximation of the generalized gradient approximation (GGA) for the term of the potential for exchange and correlation (XC).

The structural (lattice constant, bulk modulus), electronic (Band structures, DOS), elastic (elastic constant, Young's modulus, isotropic shear modulus, and Poisson's ratio, sound velocities), were calculated. Our results are in good agreement with previous experimental and theoretical available results and give reliable predictions where the data are lacking. The band structures and the densities of states "DOS" obtained show that ScC and YC have a metallic character, i.e. they are conductors in rocksalt phase.

Keywords: DFT, DFPT, ScC, YC, Elastic Constant, , Phonon.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques des carbures de métaux de transition (ScC et YC) dans la phase rocksalt. Nous avons utilisé un calcul ab-initio basée sur la méthode des pseudos potentiels et des ondes planes (PP-PW), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC). Ainsi, nous avons utilisé la Théorie de Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) pour le calcul des constantes élastiques.

Les propriétés structurales (Le paramètre de maille, le module de rigidité et sa dérivée), électronique (structures de bandes, DOS), élastiques (constantes élastiques, module de cisaillement, le coefficient de Poisson, et le module de Young, la vitesse d'onde moyenne), ont été calculées. Nos résultats sont, d'une part, en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles, et d'autre part constituent une fiable prédiction. les structures de bandes et les densités d'états « DOS » obtenus montrent que ScC et YC ont un caractère métallique, c.-à-d ce sont des conducteurs dans la phase rocksalt.

Mots clés : DFT, DFPT, ScC et YC, constantes élastiques, phonon.

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية و الالكترونية و خواص المرونة للمركبين ScC و YC في بنية NaCl . أجرينا الدراسة باستخدام حساب المبدأ الأول ab-initio ، وتستند هذه الدراسة على الكمون الكاذب والموجات المستوية (PP-PW) ، والتي تركز على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في تقريب التدرج المعمم (GGA) لأجل حساب كمون التبادل – الارتباط (XC) ، أيضا استعملنا نظرية تابع الكثافة المثار (DFPT) لحساب ثوابت المرونة . لقد قمنا بدراسة الخصائص البلورية (ثابت الشبكة و ثابت المرونة و مشتقه) ، الخصائص الالكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالات) و خصائص المرونة (معاملات المرونة و معامل يونغ و معامل بواسون و معامل الاجهاد). النتائج التي توصلنا إليها على توافق جيد مع النتائج التجريبية والنظرية. ان بنية عصابات الطاقة و كثافة الحالات المتحصل عليها بينت بأن ScC و YC في بنية NaCl لها طابع معدني ، أي أنها موصلات.

الكلمات المفتاحية : DFT, DFPT, ScC ,YC , معاملات المرونة , فوتون