



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليدي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUCAT



MEMOIRE

Présentée à:

Faculté des sciences - Département des sciences de la Matière

Pour l'obtention du diplôme de:

Master en physique

Spécialité physique des matériaux

Par:

ABDI Hanane

Sur le thème

Etude la stabilité du compose La_2B

Soutenance publique devant le Jury compose de:

Mr. LAGOUN Brahim	M.C.A	Président
Mr. SOULAH Kouider	M.A.A	Examineur
Mme. HAMDI Rekuia	M.A.A	Encadreur
Melle. KORIBAA Imane		Co-Encadreur

Année universitaire 2019/2020

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à:

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

À mon frère et mes sœurs : Oussama, Naima, Oumelkhier, Safia

Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A toute la famille.

Aux tous mes amis surtout

B. Ouarda, B. Djouhaina, G. Fatima

A tous ceux qui me sont chers.

Hanane

Remerciements

Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail.

J'aimerais tout d'abord exprimer mes remerciements les plus vifs à mon professorat Mr. LAGOUN Brahim, Maître de conférences-A à l'Université de Laghouat, pour la grande patience avec laquelle il a suivi ce travail jusqu'à son achèvement.

Je le remercie également pour ses conseils et son aide.

Je me ferais un agréable devoir de remercier mon encadreur Mme. R. HAMDI, M.A à l'Université de Laghouat, pour m'avoir dirigé ce travail de recherche pour ses conseils et ses orientations tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail, et d'avoir apporté des suggestions intéressantes à cette thèse. Veuillez accepter mes plus vifs remerciements pour votre présence dans ce jury et soyez assurés de tout mon respect.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, nos sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loin, ont permis par leurs conseils et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.

Enfin, une pensée particulière va directement à ma famille, notamment à mes parents, mon frère et mes sœurs, à qui j'adresse toute mon affection et ma profonde reconnaissance pour leur confiance, leur amour et leur soutien autant financier que moral. J'espère être à la hauteur de leur fierté inconditionnelle.

الملخص

يعتبر La_2B مركب متقلب ذو بنية غير معروفة من اجل ذلك قمنا بدراسة استقراريته في عدة هياكل ذات النوع ab - FeS_2 ، AlB_2 ، Ag_2O ، Cu_2Mg ، Al_2Cu ، Zn_2Mg ، Ag_2Te ، Be_2B ، Cr_2B ، $Fe_2B:RX_2$ التي تستند إلى نظرية الكثافة الوظيفية DFT ضمن تقريب التدرج المعمم المحدد بواسطة Perdew-Burke- $initio$ (GGA-PBE) من اجل طاقة الارتباط والتبادل (XC). تم تنفيذه باستخدام الكود ABINIT. أثناء دراستنا، قمنا بحساب الثوابت المرنة وترددات الفونونات، هذه المعطيات تسمح بالتحقق من الاستقرار الميكانيكي والديناميكي. استنادا الى النتائج المتحصل عليها لاحظنا أن: الهيكل التكعيبي FeS_2 هو الأكثر استقرارًا بين جميع الهياكل التي تم التطرق اليها.

الكلمات المفتاحية: الاستقرار الميكانيكي، الاستقرار الديناميكي، بوريد اللانثانم، الفونون، الثوابت المرنة، DFT، DFPT.

Résumé

Le composant La_2B est considérée comme métastable avec une structure inconnue pour cela nous avons étudié leur stabilité dans un plusieurs structures de type RX_2 : Fe_2B , Cr_2B , Be_2B , Ag_2Te , Zn_2Mg , Al_2Cu , Cu_2Mg , Ag_2O , AlB_2 et FeS_2 , par la méthode ab -initio qui basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT dans l'approximation du gradient généralisé paramétré par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour l'énergie d'échange-corrélation (XC). Implémentée dans le code ABINIT.

Durant notre étude, nous avons calculés les constantes élastiques et les fréquences des phonons. Ces paramètres permettent de vérifier la stabilité mécanique et dynamique.

A travers ces résultats, nous avons remarqué que: la structure cubique FeS_2 est la structure la plus stable parmi toutes les structures considérées.

Mots Clés: stabilité mécanique et dynamique, borures de lanthane, Phonon, constantes élastiques, DFT, DFPT.

Abstract

The La_2B component is considered as metastable with an unknown structure for this cause we have studied their stability in several structures of RX_2 type: Fe_2B , Cr_2B , Be_2B , Ag_2Te , Zn_2Mg , Al_2Cu , Cu_2Mg , Ag_2O , AlB_2 and FeS_2 , by the ab -initio method based on the DFT density functional theory and DFPT in the approximation of the generalized gradient parameterized by Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA) for the exchange-correlation energy (XC), implemented in the ABINIT code.

In our study, we have calculated the elastic constants and phonon frequency. These parameters are used to determine the mechanical and dynamic stability.

By these results, we have observed this: the FeS_2 cubic structure is the most stable among all the structures considered.

Key Word: mechanical and dynamic stability, lanthanum borides, Phonon, elastic constants, DFT, DFPT.

Table des matières

Dedicace	II
Remerciement	III
Table des matières	IV
Liste des figures	VI
Liste des tableaux.....	VII
Introduction Générale	2

Chapitre I: Borures de lanthane (La-B)

I.1. Introduction.....	6
1.2. Métaux de terres rares	6
I.3. Les borures de terres-rares	7
I.4. Borure de Lanthane.....	8
I.4.1. Généralités sur l'élément de lanthane	8
I.4.2. Diagramme d'équilibre de système La-B	8
I.4.3. Hexaborures de lanthane LaB_6	10
I.4.4. Tétraborures de lanthane LaB_4	11
I.4.5. LaB_9	12
I.4.6. La_2B	12
Références du Chapitre I :.....	13

Chapitre II: Théorie et méthodologies

II.1. Introduction	16
II.2. Equation de Schrödinger	16
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.4. Approximation de Hartree.....	18
II.5. Approximation de Hartree-Fock	19
II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	19
II.6.1. Théorème de Hohenberg et Kohn	19
II.6.2. L'approche de Kohn-Sham	20
II.7. Approximations pour le terme d'échange et de corrélation.....	21
II.7.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	21
II.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	22
II.8. Les méthodes de calcul	23
II.8.1. La base des Ondes planes (PW)	23
II.8.2. Méthode de Pseudo-Potentiel (PP).....	23

II.9. Théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT)	24
II.9.1. Etude des propriétés vibrationnelles à partir de la théorie de la structure électronique - Réponse linéaire	25
II.9.2. Perturbation dues aux contraintes	27
II.11. Code de calcul : ABINIT	29
Références du Chapitre II :	30

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction	33
III.2. Détail de calcul	33
III.3. Propriétés structurales	33
III.4. Stabilité mécanique et dynamique	38
III.4.1. Stabilité mécanique	39
III.4.1.1. Les conditions de stabilité mécanique	39
III.4.1.2. Constants élastique C_{ij}	41
III.4.2. Stabilité dynamique	42
III.5. Propriétés dynamiques	44
III.6. Propriétés Thermodynamiques	47
III.6.1. Variation des paramètres thermodynamique en fonction de la température	48
III.6.1.1. L'énergie interne	48
III.6.1.2. L'énergie libre	48
III.6.1.3. La capacité thermique	50
III.6.1.4. L'entropie	50
Références du Chapitre III	51
Conclusion Générale	53

Liste des figures

Figure I-1: Classification périodique de Mendeleïev des éléments.....	6
Figure I-2 : Diagramme d'équilibre de système La-B.	9
Figure I-3: Structure cristalline de l'hexaborures de lanthane.	10
Figure I-4: Structure cristalline des Tétraborures de Lanthane vu en deux plans.....	11
Figure II-1: Variation de la fonction d'onde et de potentiel dans les deux régions atomiques.	24
Figure III-1: Structure de type Fe_2B	35
Figure III-2: Structure de type Cr_2B	35
Figure III-3: Structure de type Be_2B	36
Figure III-4: Structure de type Ag_2Te	36
Figure III-5: Structure de type Zn_2Mg	37
Figure III-6: Structure de type Al_2Cu	37
Figure III-7: Structure de type Cu_2Mg	38
Figure III-8: Structure de type Ag_2O	38
Figure III-9: Structure de type AlB_2	38
Figure III-10: Structure de type FeS_2	39
Figure III-11: Le spectre de phonons du composé La_2B dans la structure Ag_2O	45
Figure III-12: La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La_2B dans la structure Ag_2O	45
Figure III-13: Le spectre de phonons du composé La_2B dans la structure AlB_2	46
Figure III-14: La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La_2B dans la structure AlB_2	47
Figure III-15: Le spectre de phonons du composé La_2B dans la structure AlB_2	47
Figure III-16: La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La_2B dans la structure FeS_2	47
Figure III-17: La variation de l'énergie interne E en fonction de la température.	49
Figure III-18: La variation de l'énergie libre F en fonction de la température.	49
Figure III-19: La variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température.	50
Figure III-20: La variation de l'entropie S en fonction de la température.	51

Liste des tableaux

Tableau I-1: Les configurations électroniques des éléments de terres rares.	7
Tableau I-2: Les Points spéciaux du diagramme de phase La-B.	9
Tableau I-3: Les positions de l'atomes de LaB_6.	10
Tableau I-4: Les positions d'atomes de LaB_4.	11
Tableau I-5: Les Données de structure du cristal La-B.	12
Tableau II-1: Les unités atomiques utilisées en DFT.	17
Tableau III-1: Les propriétés structurales des différentes structures ; les Paramètre du réseau optimal et les distances interatomiques.	34
Tableau III-2: Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) pour les différentes structures de type RX_2.	41
Tableau III-3: Les constantes élastiques pour le composé La_2B dans la structure Ag_2Te (en GPa).	41
Tableau III-4: Les Fréquences des phonons (en Cm^{-1}) au pointe Γ de différence structures.	42
Tableau III-5: Les Fréquences des phonons (en Cm^{-1}) au pointe Γ de différence structures.	44

Introduction Générale

Introduction Générale

Les matériaux métalliques sont parmi les matériaux les plus anciens que l'homme synthétisés et utilisés. Ils sont caractérisés par des liaisons métalliques où les électrons de valence sont pratiquement libres de circuler à travers le métal. Ces électrons mobiles sont responsables des bonnes propriétés de conductivité thermique et électrique et de leur aspect brillant.

La température de fusion de ces matériaux est relativement élevée. Ils sont pour la plupart ductiles et relativement tenaces. L'association de leur ténacité et de leur ductilité est un atout majeur pour leur mise en forme. Par contre, ils sont souvent sensibles à la corrosion, causée par des interactions physicochimiques avec l'environnement extérieur (air, eau, humidité...). Généralement, les métaux sont des matériaux lourds et denses, ce qui peut être un handicap [1].

Plusieurs recherches ont été menées pour améliorer les propriétés des surfaces de ces matériaux sur le plan mécanique, physico-chimique et tribologique. C'est pourquoi, des traitements de surface tels que la carburation, la nitruration, la carbonituration, la cémentation et la boruration sont appliquées pour satisfaire ces exigences sur le plan industriel [2], dans notre travail on prit en considération le traitement de boruration.

La boruration est l'une des méthodes de durcissement de surface, qui est utilisée pour améliorer la résistance à l'usure, la capacité de la boruration à combiner simultanément les propriétés d'usure, de lubrification, de corrosion et d'oxydation à haute température sur un revêtement est depuis peu attrayante pour les applications militaires, industrielles et autres nouvelles applications avancées [1].

Les métaux de terre rare et le bore forment un grand nombre de composés intermétalliques dont les formules chimiques sont REB_2 , RE_2B_5 , REB_4 , REB_6 , REB_{12} , REB_{66} . Ces matériaux ont suscité un intérêt particulier à cause de leurs propriétés magnétiques qui s'avèrent être assez complexes [3][4]. Au cours de ce travail on intéresse par le borure de lanthane La-B, qui contient : deux composants stables (LaB_4 , LaB_6), un composant de structure inconnue (LaB_9) et un composant métastable (La_2B).

L'objectif principal de ce travail est trouvé la structure la plus stable de composant La_2B à travers les calculs des constantes élastiques ainsi que les phonons, par la méthode ab-initio.

Le plan du mémoire se décompose en trois chapitres :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique sur les terres rares, leur boruration et de façon précise, la boruration de Lanthane.

Le deuxième chapitre on présente en un premier lieu un rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn et Sham et les approximations utilisées pour traiter la partie d'échange et corrélation. Dans la deuxième partie est consacrée à la théorie des perturbations à la fonctionnelle de la densité (DFPT), et le code utilisé.

Le dernier chapitre a été consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle sur la stabilité mécanique et dynamique de composant La_2B .

Finalement, on termine ce travail par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats, ainsi que nos futures visualisations et nos perspectives.

References du introduction:

- [1] K. Stewart, « Boronizing protects metals against wear. », *Adv. Mater. Process.*, vol. 151, n° 3, 1997.
- [2] Z. Nait Abdellah, « Caractérisation physico-chimiques, calculs thermodynamiques des phases et simulation de la cinétique de croissance des couches de borures sur des substrats métalliques », 2012.
- [3] A. Schenck, F. Gyax, G. Solt, O. Zaharko, et S. Kunii, « Temperature and Field Dependence of the Order Parameter in the Antiferroquadrupolar Phase of CeB_6 from μ^+ Knight Shift Measurements », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, n° 25, 2004.
- [4] K. Siemensmeyer, K. Flachbart, S. Gabáni, S. Mat'áš, Y. Paderno, et N. Shitsevalova, « Magnetic structure of rare-earth dodecaborides », *J. Solid State Chem.*, vol. 179, n° 9, 2006.

Chapitre I:
Borures de lanthane (La-B)

I.1. Introduction

La recherche de matériaux aux propriétés physiques ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement, biomatériaux, énergie etc.) et aujourd'hui les terres rares sont devenues indispensables pour ces domaines d'application.

Dans ce chapitre nous allons aborder une étude bibliographique sur les terres rares, leur boruration et de façon précise, la boruration de Lanthane.

I.2. Métaux de terres rares

Les métaux de terres rares sont constitués des quinze éléments de la famille des lanthanides (éléments dans la classification périodique de 57 à 71) auxquelles on ajoute l'yttrium (Y n° 39) et le scandium (SC n° 21) en raison des grandes analogies de leurs comportements chimiques. Les « Terres Rares » sont les éléments de la classification de Mendeleïev encadrés en jaune montré dans la figure ci-dessous.

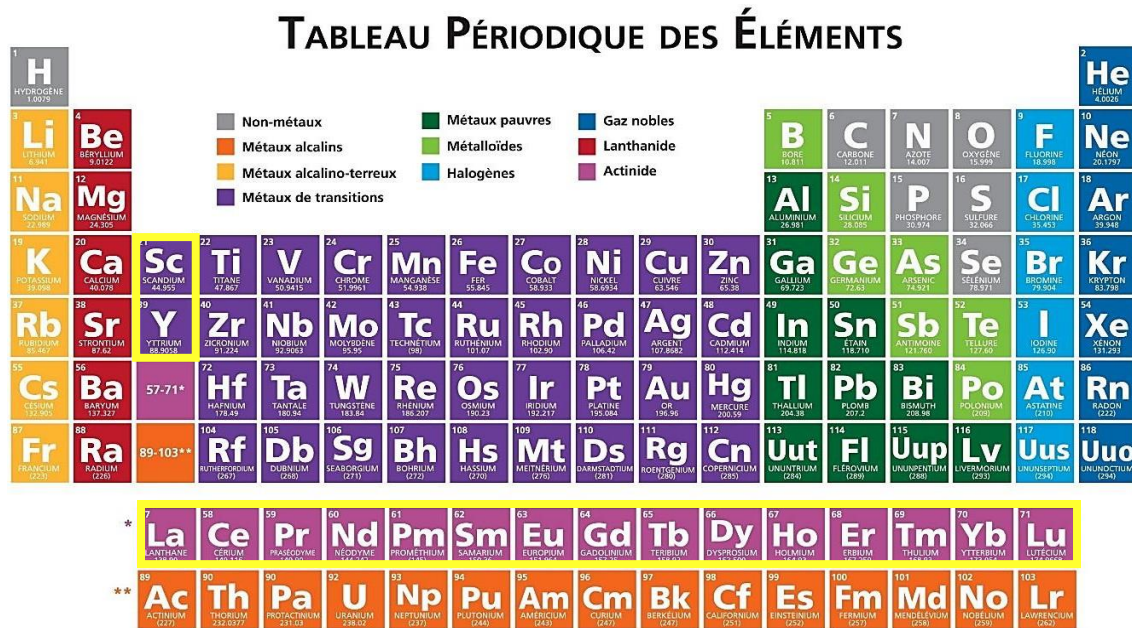


Figure I-1: Classification périodique de Mendeleïev des éléments.

Leur configuration électronique est essentiellement caractérisée par la présence de sous-couches insaturées $5d^1$ et $4f$ et une sous-couche saturée $6s^2$. Ils sont répertoriés dans le tableau I-1. De manière générale, ces éléments n'existent pas individuellement dans les gisements, elles ont été nommées "rares" car leur exploitation est compliquée en raison de leur faible concentration dans les minerais.

Au niveau des applications, toute la spécificité des terres rares tient dans leur structure électronique particulière qui induit des propriétés chimiques, structurales et physiques uniques. Ces propriétés sont mises à profit dans des applications industrielles aussi variées que sophistiquées : métallurgie, catalyse, verre, optique, céramique, luminescence, magnétisme, électronique...etc, mais aussi nucléaire [1].

Tableau I-1: les configurations électroniques des éléments de terres rares.

Éléments de terres rares	Symbole	Numéro atomique	Configuration électronique	Degré(s) d'oxydation
Scandium	Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	3
Yttrium	Y	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	3
Lanthane	La	57	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	3
Cérium	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3-4
Praséodyme	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	3-4
Néodyme	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	3
Prométhium	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	3
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	2-3
Europium	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	2-3
Gadolinium	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	3
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	3-4
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	3
Holmium	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	3
Erbium	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	3
Thulium	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	2-3
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	2-3
Lutécium	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3

I.3. Les borures de terres-rares

Au cours de ces dernières années le domaine de borures de terres-rares a connu un grand essor, dû aux propriétés intéressantes qui possèdent : un point de fusion élevé compris entre 1900 et 3000°C, une bonne résistance à l'oxydation à des températures supérieures à 1200°C, ainsi qu'une dureté et une conductivité électrique élevées. Ces matériaux sont souvent utilisés comme outils de coupe, composants à hautes températures, renforts de Céramiques ou bien encore comme revêtements [2].

Six familles différentes ont été découvertes de borure de terre-rares : les diborures (REB₂), les tétraborures (REB₄), les hexaborures (REB₆) et les dodécaborures (REB₁₂), RE₂B₅ et REB₆₆ [3-6].

Certains diborures de terres rares se cristallisent dans une structure hexagonale en couches de type AlB_2 . Les hexaborures forment un cadre tridimensionnel de bore dont l'unité structurelle est un octaèdre de bore. Les tétraborures sont des mélanges de structures de diborures et d'hexaborures. Les dodécaborures ont un réseau cubique, dont la structure est un cubo-octaèdre. Lorsque le rapport de composition est supérieur à 12, le bore forme des icosaèdres B_{12} qui sont liés dans un cadre tridimensionnel de bore, et les atomes de métal résident dans les vides de ce cadre [7].

I.4. Borure de Lanthane

I.4.1. Généralités sur l'élément de lanthane

Le Lanthane est un élément chimique métallique doux, ductile, gris argenté avec le symbole atomique **La** et de numéro atomique $Z = 57$, il est situé dans le tableau périodique, sur la sixième période, dans la troisième colonne. Il ternit rapidement lorsqu'il est exposé à l'air et suffisamment doux pour être coupé avec un couteau. Il appartient à la famille des terres rares.

Le lanthane a une structure cristalline hexagonale à température ambiante. À $310\text{ }^\circ\text{C}$, le lanthane se transforme en une structure cubique à faces centrées. À $865\text{ }^\circ\text{C}$, il se transforme en une structure cubique centrée sur le corps [8]. Elle est facilement oxydée.

I.4.2. Diagramme d'équilibre de système La-B

Le diagramme d'équilibre a évalué le système **La-B** riche en Bore, qui provient principalement des résultats expérimentaux de R.W. Johnson, E. Storms et al [9,10]. Mentionné dans la figure **I-2**.

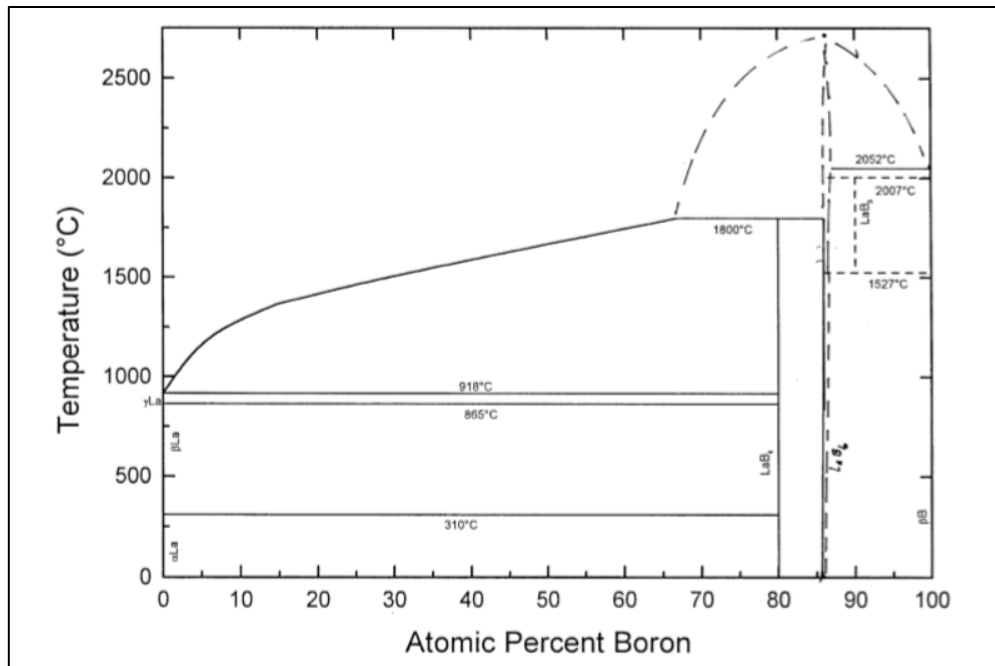


Figure I-2 : Diagramme d'équilibre de système La-B [14].

Les points particuliers du diagramme de l'alliage binaire La-B sont illustrés dans le tableau I-2.

Selon ce tableau on peut distinguer les phases stables suivantes :

- Le liquide ;
- Les allotropes stables de La sont α La et β La ;
- Deux composés intermétalliques stables, LaB_4 et LaB_6 ;
- L'allotrope B unique et stable dans β B.

Tableau I-2: Les Points spéciaux du diagramme de phase La-B [14].

Réaction	Composition des phases respectives, à.% B			Température, °C	Type de réaction
$L \leftrightarrow (\gamma\text{La})$	0			918	Fusion
$(\gamma\text{La}) \leftrightarrow (\beta\text{La})$	0			865	Allotropique
$(\beta\text{La}) \leftrightarrow (\alpha\text{La})$	0			310	Allotropique
$L + \text{LaB}_4 \leftrightarrow (\gamma\text{La})$	~0	80	0	918	Eutectique
$L + (\text{LaB}_6) \leftrightarrow \text{LaB}_4$	66.7	85.7	80	1800	Péritectique
$L \leftrightarrow (\text{LaB}_6)$	86.1			2715	Fusion
$\text{LaB}_9 \leftrightarrow (\text{LaB}_6) + \beta\text{B}$	90	85.9	0	1527	Eutectique
$(\text{LaB}_6) + \beta\text{B} \leftrightarrow \text{LaB}_9$	~87.3	100	90	2007	Péritectique
$L \leftrightarrow (\beta\text{B}) + (\text{LaB}_6)$	<95	100	87	2052	Eutectique
$L \leftrightarrow (\beta\text{B})$	100			2092	Fusion

I.4.3. Hexaborures de lanthane LaB_6

Les hexaborures de lanthane cristallisent dans le type structural CaB_6 (symétrie cubique simple, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ ($N^\circ 221$)). Ce type peut être assimilé à une structure CsCl , dans laquelle les atomes de lanthane se substituent aux atomes de césium alors que les positions du clore sont occupées par six atomes de bore se condensant pour former un cluster octaédrique B_6 .

Les paramètres de réseau du cristal LaB_6 sont, $a = 4,1572 \text{ \AA}$. Avec six atomes de bore forme un octaèdre en position centrée sur le corps, et les ions de lanthane situés aux coins de la cellule unitaire comme le montre la figure I-3. Les positions des atomes sont illustrées dans le tableau I-3. Comme nous voyons chaque atome de bore entouré de 8 atomes, les 4 atomes les plus proches sont des éléments de bore qui interatomiques distance B-B est d'environ $d_{\text{B-B}} = 1,767 \text{ \AA}$ qui forme une liaison à courte distance, il a covalent caractère de liaison, les autres 4 atomes présents dans l'atome de bore environnant sont le Lanthane atomes qui se séparent par la distance $d_{\text{B-La}} = 3,051 \text{ \AA}$ [11].

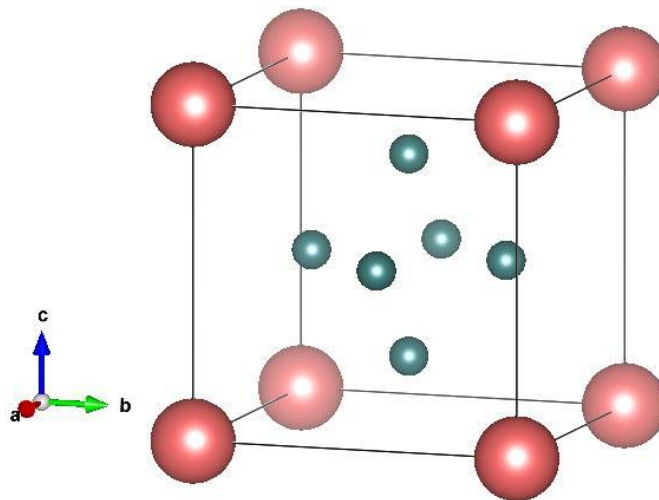




Figure I-3: Structure cristalline de l'hexaborures de lanthane.

Tableau I-1 : les positions de l'atomes de LaB_6 .

Atome	Site de Wyckoff	X	Y	Z	B	Occ.
 La	La	0	0	0	0.00157	1
 B	6f	0.1993	0.5	0.5	0.0027	1

I.4.4. Tétraborures de lanthane LaB₄

Les Tétraborures de lanthane sont plus compliqués que l'hexaborures de lanthane, LaB₆ cristallise en système tétragonal de groupe d'espace : P 4/m b m (127). Les paramètres de maille de ce composant sont : $a = 7.324 \text{ \AA}$, $c = 4.181 \text{ \AA}$ [11].

Il y a vingt atomes dans une cellule conventionnelle, quatre atomes de lanthane, seize atomes de bore dans les positions indiquées dans le tableau I-4. Il existe 4 distances différentes entre les atomes de bore sont : $d_1 = 2,4608 \text{ \AA}$, $d_2 = 1,902 \text{ \AA}$, $d_3 = 1,7748 \text{ \AA}$, $d_4 = 1,839 \text{ \AA}$, et les distances interatomiques entre les atomes de lanthane et bore sont en moyenne $d = 2,956 \text{ \AA}$. [11].

Les octaèdres B₆ sont liés dans le plan ab au travers d'altères B₂. Chaque unité B₂ relie quatre octaèdres formant ainsi des heptagones de bore. Dans la direction c, les octaèdres sont directement liés par des liaisons B–B. Comme le montre la figure I-4.

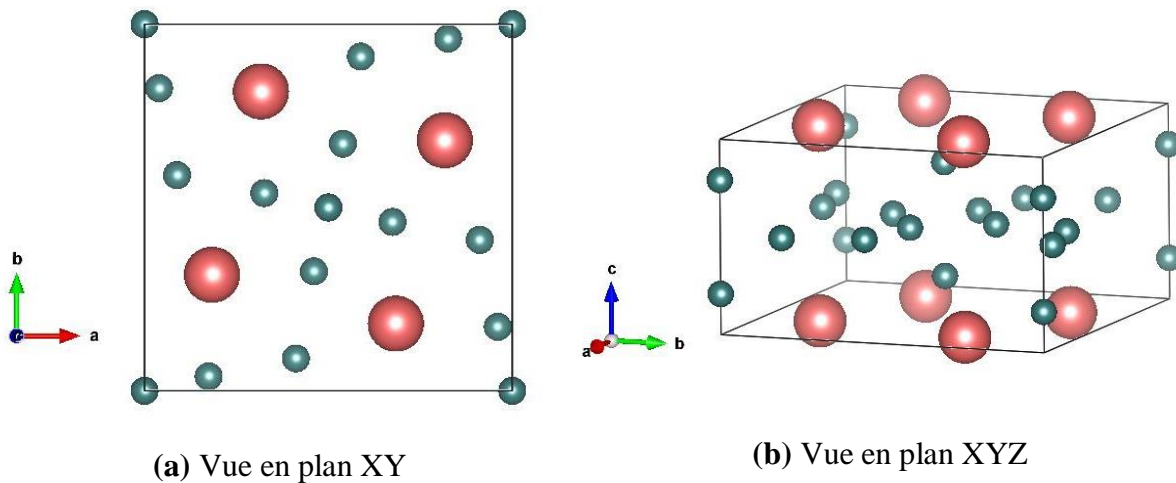


Figure I-4: Structure cristalline des Tétraborures de Lanthane vue en deux plans.

Tableau I-2: les positions d'atomes de LaB₄.

La	B	B
(0.3166 0.8166 0.0000)	(0.0000 0.0000 0.2088)	(0.1743 0.0394 0.5000)
(0.8166 0.6834 0.0000)	(0.5000 0.5000 0.7912)	(0.6743 0.4606 0.5000)
(0.6834 0.1834 0.0000)	(0.0000 0.0000 0.7912)	(0.8257 0.9606 0.5000)
(0.1834 0.3166 0,0000)	(0.5000 0.5000 0.2088)	(0.3257 0.5394 0.5000)
	(0.0884 0.5884 0.5000)	(0.5394 0.6743 0.5000)

	(0.5884 0.9116 0.5000)	(0.0394 0.8257 0.5000)
	(0.9116 0.4116 0.5000)	(0.9606 0.1743 0.5000)
	(0.4116 0.0884 0.5000)	(0.4606 0.3257 0.5000)

I.4.5. LaB₉

La structure LaB₉ a la même structure cristalline et les mêmes paramètres de réseau que (LaB₆) comme indiqué E. Storms [10], Mais cette hypothèse n'est pas acceptée par T. Lundström [12]. En conséquence, cette phase est considérée comme métastable.

I.4.6. La₂B

En 1965, Markovskii et Vekshina a signalé l'existence de composé La₂B pour les borures des terres rares riche en métaux [13], Ils ont préparés cette phase en frittant des mélanges de métal et de bore à 800 ° C. Cependant presque tous les hémiborures connus ont la structure cristalline attribuée dans le tableau I-5.

Le diagramme de phase évalué proposé par Schlesinger et al [14]. Contient trois composés : LaB₄, LaB₆ et LaB₉ avec une structure inconnue. Ces auteurs indiquent également le composé La₂B dans la structure C₁₆ comme métastable (**Tableau I-5**). Mais les résultats du calcul ab-initio de C. Colinet et al [15], montre que le composé La₂B dans la structure C₁₆ a une enthalpie de formation positive et ne peut pas être considéré comme métastable.

Le but de notre travail est trouvé la structure la plus stable de ce composé à travers le calcul des constantes élastiques ainsi que les phonons par la méthode ab-initio. Nos résultats seront illustrés dans le troisième chapitre.

Tableau I-3: Les Données de structure du cristal La-B.

Phase	Structure	Prototype	Paramètres du réseau [nm]		Référence
			a	b	
LaB ₄	Tétragonal	ThB ₄	0.732462	0.418091	[16]
LaB ₆	Cubique	CaB ₆	0.4110	-	[17]
LaB ₉	-	-	-	-	[18]
La ₂ B	-	-			[15]

Références du Chapitre I :

- [1] E. Universalis, « LANTHANE ET LANTHANIDES », *Encyclopædia Universalis*.
- [2] J. Etourneau et P. Hagemuller, « Structure and physical features of the rare-earth borides », *Philos. Mag. B*, vol. 52, n° 3, 1985.
- [3] T. Mori, « Novel physical properties of rare earth higher borides », vol. 176, n° 1, 2009.
- [4] T. C. Murthy, J. Sonber, K. Sairam, R. Bedse, et J. Chakarvartty, « Development of refractory and rare earth metal borides & carbides for high temperature applications », *Mater. Today Proc.*, vol. 3, n° 9, 2016.
- [5] J. Etourneau, « Critical survey of rare-earth borides: Occurrence, crystal chemistry and physical properties », *J. Common Met.*, vol. 110, n° 1-2, 1985.
- [6] J. Etourneau et P. Hagemuller, « Structure and physical features of the rare-earth borides », *Philos. Mag. B*, vol. 52, n° 3, 1985.
- [7] T. Tanaka, « Crystal structures of boron-rich rare-earth borides », retrieved from (<http://www.pubman.nims.go.jp>).
- [8] G. Schöllhammer et P. Herzig, « Elastic constants of La, LaH₂, and LaH₃ », *Monatshefte Für Chem.-Chem. Mon.*, vol. 143, n° 9, 2012.
- [9] R. W. Johnson et A. H. Daane, « THE LANTHANUM—BORON SYSTEM1 », mai 01, 2002.
- [10] E. Storms et B. Mueller, « Phase relationship, vaporization, and thermodynamic properties of the lanthanum-boron system », *J. Phys. Chem.*, vol. 82, n° 1, janv. 1978.
- [11] D. Youcef, « Etude de propriétés structurale, électronique et mécanique des borures de lanthane LaB_x (x=4, 6) par la méthode de la DFT », Mémoire de MASTER, UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT, 2016.
- [12] T. Lundstroem, « The homogeneity range of LaB₆ - an instructive example of phase analytical techniques », *Z. Fuer Anorg. Allg. Chem. 1950*, vol. 540-541 p. 163-168, 1986.
- [13] L.Ya. Markovskii et N.V. Vekshina, « A New Boride Phase with High-Metal Content in the Lanthanum-Boron System », *Zh. Prikl. Khim.*, Vol 38, 1965, p 1945-1949.
- [14] M.E. Schlesinger, P.K. Liao et K.E. Spear, « The B-La (Boron-Lanthanum) System », *J. Phase Equilibria*, vol. 20, n° 73, janv. 1999.
- [15] C. Colinet et J.-C. Tedenac, « Enthalpies of formation of rare-earth borides from first principles. Comparison with experimental values », *Calphad*, vol. 62, p. 49-60, sept. 2018.
- [16] J. A. Deacon et S. E. R. Hiscocks, « On the growth and properties of single crystal LaB₄ », *J. Mater. Sci.*, vol. 6, n° 4, avr. 1971

[17] Dutchak, Ya.I., Fedyshin, Ya.I., Paderno, Ya.B.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Inorg. Mater.* 8 (1972) 1877

[18] M. M. Korsukova, T. Lundström, V. N. Gurin, et L.-E. Tergenius, « An X-ray diffractometry study of LaB₆ single crystals, prepared by high-temperature solution growth », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 168, n° 1-4, nov. 1984.

Chapitre II:
Théorie et méthodologie

II.1. Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et noyaux en interaction mutuelles. En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être adressées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour résoudre ce problème de mécanique quantique et en particulier l'équation de Schrödinger. La résolution exacte de cette dernière équation reste très difficile et n'est guère possible que dans de très rares cas, ce qui conduit à présenter de multiples approximations de manière à rendre la résolution de cette équation maîtresse plus facile.

Dans ce chapitre nous allons présenter les étapes historiques successives du développement des méthodes théoriques qui ont conduit à la formulation de la DFT, passant par les théorèmes de base et les approches traditionnelles. On va exposer aussi comment calculer les différentes propriétés physiques du solide en utilisant la DFPT (Density Functional Perturbation Theory). Finalement on a présenté brièvement le code de calcul utilisé dans ce travail.

II.2. Equation de Schrödinger

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger [1-4] indépendante du temps :

$$H\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad \text{II-(1)}$$

Où H est l'opérateur hamiltonien du système, $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ est la fonction d'onde à plusieurs particules, ou l'ensemble $\{\mathbf{r}_i\}$ contient les variables décrivant les électrons et $\{\mathbf{R}_I\}$ celles décrivant les noyaux, E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$. L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

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

T_n : Energie cinétique des N noyaux de masse M_n .

T_e : Energie cinétique des M électrons de masse m_e .

V_{n-e} : Interaction coulombienne attractive noyau-électron.

V_{e-e} : Interaction coulombienne répulsive électron-électron.

V_{n-n} : Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau.

Alors :

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{-\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i=1}^n \times \sum_{I=1}^N \frac{Z_I k e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{k e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J k e^2}{|R_I - R_J|} \quad \text{II-(3)}$$

Où m et M sont les masses des électrons et noyaux respectivement, Z_I et Z_J sont les charges des noyaux I et J , ∇_i^2 et ∇_I^2 les opérateurs laplacien.

Afin de faciliter les calculs, il est plus commode de travailler avec les unités atomiques que les unités du système international (SI), ces unités sont présentées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II-1: Les unités atomiques utilisées en DFT.

Grandeurs	Symbole ou expression en SI	Valeur en SI	Unité atomique (u.a)
Masse de l'électron	m_e	$9,1094 \times 10^{-31}$ kg	1 u. a
Charge de l'électron	e	-1.6022×10^{-19} C	1 u. a
Longueur (rayon de Bohr)	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar}{m_e e^2}$	$5,2918 \times 10^{-11}$ m	1 u.a = 1Bohr
Force	$F = \frac{E_0}{a_0}$	$8,2387 \times 10^{-8}$ N	1 u. a = 1Hartree/Bohr
Energie	$E_0 = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4,3597 \times 10^{-18}$ J	1 u.a = 1 Hartree
Action	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1,0546 \times 10^{-34}$ J. s	1 u. a

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

La première étape dans la simplification de l'équation **II-(1)** est l'approximation de Born et Oppenheimer faite en 1926 [5] qui consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, compte tenu de la grande différence de masse entre noyaux et électrons (rapport supérieur ou égal à 1836), le temps de réponse des électrons est ainsi "instantané" par rapport à celui des noyaux, ce qui va nous permettre d'écrire la fonction d'onde du système sous forme de produit de deux fonctions d'ondes ; une pour les noyaux et l'autre pour les électrons:

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \times \varphi_N(\{\mathbf{R}_I\}) \quad \text{II-(4)}$$

Où $\psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ est la fonction d'onde électronique et $\varphi_N(\{\mathbf{R}_I\})$ est la fonction d'onde nucléaire.

On néglige ainsi l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante, alors l'Hamiltonien du système peut donc se réduire à un

Hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{II-(5)}$$

Si on remplace les équations **II-(4)** et **II-(5)** dans l'équation **II-(1)**, on obtient :

$$H_e \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E_e \psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad \text{II-(6)}$$

Bien que l'énergie cinétique et les interactions électrons-noyaux ne couplent pas les coordonnées des différents électrons, le potentiel d'interaction électron-électron rend impossible la résolution de l'équation de Schrödinger pour un nombre d'électrons supérieur à un. Afin de contourner ce problème, nous sommes obligés à passer par d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.4. Approximation de Hartree

Cette approximation a été introduite premièrement par Hartree en 1928 [6], qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante (électrons libres) dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. La fonction d'onde du système électronique ψ_e s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique $\psi_i(\mathbf{r}_i)$:

$$\psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad \text{II-(7)}$$

L'équation **II-(6)** est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$H_H \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad \text{II-(8)}$$

L'Hamiltonien électronique s'écrit de la forme suivante :

$$H_H = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{ke^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \times \sum_{I=1}^N \frac{Z_I ke^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad \text{II-(9)}$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux.

Les conséquences de cette approximation sont :

- La répulsion coulombienne totale est surestimée.
- Le principe de Pauli n'est pas respecté.
- On ne tient pas compte des effets d'échange et corrélation.

Pour corriger tout ça, Hartree et Fock ont proposé d'exprimer la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater.

II.5. Approximation de Hartree-Fock

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [7] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ par un déterminant de Slater :

$$\psi_e = \psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad \text{II-(10)}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

Chaque fonction d'onde ψ_i est dite spin orbital, car elle est composée de deux parties : une fonction d'orbitale spatiale et l'autre est une fonction de spin (up ou down). Cette manœuvre respecte la nature des électrons (fermions), alors le principe de Pauli est respecté. Le déterminant de Slater est déterminé en utilisant le principe variationnel.

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Hewellyn Thomas [8] et Fermi [9] en 1927, elle a été développée en 1964 par Hohenberg et Kohn [10] et complétée en 1965 par Kohn et Sham [11]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande électronique. Il est, en effet, attractif d'utiliser la densité électronique car elle ne dépend que des 3 coordonnées spatiales. En revanche, si l'on s'en tient à la description d'un système avec une fonction d'onde à plusieurs électrons (N électrons) celle-ci dépendrait de 3N variables pour un système sans spin.

II.6.1. Théorème de Hohenberg et Kohn

Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

II.6.1.1. Premier théorème

Le premier théorème démontre que l'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe V_{ext} est une fonctionnelle unique de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ et elle s'écrit :

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3r + V_{ee}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d^3r + F_{HK}[n] \quad \text{II-}(11)$$

Où $F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn ne dépend pas du potentiel qui agit sur le système. Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte.

II.6.1.2. Deuxième théorème

Le second théorème montre, conformément au principe variationnel, que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système a plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

$$E_0 < E[n(\mathbf{r})] \quad \text{II-}(12)$$

Où $n(\mathbf{r})$ est la densité électronique exact du système à l'état fondamental.

Malheureusement, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn n'est pas connue en pratique. Ce problème peut être contourné par des approximations. La plus répandue est celle de Kohn-Sham.

II.6.2. L'approche de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [11] mettent alors en place une méthode pratique pour réaliser ce calcul de manière approchée. L'idée géniale est de remplacer le système de N particules réelles en interaction, difficile à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction) qui peut être étudié facilement, tel que dans l'état fondamental ces deux systèmes aient la même densité.

L'énergie de l'état fondamental du système réel E_0 s'écrit :

$$E_0[n(\mathbf{r})] = T_0[n(\mathbf{r})] + U_0[n(\mathbf{r})] \quad \text{II-}(13)$$

Où E_0 : la contribution électronique à l'énergie totale de l'état fondamental du système réel.

T_0 : l'énergie cinétique du système réel.

U_0 : l'énergie potentielle du système réel (externe et Hartree-Fock) : $U_0 = U_{HF} + U_{ext}$.

Également, l'énergie du système fictif s'exprime par :

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U_H[n(\mathbf{r})] + U_{ext}[n(\mathbf{r})] \quad \text{II-}(14)$$

Avec : E : la contribution électronique à l'énergie totale du système fictif.

T : l'énergie cinétique

U_H : l'énergie potentielle de Hartree.

U_{ext} : l'énergie potentielle externe.

La soustraction de II-(13) et II-(14) donne :

$$E_0 - E = T_0 - T + (U_{HF} - U_H) \quad \text{II-}(15)$$

Cette différence n'est que l'énergie de corrélation électronique exprimée par :

$$U_C = T_0 - T \quad \text{II-(16)}$$

Également, l'énergie d'échange s'écrit sous la forme suivante :

$$U_X = -(U_{HF} - U_H) \quad \text{II-(17)}$$

On peut définir l'énergie d'échange et de corrélation par :

$$U_{XC} = U_C - U_X \quad \text{II-(18)}$$

En remplaçant II-(18) dans II-(13) on trouve l'expression de l'énergie du système réel :

$$E_0[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U_H[n(\mathbf{r})] + U_{XC}[n(\mathbf{r})] + U_{ext}[n(\mathbf{r})] \quad \text{II-(19)}$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn (équation 2-13) s'écrit :

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T + U_H + U_{XC} \quad \text{II-(20)}$$

En appliquant le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn, la densité électronique à l'état fondamental est déterminée en utilisant un nouveau hamiltonien, dit de Kohn-Sham :

$$H_{KS} = T + U_H + U_{XC} + U_{ext} \quad \text{II-(21)}$$

Les équations de Kohn-Sham sont :

$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad \text{II-(22)}$$

Avec : ψ_i est la fonction d'onde du i^{eme} électron.

Jusqu' ici la DFT est une méthode exacte mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

II.7. Approximations pour le terme d'échange et de corrélation

II.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)

La plus simple est l'approche LDA (Local Density Approximation) [12], qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position. La densité électronique est supposée localement uniforme, L'influence des variations de la densité autour d'un point \mathbf{r} sur l'échange-corrélation est négligée, et la fonctionnelle d'échange- corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}([n(\mathbf{r})]) = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad \text{II-(23)}$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})]$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation (énergie/particule) d'un gaz d'électrons uniforme de densité $n(\mathbf{r})$.

La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être divisée en une contribution d'échange

$\varepsilon_x(n(\mathbf{r}))$ et une de corrélation $\varepsilon_c(n(\mathbf{r}))$:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(n(\mathbf{r})) \quad \text{II-(24)}$$

Avec $\varepsilon_x(n(\mathbf{r})) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac.

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [13] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $\varepsilon_c(n(\mathbf{r}))$. Ces valeurs ont ensuite interpolé par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [14] et par Perdew et Zunger [15] pour finalement obtenir une forme analytique de $\varepsilon_c(n(\mathbf{r}))$.

L'approximation de la densité locale (LDA) donne de bons résultats pour les systèmes où la densité varie lentement. Elle est moins bonne pour les systèmes de densité plus inhomogène, pour cela de nécessaire de rendre plus précise la description de l'énergie d'échange-corrélation afin de pouvoir représenter correctement le système.

II.7.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Pour améliorer l'approximation de la densité locale, une autre approximation qui rend l'énergie E_{xc} dépendante du gradient de la densité $\rho(\mathbf{r})$ c'est bien l'approximation de gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) [16,17], c'est une méthode très puissante qui permet souvent de mieux décrire la liaison et donc de donner de meilleurs résultats sur les énergies totales et de meilleures géométries sur les liaisons faibles. Cette méthode est plus efficace que l'approximation LDA pour les systèmes de densités inhomogènes. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit en GGA comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] \cdot n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{II-(25)}$$

Où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange corrélation.

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de $\varepsilon_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]$ comme les formes de Becke(B88) [18], de Perdew-Wang (PW91) [19] et de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [20]. Dans cette étude, nous avons opté pour la forme proposée par Perdew-Burke-Enzerhof (PBE).

Pratiquement, toutes les fonctionnelles GGA, cités ci-dessus, permettent une amélioration par rapport à la LDA, mais, il faut cependant, noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend de la propriété que l'on calcule et du système que l'on traite.

II.8. Les méthodes de calcul

II.8.1. La base des Ondes planes (PW)

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont souvent adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch. La décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\varphi_j^k(\mathbf{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

$$\varphi_j^k(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\mathbf{G}} C_j^k(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad \text{II-(26)}$$

La représentation de la fonction d'onde dans une base d'onde plane, présente deux problèmes majeurs, même avec l'utilisation de l'énergie critique. Premièrement, c'est que pour avoir une représentation correcte de la fonction d'onde électronique on doit utiliser un nombre infini d'ondes planes, ce qui est impossible. Alors le choix de nombre des ondes plane utiliser est tronquer par une énergie de coupure dite cut-off Energy E_{cut} tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{K} + \mathbf{G}| < E_{\text{cut}} \quad \text{II-(27)}$$

Pour déterminer ce paramétré de calcul très important on doit toujours faire une étude de convergence. Le second problème, c'est que la fonction d'onde d'électrons de valences présente des oscillations rapides près du noyau, alors pour avoir une description exacte de ces oscillations il faut prendre un grand nombre d'ondes planes, chose qui est impraticable, pour résoudre ce problème on remplace le potentiel coulombien des noyaux et des électrons de cœur senti par les électrons de valence par un pseudo potentiel.

II.8.2. Méthode de Pseudopotentiel (PP)

Les électrons de valence déterminent presque toutes les propriétés physiques des matériaux en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans le solide. L'interaction des électrons de valence avec les noyaux et électrons de cœur peut être remplacée par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau. Ce potentiel effectif est appelé un pseudopotentiel (**Figure II-1**).

Le pseudo potentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans le calcul et aussi de réduire le nombre d'ondes planes nécessaire à la description des fonctions d'ondes du solide. Ceci conduit à réduire le volume de calcul et d'abrégé le temps d'exécution. Puisque les électrons de valence se comportent pratiquement comme des électrons libres, dans les métaux, et qu'un solide est modélisé par un arrangement périodique d'atomes, la base naturelle pour faire les calculs numériques est donc la base d'ondes planes [21].

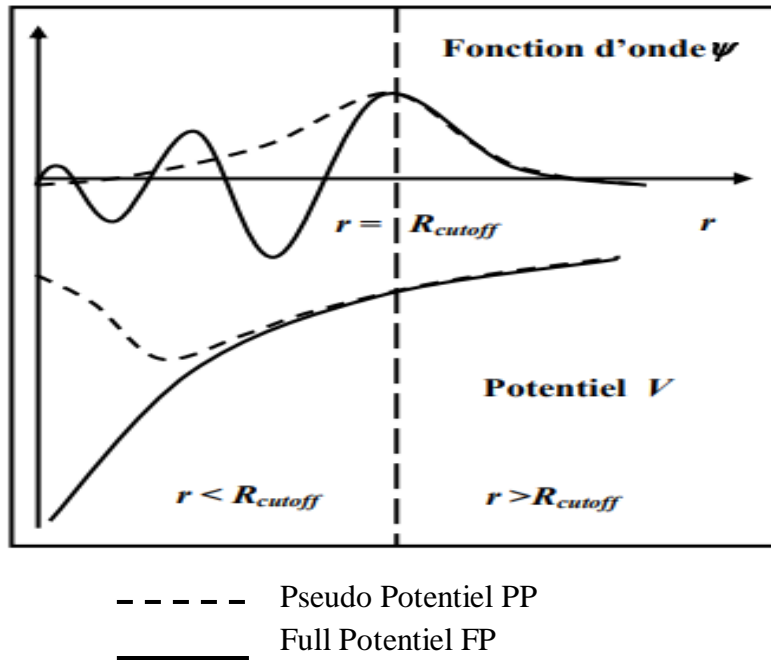


Figure II-1: Variation de la fonction d'onde et de potentiel dans les deux régions atomiques.

La figure II-1 montre les variations de la fonction d'onde et de potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de distance (r) du noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes (FP et PP) à partir d'une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous le nom (rayon de coupure) R_{cutoff} .

Il y a des pseudopotentiels pour la plupart des éléments du tableau périodique qui ont été calculés par plusieurs groupes de recherches, comme il y a des codes de calcul spécial pour générer ce pseudopotentiel [www.abinit.org]. Dans ce travail on a utilisé le pseudopotentiel de Troullier-Martins [22], générer par le code FHI [23].

Cette méthode de pseudopotentiel a base des ondes planes a de multiples avantages : sa grande précision (car il suffit d'augmenter le nombre d'ondes planes pour qu'elle devienne de plus en plus précise), la facilité pour le calcul des forces et par conséquent l'optimisation des structures, et la fiabilité de ses algorithmes.

II.9. Théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT)

La méthode DFPT est une méthode bien établie pour l'étude ab initio de la dynamique des réseaux des solides [24]. Permet de calculer les réponses du système à des perturbations λ , elle est basée sur l'extension perturbative de la DFT. La réponse linéaire fournit une manière analytique de calculer le second dérivé de l'énergie totale par rapport à une perturbation donnée. Selon la nature de cette perturbation, un certain nombre de propriétés peuvent être

calculées, par exemple une perturbation en positions ioniques (déplacement atomique) donne la matrice dynamique et les phonons, une perturbation dans le champ magnétique et la réponse est RMN, une perturbation dans les vecteurs unitaires de la maille (déformation) et la réponse est les constantes élastiques, une perturbation dans un champ électrique et la réponse est diélectrique [25] ... etc. Dans ce travail on se limite à deux types de perturbations, la déformation et le déplacement atomique.

Ce nouveau problème est décrit par l'équation de Schrödinger suivante [26] :

$$H(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle \quad \text{II-(26)}$$

Dans la théorie des perturbations le potentiel externe est donné par :

$$V_{\text{ext}}(\lambda) = V_{\text{ext}}^{(0)} + \lambda V_{\text{ext}}^{(1)} + \lambda^2 V_{\text{ext}}^{(2)} + \dots \quad \text{II-(27)}$$

Et la même chose s'applique aux autres quantités physiques X (énergie, densité électronique, la fonction d'onde électronique, ...) [27].

$$X[\lambda] = X^{(0)} + \lambda X^{(1)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad \text{II-(28)}$$

Nous introduisons ici la notation $X^{(n)}$ qui est reliée aux dérivées de la quantité X par rapport à la perturbation λ :

$$X^{(n)} = \left. \frac{1}{n!} \frac{d^n X}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0} \quad \text{II-(29)}$$

La DFPT est implémentée dans le code ABINIT [31] pour calculer la matrice dynamique, les fréquences des phonons, les charges effectives, et les constantes élastiques.

II.9.1. Etude des propriétés vibrationnelles à partir de la théorie de la structure électronique - Réponse linéaire

Depuis la fin des années soixante, avec les travaux de De Cicco et Johnson [28], et ceux de Pick, Cohen et Martin [29], il est notoire que les constantes de force harmoniques des cristaux peuvent se déterminer par leur réponse électronique linéaire statique. De ce fait, l'approximation essentielle, qui permet de découpler les vibrations atomiques par les degrés électroniques de liberté dans le solide, est l'approximation adiabatique de Born et Oppenheimer [30]. Ainsi, en s'appuyant sur cette approximation, les distorsions du réseau dans un cristal, associées à un phonon, peuvent être vues comme une perturbation statique agissant sur les électrons.

Le calcul de la géométrie d'équilibre et des propriétés vibrationnelles d'un système s'obtient à partir de la première et de la seconde dérivée de l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant en mouvement dans un champ de noyaux fixes ($E(\mathbf{R})$, avec $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_I$ l'ensemble de toutes les coordonnées nucléaires). Pour réaliser cette tâche, nous

pouvons appliquer le théorème de Hellmann-Feynman [31, 32] qui nous dit que la première dérivée des valeurs propres d'un Hamiltonien, H_λ , dépendant du paramètre λ , est donnée par la moyenne de la dérivée du Hamiltonien :

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \psi_\lambda | H_\lambda | \psi_\lambda \rangle \quad \text{II-(30)}$$

Ou ψ_λ est la fonction propre de H_λ qui a comme valeur propre E_λ . Dans l'approximation de Born et Oppenheimer, les coordonnées nucléaires agissent comme des paramètres dans l'Hamiltonien électronique. La force agissant sur l'I-ième noyau dans l'état fondamental est :

$$\mathbf{F}_I = - \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = \left\langle \psi(\mathbf{R}) \left| \frac{\partial H_{\text{BO}}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \psi(\mathbf{R}) \right\rangle \quad \text{II-(31)}$$

Ou H_{BO} est l'Hamiltonien Born-Oppenheimer, qui dépend de \mathbf{R} via l'interaction électron-ion, laquelle couple les degrés de liberté électronique uniquement à travers la densité de charge électronique. Dans ce cas, le théorème de Hellmann-Feynman établit que :

$$\mathbf{F}_I = - \int d\mathbf{r} n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad \text{II-(32)}$$

Ou $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ est la densité de charge électronique dans l'état fondamental correspondant à la configuration nucléaire \mathbf{R} . $V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'interaction électron-noyau, et $E_N(\mathbf{r})$ est l'énergie d'interaction électrostatique entre deux noyaux différents. Tous les deux sont donnés par :

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} ; \quad E_N(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

Ou Z_I est la charge de l'I-ième noyau.

La géométrie d'équilibre du système s'obtient quand les forces agissant sur un noyau individuel deviennent zéro :

$$\mathbf{F}_I \equiv - \frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = 0 \quad \text{II-(33)}$$

Tandis que les fréquences de vibration, ω , sont déterminées par les valeurs propres de la deuxième dérivée de l'énergie totale électronique dans l'approximation Born-Oppenheimer pour les noyaux fixes dans les positions fixes, $E(\mathbf{R})$, par rapport aux positions des noyaux :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} - \omega^2 \right| = 0 \quad \text{II-(34)}$$

Par conséquent, les calculs des "premiers principes" pour des relations de dispersion de phonons nécessitent la résolution de cette équation, et cela est possible en différenciant les forces d'Hellmann-Feynman par rapport aux coordonnées nucléaires :

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \equiv - \frac{\partial F_I}{\partial \mathbf{R}_J} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} + \int d\mathbf{r} n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \quad \text{II-(35)}$$

Dans notre cas, $V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$, qui est l'énergie potentielle électron-ion, est décrite par le potentiel effectif auto-cohérent, $V_{eff}(\mathbf{r})$. Cette expression représente la matrice dynamique de l'approximation harmonique, comme une fonctionnelle de la densité électronique de charge $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$. Pour obtenir la matrice dynamique ou la matrice des constantes de forces interatomiques, il suffit de calculer cette $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ comme sa réponse linéaire à une distorsion de la géométrie nucléaire, $\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_I$. Tout ce squelette théorique nécessaire pour obtenir cette réponse avec la DFT est connu comme Théorie Perturbative de la Fonctionnelle de la Densité (DFPT) [33, 34]. Il est donc possible d'utiliser la procédure auto-cohérente pour le calcul de $\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_I$ qui s'obtient en linéarisant les équations de Kohn-Sham [35],

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_m | \Delta V_{eff} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad \text{II-(36)}$$

$$\Delta V_{eff}(\mathbf{r}) = \Delta V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\partial^2 E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\partial n^2(\mathbf{r})} \quad \text{II-(37)}$$

Où N correspond au nombre total d'électrons, ψ_m sont les orbitaux de Kohn-Sham de particule unique, et ϵ_m les valeurs propres du Hamiltonien de Kohn-Sham.

Il existe des codes différents qui permettent de calculer les propriétés vibrationnelles des solides en employant la DFPT. Le formalisme de perturbation utilisé est différent et se base par exemple sur : un orbital linéaire muffin tin (LMTO), une onde plane linéaire augmentée (LAPW), et la combinaison pseudopotentiel + ondes planes (PSP). Les calculs présentés ici ont été réalisés avec le code ABINIT [36], fondé sur un développement d'ondes planes des orbitales de Kohn-Sham. Il utilise l'approximation de pseudopotentiel pour le potentiel d'interaction électron-ion.

II.9.2. Perturbation dues aux contraintes

Si on applique une contrainte à un solide il subit une déformation. Cette déformation est dite élastique si, en relâchant la contrainte, le solide reprend sa forme d'origine. Si la déformation est suffisamment faible, elle sera linéairement proportionnelle à la contrainte, c'est la loi de Hooke [37], qui est défini grâce aux constantes élastiques.

Dans le cas tridimensionnel, on définit le tenseur de déformation ϵ_{ij} de la manière suivante : Soit x_i, x_j et x_k les coordonnées avant déformation le long d'axes quelconques et $X_i = x_i + u_i, X_j = x_j + u_j$ et $X_k = x_k + u_k$ les coordonnées après déformation. E l'énergie et Ω_0 le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système. Alors le tenseur des

déformations se définit par [38] :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{II-(33)}$$

Où : u déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre ;

i, j et k sont des indices cartésiens.

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

$$\frac{E}{\Omega_0} = \frac{E_0}{\Omega_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad \text{II-(34)}$$

Avec

$$C_{ijkl} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0} \quad C_{ij} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} \quad \text{II-(35)}$$

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

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad \text{II-(36)}$$

Donc

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad \text{II-(37)}$$

Et on définit, le tenseur des contraintes :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) \quad \text{II-(38)}$$

On se place près d'un point d'équilibre, l'énergie est minimale :

$$C_{ij} = \frac{1}{\Omega_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0} = 0 \quad \text{II-(39)}$$

Donc

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{II-(40)}$$

L'équation **II-(40)** définit la loi de Hooke. Sous une petite déformation, le réseau de Bravais déformé A' est obtenu à partir de réseau initial A par la relation suivante (les matrices A et A' sont définies par les coordonnées des trois vecteurs du réseau de Bravais) :

$$A' = (I + \varepsilon)A \quad \text{II-(41)}$$

Où I est la matrice identité.

Ainsi, la loi de Hooke se met sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad \text{II-(42)}$$

Le nombre des constantes élastique C_{ijkl} indépendantes nécessaires à la description du comportement élastique d'un solide cristallin dépend de sa symétrie.

Les constantes élastiques permettent 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 élastique.

II.11. Code de calcul : ABINIT

Tout le travail contenu dans ce mémoire a été effectué en utilisant le code **Abinit** [<http://www.abinit.org>] [39], est un logiciel permettant de trouver l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique de systèmes composés d'électrons et de noyaux (molécules et solides périodiques) grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, et la réponse linéaire (DFPT), en utilisant des pseudopotentiels et une base d'ondes planes. Abinit comprend également des options pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire, ou de générer la matrice dynamique, charge effective de Born et les tenseurs diélectriques.

Le programme Abinit est un programme de premiers principes qui permet de calculer les propriétés des molécules et des solides. Une des avantages de ce code est que c'est un logiciel libre. Abinit est un projet distribué sous licence GNU (GPL <http://www.gnu.org/copyleft/gpl.txt>) par lequel les sources soient et doivent rester librement accessibles à n'importe qui.

Références du Chapitre II :

- [1] E. Schrodinger. (Erste Mitteilung). Ann. Physik 79, (1926) 361.
- [2] E. Schrodinger. (Zweite Mitteilung). Ann. Physik 79, (1926) 489.
- [3] E. Schrodinger. (Vierte Mitteilung). Ann. Physik 81, (1926) 109.
- [4] E. Schrodinger. The Physical Review, 28, (1926), 1049.
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann Phys. 87, (1927) 457.
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 1928, 24, 89.
- [7] V. Fock, Z. Phys. 1930, 61, 126.
- [8] L. Thomas, Cambridge Philos.Soc, vol. 23, p. 542, 1927.
- [9] E. Fermi, Z. Phys, vol. 48, p. 73, 1928.
- [10] P. Hehnberg et W. Kohn, Phys. Rev. B, vol. 163, p. 864, 1964.
- [11] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. A. 1965, 140, 1133.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [13] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. (1980) 566-569.
- [14] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200-1211.
- [15] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.
- [16] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A*, vol. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- [17] D. C. Langreth and M. J. Mehl, "Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties," *Physical Review B*, vol. 28, pp. 1809-1834, 1983.
- [18] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*. 1988, 38, 1988.
- [19] J.P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids*, P. Ziesche et H. Eschrig (éd.), Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865.
- [21] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).
- [22] N. Troullier and J. L. Martins. *Solid State Commun.*74.613 (1990); *Phys. Rev. B*. 43.1993 (1991).
- [23] M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.*119, (1999) 67.
- [24] S. Baroni, A. dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density- functional perturbation theory, *Reviews of Modern Physics*, 73 (2001) 1-52.
- [25] <http://www.sers.york.ac.uk/~mijp1/teaching/grad-FPMM/practical-classes/MS-CASTEP-guid>.

- [26] Arup. Banerjee and Manoj. K. Harbola, Paramana Journal of Physics, Vol. 49. No. 5. November (1997) 455.
- [27] Pablo Fernandez, Andrea Dal Corso, and Alfonso Baldereschi; arXiv : cond-mat / 9805281 v1[cond-mat.mtrl-sci], 22 May (1998).
- [28] P.D. De Cicco and F.A. Johnson. Proc. R. Soc. London Ser. A, 310 :111, 1969.
- [29] R. Pick, M.H. Cohen, and R.M. Martin. Microscopic theory of force constants in the adiabatic approximation. Phys. Rev. B, 1 :910, 1970.
- [30] M. Born and J. R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. Ann. Phys., 84 :457, 1927.
- [31] H. Hellmann. Einführung in die quantenchemie. Deticke, Leipzig, 1937.
- [32] R.P. Feynman. Forces in molecules. Phys. Rev., 56 :340, 1939.
- [33] S. Baroni, P. Giannozzi, and A. Testa. Green's-function approach to linear response in solids. Phys. Rev. Lett., 58 :1861, 1987.
- [34] X. Gonze. Adiabatic density-functional perturbation theory. Phys. Rev. A, 52 :1096, 1995.
- [35] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from densityfunctional perturbation theory. Rev. Mod. Phys., 73 :515, 2001.
- [36] Le code ABINIT est un projet commun de l'Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, et autres collaborateurs.
- [37] Martin H. Sadd, Elasticity theory, applications, and numerics, Elasevie Butterworth-Heinemann (2005)
- [38] J. F. Nye, Physical Properties of Crystal: Their representation by tensors and matrices. Oxford University Press, (1985)
- [39] ABINIT: first-principles approach to material and nanosystem properties, Computer Physics Communications 180, 2582-2615 (2009). Voir aussi le site web www.abinit.org.

Chapitre III:
Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats et les interprétations sur la stabilité mécanique et dynamique de composé La_2B . La première partie, nous allons mettre notre composant dans un plusieurs structures de type RX_2 , ensuite nous déterminons leurs propriétés structurales. La deuxième partie de ce chapitre on a calculé les constantes élastiques et les fréquences de vibration au centre de la zone de Brillouin (point Γ), afin d'étudier la stabilité mécanique et dynamique. Dans la dernière partie, on va étudier la dispersion des phonons ainsi que les propriétés thermodynamiques pour la structure la plus stable.

III.2. Détails de calcul

Dans notre travail, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbé (DFPT), en utilisant la méthode du pseudo potentiel avec les ondes planes (PP-PW), implémentée dans le code ABINIT. Le potentiel d'échange-corrélation (XC) est traité par l'approximation du gradient généralisé paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA-PBE) [1], sachant que les configurations électroniques atomiques utilisées dans cette étude sont **B** : $[\text{He}] 2s^2 2p^1$ et **La** : $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$, on a traité seulement les états de valence.

En tout premier lieu, nous avons choisi les structures les plus simples de type RX_2 pour éviter le temps de calcul le plus long et la capacité de RAM élevée, donc notre choix est (Fe_2B , Cr_2B , Be_2B , Ag_2Te , Zn_2Mg , Al_2Cu , Cu_2Mg , Ag_2O , AlB_2 , FeS_2). Deuxièmes, on a varié la grille des K-points de la première zone de Brillouin (ZB) selon chaque structure, et la valeur de l'énergie cinétique de coupure E_{cut} égale 50 Hartree. Pour la détermination des dispersions des phonons, nous avons changé l'énergie de coupure à 60 Hartree.

III.3. Propriétés structurales


Avant tout calcul, il faut tout d'abord optimiser la structure pour obtenir une structure relaxée plus stable qui correspond à une énergie totale minimale par minimisation de la pression et des forces exercés sur chaque atome du solide, dites forces d'Hellmann-Feynman [2,3]. La structure est optimisée en variant les paramètres de maille (a, b, c), et les coordonnées des ions dans la maille (x, y, z), tout en respectant la symétrie de chaque structure. Nous avons utilisé l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfard-Shanno (**BFGS**), implémenté dans le code ABINIT. Les résultats de l'optimisation et les distances interatomique, sont rapportés


dans le **Tableau III.1**.

La visualisation cristalline de nos structures a été obtenue en utilisant le programme de visualisation 3D VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) [4]. Ces structures sont illustrées sur les figures de **III-1** à **III-10**, avec leurs les positions atomiques.

Tableau III-1: Les propriétés structurales des différentes structures ; les Paramètre du réseau optimal et les distances interatomiques.

prototypes	Groupe d'espace (N°)	Système cristalline	Paramètre de maille optimale(Å)	d_{La-B} (Å)	d_{La-La} (Å)	d_{B-B} (Å)	Multiplie cité de Z
Fe₂B	I-42m (121)	Tétragonal	$a= 3.44708,$ $c= 4.05034$	1.1474 2.029	1.861	2.437	2
Cr₂B	I 4/m c m (140)	Tétragonal	$a= 6.86856 ;$ $c=5.87094$	0.63100 4.89762 3.02123	3.54832 3.19525	2.93547 4.85681 3.43428	2
Be₂B	Fm-3m (225)	Cubique	$a= 4.80362$	2.08003	2.40181 3.39667 4.16006	3.39667 4.80362	1
Ag₂Te	Pc (7)	Monoclinique	$a=8.52264;$ $b= 4.64461;$ $c= 9.20837$	2.01131 2.28188	2.32230 2.27619	2.32230	4
MgZn₂ (C14)	P6 ₃ /mmc (194)	Hexagonal	$a= 9.98862;$ $c= 6.29699$	2.60955	3.14849	1.58898	4
Al₂Cu (C16)	I4/mcm (140)	Tétragonal	$a= 6.95183 ;$ $c= 5.93820$	0.65713	3.24697	2.96910	2
Cu₂Mg (C15)	Fd-3m (227)	Cubique	$a= 9.08720$	3.76735 1.96744	3.93487	2.27180	2
Ag₂O (C3)	Pn-3m (224)	Cubique	$a= 5.98453$	2.59138	4.23170	5.18276	2
AlB₂ (C32)	P6/mmm (191)	Hexagonal	$a= 4.40091 ;$ $c=5.16706$	3.62362	4.40091	2.54087	1
FeS₂ (C2)	Pa-3 (205)	Cubique	$a= 5.41700$	2.26359	2.16173	3.83040	4

 La
 Aux positions
 (0.16670, 0.16670, 0.20000)

 B
 Aux positions
 (0.00000, 0.00000, 0.00000)
 (0.00000, 0.00000, 0.50000)

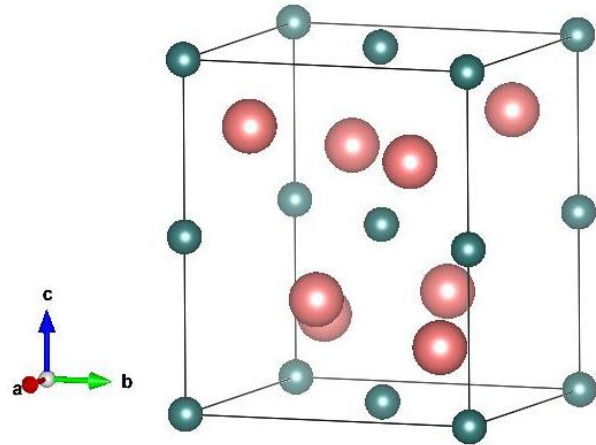




Figure III-1: Structure de type Fe_2B .

 La
 Aux positions
 (0.18504, 0.68504, 0.00000)
 (0.31496, 0.18504, 0.00000)

 B
 Aux positions
 (0.75000, 0.75000, 0.50000)

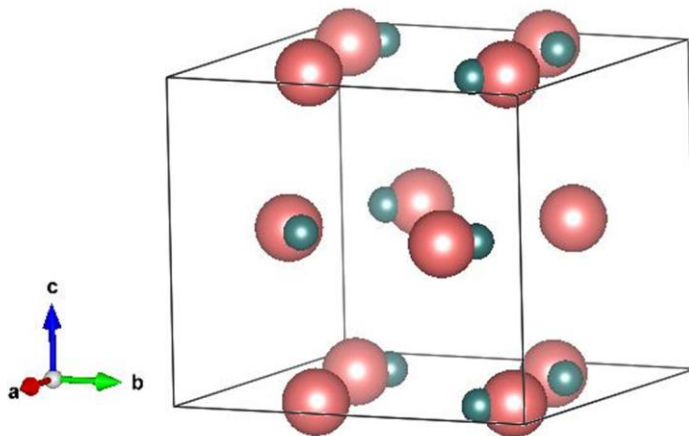




Figure III-2: Structure de type Cr_2B .

 La
 Aux positions
 (0.25000, 0.25000, 0.25000)
 (0.75000, 0.75000, 0.75000)

 B
 Aux positions
 (0.00000, 0.00000, 0.00000)

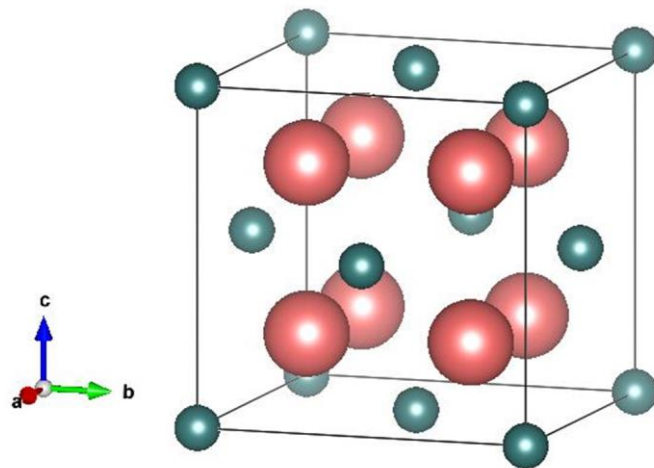


Figure III-3: Structure de type Be_2B .



Aux positions

- (-0.00069, 0.25000, 0.37286)
- (1.00069, 0.75000, 0.62714)
- (-0.00069, 0.25000, 0.87286)
- (1.00069, 0.75000, 0.12714)
- (0.39150, 0.75000, 1.07205)
- (0.60850, 0.25000, -0.07205)
- (0.39150, 0.75000, 0.57205)
- (0.60850, 0.25000, 0.42795)



Aux positions

- (0.23952, 0.25001, 0.23915)
- (0.76048, 0.74999, 0.76085)
- (0.23952, 0.24999, 0.73915)
- (0.76048, 0.75001, 0.26085)

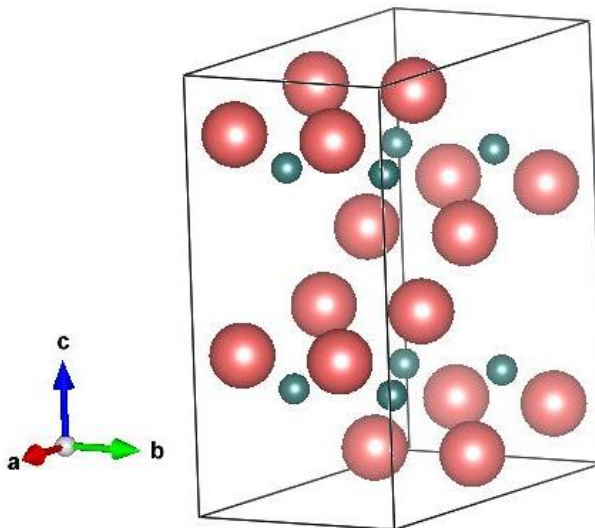


Figure III-4: Structure de type Ag_2Te .



Aux positions

- (0.33333, 0.66667, -0.12383)
- (0.66667, 0.33333, 0.37617)



Aux positions

- (0.00000, 0.00000, 0.00000)
- (0.37932, 0.18966, 0.25000)
- (0.81034, 0.62068, 0.25000)
- (0.18966, 0.81034, 0.75000)

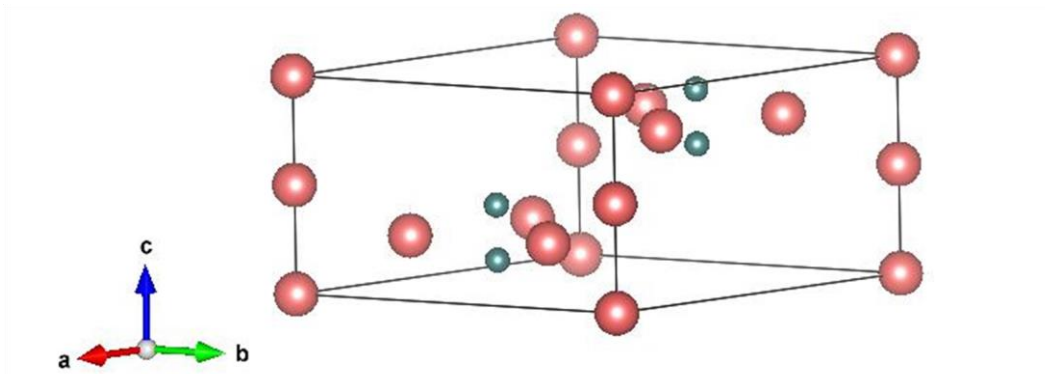




Figure III-5: Structure de type $MgZn_2$.

 La
 Aux positions
 (0.18316, 0.68316, 0.00000)
 (0.31684, 0.18316, 0.00000)

 B
 Aux positions
 (0.75000, 0.75000, 0.50000)

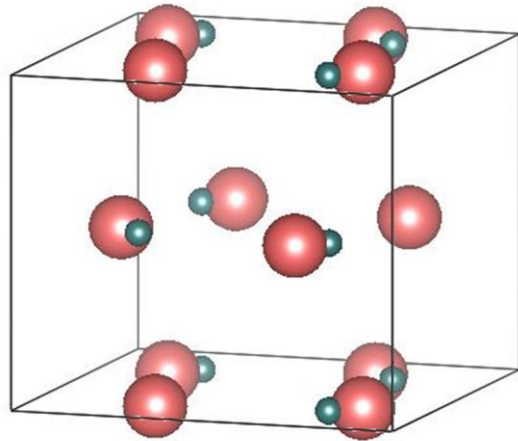
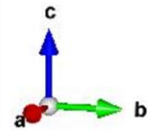




Figure III-6: Structure de type Al_2Cu .

 La
 Aux positions
 (0.00000, 0.00000, 0.00000)
 (0.00000, 0.50000, 0.00000)

 B
 Aux positions
 (0.37500, 0.37500, 0.37500)
 (0.62500, 0.62500, 0.62500)

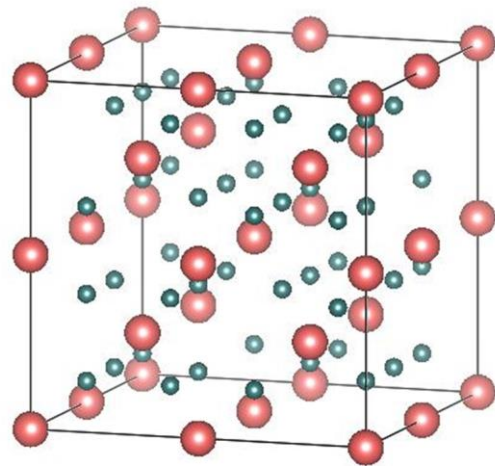
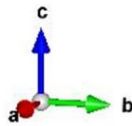




Figure III-7: Structure de type Cu_2Mg .

 La
 Aux positions
 (0.25000, 0.25000, 0.25000)
 (0.25000, 0.75000, 0.75000)

 B
 Aux positions
 (0.00000, 0.00000, 0.00000)

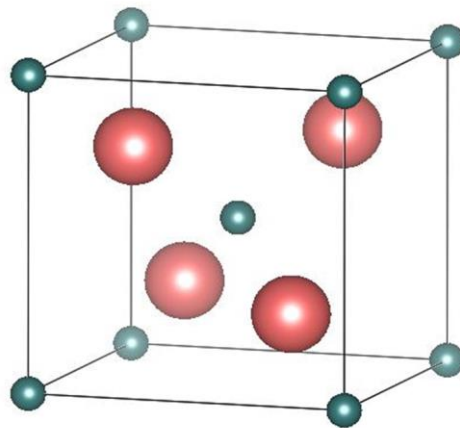
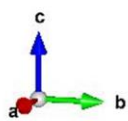


Figure III-8: Structure de type Ag_2O .

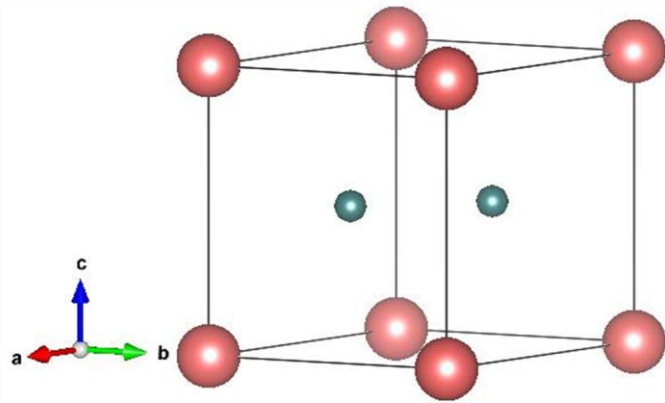
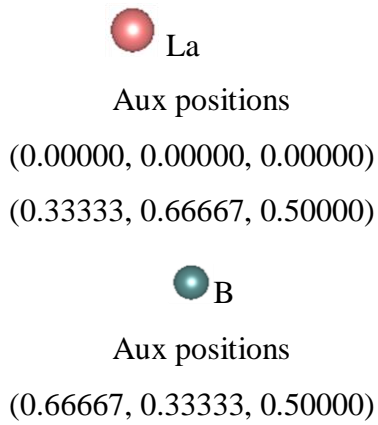


Figure III-9: Structure de type AlB_2 .

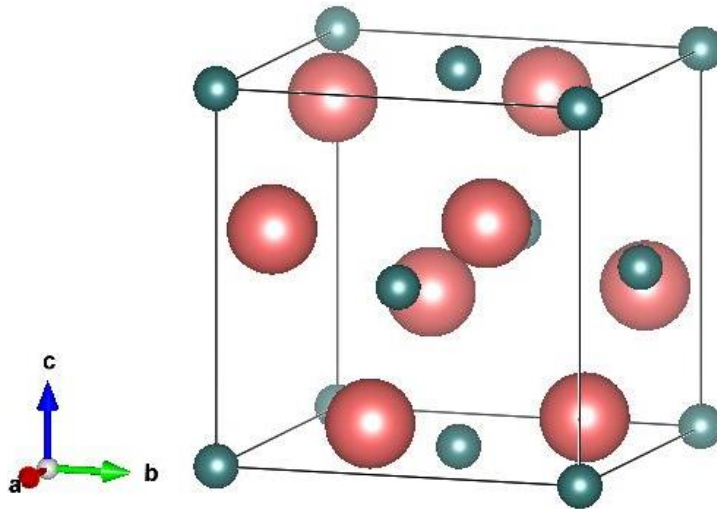
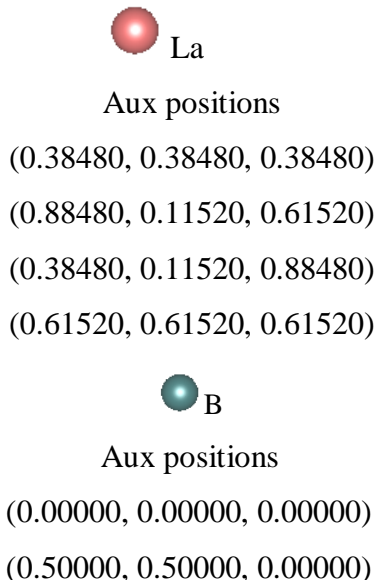


Figure III-10: Structure de type FeS_2 .

III.4. Stabilité mécanique et dynamique

Les constantes mécaniques et les fréquences des phonons sont indispensables afin d'affirmer si le composé est mécaniquement et dynamiquement stable ou pas, pour cela, nous avons déterminé les constantes élastiques et les fréquences des phonons au point (Γ) de composé La_2B dans les différentes structures de type RX_2 , en utilisant la DFPT implémentée dans le code ABINIT.

III.4.1. Stabilité mécanique

III.4.1.1. Les conditions de stabilité mécanique

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [5,6]. Les critères de stabilité ont été obtenir en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi une condition nécessaire à la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques (C_{ij}) soit positivement définie (critère de Born).

a. Système Cubique :

Le système cristallin cubique a la forme la plus simple de matrice élastique, avec seulement trois constantes indépendantes, C_{11} , C_{12} et C_{44} , réparties dans la matrice comme suit :

$$C_{cubique} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad \text{III-(1)}$$

Remarque : dans cette notation, les points sont utilisés pour indiquer des éléments non nuls contraints par la nature symétrique de la matrice.

Les conditions de stabilité pour le système cubique sont bien connues et sont souvent appelées les « critères de stabilité de Born » dans les équations au-dessous [7] :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{array} \right. \quad \text{III-(2)}$$

b. Classes hexagonales et tétraogales

Les deux classes de Laue du système cristallin hexagonal, ainsi que la classe tétraogale (I) (4/mmm), ont la même forme pour la matrice élastique :

$$C_{hexa/tetra\ I} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad \text{III-(3)}$$

Les cristaux de la classe tétraogale (I) ont donc six constants élastiques indépendants,

alors que ceux avec un système cristallin hexagonal n'en ont que cinq, en raison de la relation ajoutée :

$$C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2 \quad \text{III-(4)}$$

Les quatre conditions nécessaires et suffisantes suivantes pour la stabilité mécanique dans le cas hexagonal et tétragonal (I) [7] :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{11} > |C_{12}| \\ 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0 \\ C_{66} > 0 \end{array} \right. \quad \text{III-(5)}$$

(Où la condition sur C_{66} , l'éq III-(4), est redondante avec la première, pour le cas hexagonal).

c. Système monoclinique

Les constantes élastiques pour le système monoclinique sont constituées de treize paramètres indépendants (C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} , C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{15} , C_{25} , C_{35} et C_{46}), réparties dans la matrice comme suit :

$$C_{\text{monoclinique}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{11} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & C_{36} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{45} & C_{55} & 0 \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad \text{III-(6)}$$

Les critères de stabilité de Born nécessaires et suffisants sont donnés par les équations suivants [8] :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{ii} > 0, i = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{33})] > 0 \\ (C_{33}C_{55} - C_{35}^2) > 0 \\ (C_{44}C_{66} - C_{46}^2) > 0 \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0 \\ [C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33}] > 0 \\ \{2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] \\ - [C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}g\} \\ > 0 \end{array} \right. \quad \text{III-(7)}$$

$$\text{Où } g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{33}C_{12}^2 + C_{12}C_{13}C_{23}$$

III.4.1.2. Constants élastique C_{ij}

Les valeurs calculées des constantes élastiques sont présentées dans les tableaux III-2 et III-3, pour les différentes structures. Aucune valeur expérimentale ou théorique pour ces quantités n'est rapportée dans la littérature. C'est pourquoi la comparaison avec d'autres résultats n'est pas possible.

Tableau III-2: Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) pour les différentes structures de type RX_2 .

élastiques	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Fe₂B	-572.350	3276.794	3353.212	-612.018	-1979.374	-1945.425
Cr₂B	-868.005	6578.247	7330.257	-1485.726	-4401.553	-4312.534
Be₂B	367.370	3989.192			-2653.900	
Zn₂Mg	30.977	15.837	6.706	26.782	-22.801	7.554
Al₂Cu	-228.912	380.674	20.335	114.173	40.191	41.658
Cu₂Mg	59.856	21.516			37.698	
Ag₂O	55.036	32.537			23.890	
AlB₂	237.808	15.418	-13.090	166.330	98.324	111.275
FeS₂	81.784	31.498			27.791	

Tableau III-3: Les constantes élastiques pour le composé La_2B dans la structure Ag_2Te (en GPa).

C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	
-432.904	-451.377	-452.663	-1437.230	-1421.932	-1436.207	
C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{15}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
2422.568	2425.197	2427.954	14.154	-11.828	6.018	0.691

Il est clairement démontré que les critères relatifs à la stabilité mécanique de Born-Huang [5,6] sont satisfaits, exprimés par les relations III-(2), III-(4) et III-(5) pour les structures **Ag₂O**, **Cu₂Mg**, **FeS₂**, et **AlB₂**, respectivement, d'où les structures considérées pour le composé La_2B sont mécaniquement stables.

Par contre les autres structures : **Fe₂B**, **Cr₂B**, **Be₂B**, **Ag₂Te**, **Al₂Cu** et **MgZn₂**, sont mécaniquement instables, puisque les conditions de stabilité mécanique III-(2), III-(4), III-(5) et III-(7) pour ce type des structures ne sont pas vérifiées.

III.4.2. Stabilité dynamique

Dans un solide cristallin les atomes sont placés de manière très ordonnée, ce sont les forces interatomiques qui leur confèrent leur arrangement spécifique. Si on déplace légèrement un atome de la position initiale et qu'on le relâche, il se met à osciller, étant donné que cet atome est relié aux autres atomes par les forces électrostatiques, les autres atomes du cristal se mettront eux aussi à vibrer. Il y aura alors propagation d'une onde de déformation dans le solide, la quantité d'énergie que peut posséder cette vibration cristalline est appelée phonon.

Dans la physique de la matière condensée l'étude des phonons joue un rôle important dans la stabilité dynamique de cristal, et donne un grand nombre des propriétés physiques dont la capacité calorifique, la conductivité thermique et la conductivité électrique.

Afin d'étudier la stabilité dynamique de notre composant, nous allons calculer les fréquences des phonons seulement au point Γ , ce point est le centre de la première zone de Brillouin avec les coordonnées Γ (0 0 0) pour les différentes structures. Les tableaux III-4 et III-5 montrent les fréquences des phonons au point Γ de notre composé dans différentes structures.

D'après les tableaux III-4 et III-5, les fréquences des phonons sont toutes positives au point Γ pour les structures : **Fe₂B**, **Be₂B**, **Ag₂Te**, **Al₂Cu**, **Ag₂O** et **FeS₂**, cela confirme la stabilité dynamique du composant **La₂B** dans ces structures. Par contre, dans les autres structures : **Cr₂B**, **Zn₂Mg**, **Cu₂Mg** et **AlB₂**, il existe plusieurs modes (imaginaires fréquences négatives) au point Γ , ceci indique que ces structures sont dynamiquement instables.

Tableau III-4: Les fréquences des phonons (en Cm^{-1}) au point Γ de différentes structures.

Numéro de mode	Fe ₂ B	Cr ₂ B	Be ₂ B	Ag ₂ Te	Zn ₂ Mg	FeS ₂
1	0	-9.571728	0	0	-41.63532	0
2	0,18477	-0.1362771	0,00000083	0,00947503	-29.77789E	0.000001
3	0,18476	0.02450113	0,00000334	0,01920568	-0.09510439	0.000004
4	51,83686	0.02448495	450,91613	31,25688	-0.09509605	39,30218
5	86,79374	61.31159	450,91613	33,893	0.008200370	39,30218
6	88,27191	75.30757	450,91613	38,66205	13.95267	39,30218
7	90,49044	97.08344	807,44553	39,11706	13.95267	64,06281

8	109,37845	<i>112.3006</i>	807,44553	41,30686	<i>18.50388</i>	72,75347
9	112,45535	<i>112.3006</i>	807,44553	62,44295	<i>18.50388</i>	72,75347
10	112,45535	<i>114.6202</i>		63,58949	<i>23.88712</i>	72,75347
11	113,45605	<i>114.6202</i>		70,35455	<i>23.88712</i>	79,23696
12	113,45605	<i>127.8583</i>		71,03632	<i>30.00458</i>	87,61933
13	293,36905	<i>201.6076</i>		80,87936	<i>30.00458</i>	87,61933
14	303,83385	<i>201.6076</i>		81,16393	<i>38.60783</i>	93,08599
15	333,59305	<i>201.6076</i>		84,03206	<i>41.94578</i>	93,08599
16	333,59305	<i>253.3950</i>		84,64615	<i>43.44845</i>	100,23479
17	353,47445	<i>253.3950</i>		86,34059	<i>43.44845</i>	100,23479
18	353,47445	<i>265.7513</i>		90,13513	<i>59.44208</i>	100,23479
19				96,68629	<i>59.44208</i>	114,72274
20				106,96577	<i>90.25837</i>	114,72274
21				107,24057	<i>90.25837</i>	114,72274
22				109,87867	<i>121.4238</i>	122,26674
23				113,96717	<i>122.7600</i>	122,26674
24				116,23667	<i>136.5313</i>	122,26674
25				198,57567	<i>137.9293</i>	215,72433
26				204,95147	<i>144.0894</i>	215,72433
27				208,28737	<i>241.2934</i>	215,72433
28				208,59347	<i>241.2934</i>	254,89354
29				211,52497	<i>261.4510</i>	297,05105
30				217,75787	<i>261.4510</i>	297,05105
31				231,29827	<i>363.6566</i>	309,98825
32				234,66467	<i>363.6566</i>	309,98825
33				348,15567	<i>365.1403</i>	309,98825
34				351,09347	<i>365.1403</i>	341,09604
35				351,55217	<i>940.5600</i>	341,09604
36				378,68187	<i>943.3406</i>	341,09604

Tableau III-5: Les fréquences des phonons au point Γ de différence structures.

Numéro de mode	Al ₂ Cu	Cu ₂ Mg	Ag ₂ O	AlB ₂
1	0	-136.7741	0	-50.03947
2	0	-136.7741	0	412.8851
3	0	-136.7741	0	412.8851
4	10.85702	-136.3050	35,73507	469.9516
5	62.74370	-136.3050	35,73507	523.1153
6	79.18037	-136.3050	35,73507	523.1153
7	101.9513	-88.46610	68,58123	1015.114
8	118.7562	-88.46610	68,58123	1026.963
9	118.7562	-88.46610	68,58123	1026.963
10	119.0895	-35.50336	90,18126	
11	119.0895	-35.50332	90,18126	
12	139.5595	-35.50321	145,2599	
13	201.3457	66.02291	348,5746	
14	240.6368	66.02291	348,5746	
15	243.4751	145.2596	348,5746	
16	243.4751	145.2596	372,8247	
17	256.5083	145.2596	372,8247	
18	256.5083	220.7109	372,8247	

III.5. Dispersion des phonons

Pour Confirmer la stabilité de composant La_2B dans les structures Ag_2O , AlB_2 et FeS_2 , on a calculé la dispersion des phonons le long des points de hautes symétries de la zone de Brillouin et les densités d'états totale (TDOS) et partielle des phonons (PDOS), sont présentées dans les figures III-11 à III-16, respectivement.

Les bandes de dispersion des phonons calculée du composé La_2B (figure III-11) dans la structure Ag_2O a présenté des modes imaginaires (fréquences négatives) au long des points de haute symétrie ; ceci démontre que ce composé dans cette structure est dynamiquement instable.

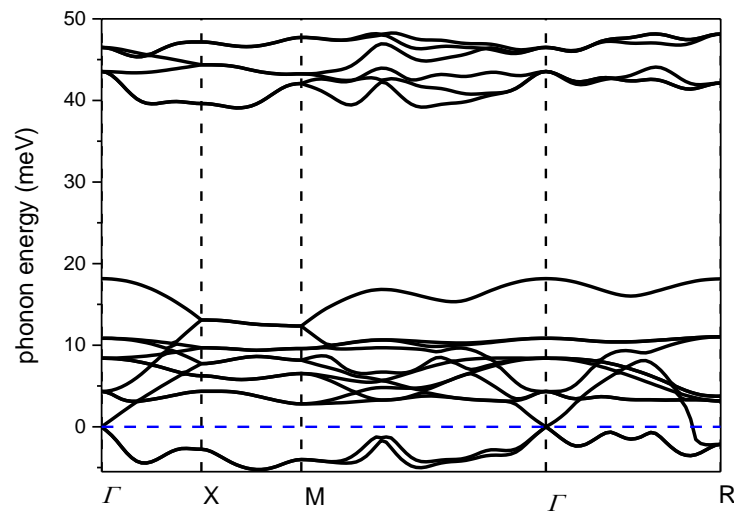


Figure III-11: Le spectre de phonons du composé La_2B dans la structure Ag_2O .

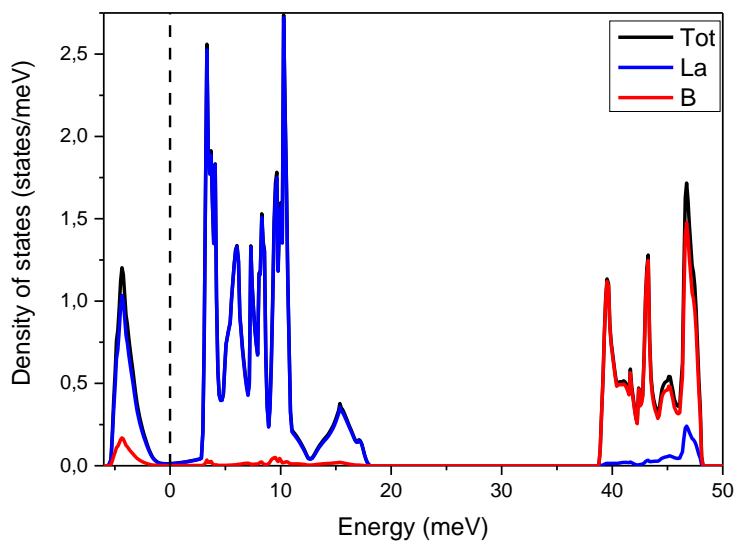


Figure III-12 : La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La_2B dans la structure Ag_2O .

D'après la figure III-13, la dispersion de phonons montre qu'il existe plusieurs modes imaginaires au long des points de hautes symétries, ceci démontre que ce composant est dynamiquement instable dans la structure AlB_2 .

La figure III-15, est montrée que le spectre de dispersion des phonons dans la structure FeS_2 , ne manifeste aucune fréquence négative, ce qui démontre la stabilité dynamique du notre composé dans cette structure.

On peut facilement observer à partir des densités d'états totales (TDOS) et partielles des phonons (PDOS) (voir la figure III-16), de La_2B dans la structure FeS_2 que :

- 1- Le spectre des phonons est divisé en trois intervalles de fréquences autorisées séparés par deux bandes interdites.
- 2- L'intervalle des basses fréquences, est attribué aux vibrations de l'atome Lanthane avec une légère contribution de l'atome de Bore, tandis que l'intervalle des hautes fréquences, est dominée par le mouvement des atomes de **B**, avec une faible contribution de l'atome de **La**. Donc la première bande interdite est due à la différence de masse entre de l'atome de Lanthane et l'atome de Bore, cette bande est de l'ordre de 11.87782 MeV.
- 3- La deuxième bande interdite est située dans la région haute fréquence, est due principalement à différence entre les modes optiques longitudinales et les modes optiques transversales de l'atome de B.

Finalement, on conclut que la structure cubique FeS_2 est la plus stable mécaniquement et dynamiquement parmi toutes les structures considérées.

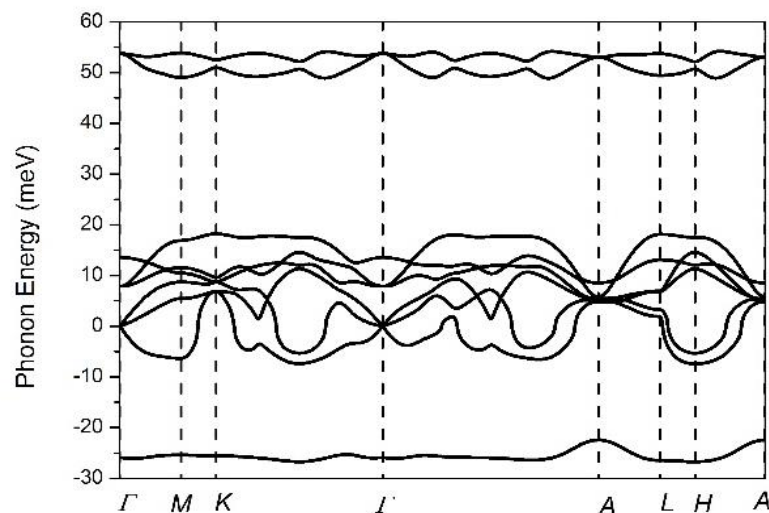


Figure III-13: Le spectre de phonons du composé La_2B dans la structure AlB_2 .

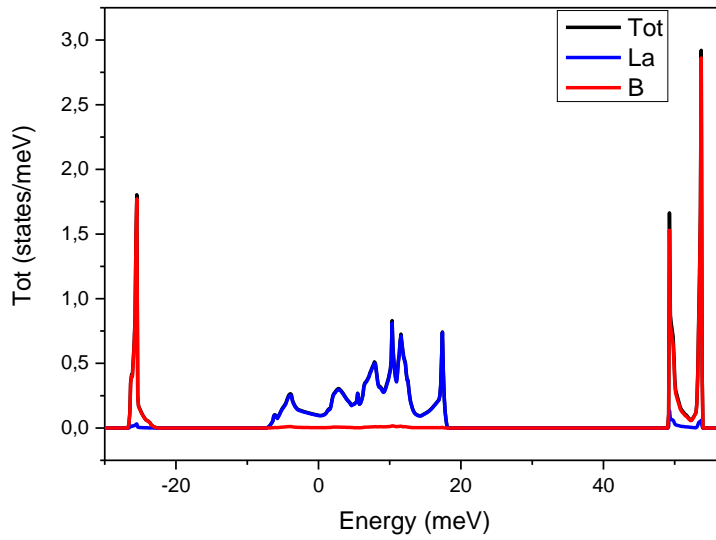


Figure III-14: La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La_2B dans la structure AlB_2 .

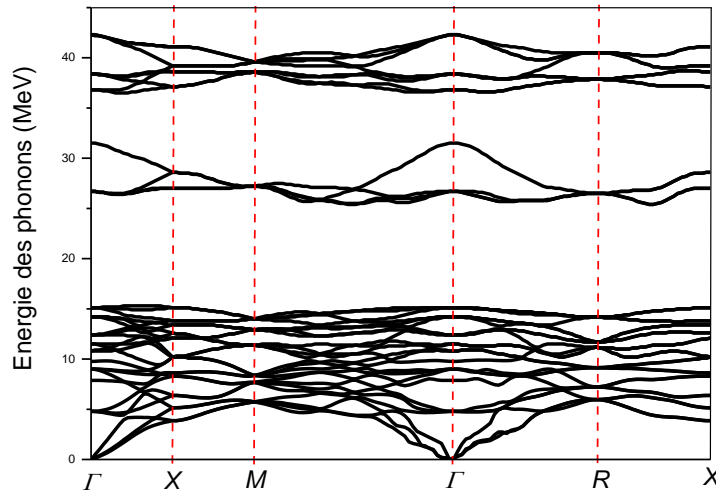


Figure III-15 : Le spectre de phonons du composé La_2B dans la structure FeS_2 .

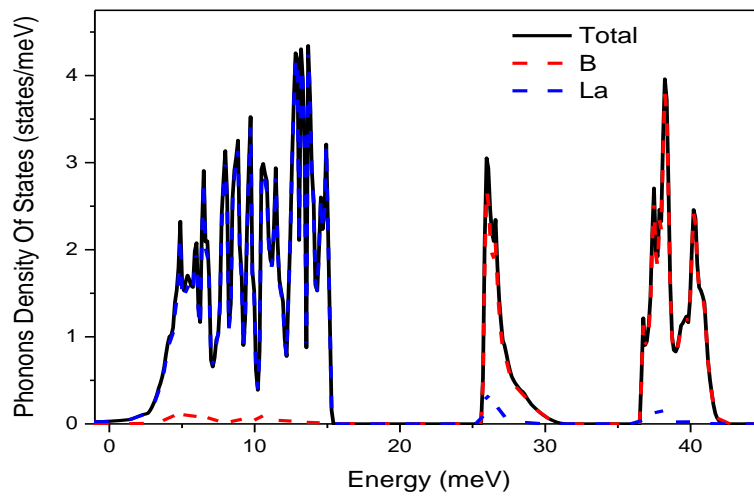


Figure III-16: La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La_2B dans la structure FeS_2 .

III.6. Propriétés Thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques jouent un rôle très important dans la compréhension de la réponse thermique due aux vibrations des atomes du solide qui est étudié la variation des grandeurs physiques en fonction de la température. Nous avons étudié la variation de l'énergie interne, l'énergie libre de vibration, la capacité thermique et l'entropie pour le composé La_2B dans la structure FeS_2 en se basant sur l'approximation quasi-harmonique (QHA) [9].

L'approximation harmonique se développe sur le modèle des phonons harmoniques de dynamique du réseau. Le modèle des phonons harmoniques indique que toutes les forces interatomiques sont purement harmoniques, mais un tel modèle est insuffisant pour expliquer la dilatation thermique, car la distance d'équilibre entre les atomes dans un tel modèle est indépendante de la température c'est-à-dire l'influence de la température sur la géométrie du système est négligeable. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser l'approximation quasi-harmonique, Cette dernière garde la simplicité du comportement harmonique, et tient compte des effets anharmoniques, à travers les effets externes.

III.6.1. Variation des paramètres thermodynamique en fonction de la température

III.6.1.1. L'énergie interne

L'énergie interne est une fonction d'état due à la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Elle est correspondante aux énergies cinétiques que l'on peut assimiler à l'agitation thermique des particules et à toutes les énergies potentielles d'interaction comme les énergies de liaison chimique et aux énergies d'interaction entre les nucléons.

Dans l'approximation quasi-harmonique l'énergie interne est donnée par [10,11] :

$$\Delta E = \frac{\hbar}{2} r \int_0^\infty \omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T}\right) g(\omega) d\omega \quad \text{III-(7)}$$

Où r est le nombre de degrés de liberté dans la cellule unitaire, K_B est la constante de Boltzmann, ω est la fréquence des phonons, $g(\omega)$ est la densité d'états des phonons.

III.6.1.2. L'énergie libre

En thermodynamique l'énergie libre F ou l'énergie de Helmholtz est une fonction d'état extensive dont la variation qui permet d'obtenir le travail dans une transformation réversible à température constante.

Dans l'approximation quasi-harmonique l'énergie libre de vibration est donnée par [11,12] :

$$\Delta F = rK_B \int_0^{\omega_{max}} \ln \left(2 \sin h \frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad \text{III-(8)}$$

Les variations de l'énergie interne et l'énergie libre en fonction de la température pour le composé **La₂B** dans la structure **FeS₂** sont illustrées sur les figures **III-17**, **III-18**.

Nos résultats suggèrent que l'énergie interne augmente linéairement avec l'augmentation de la température alors que l'énergie libre diminue.

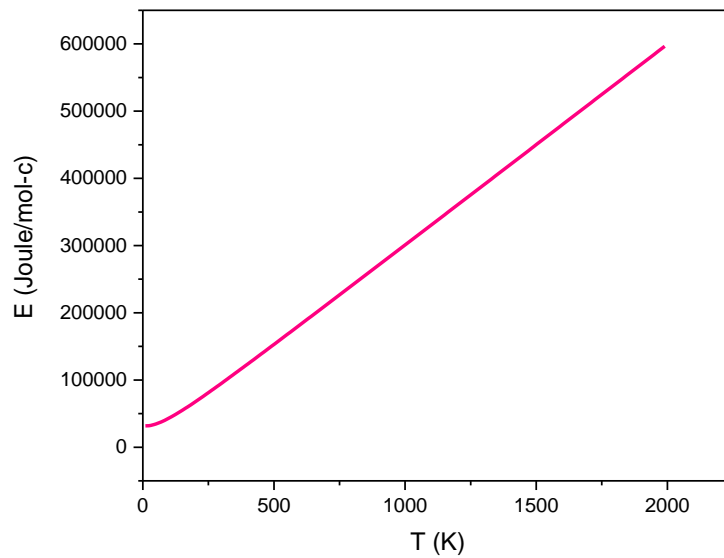


Figure III-17: La variation de l'énergie interne E en fonction de la température.

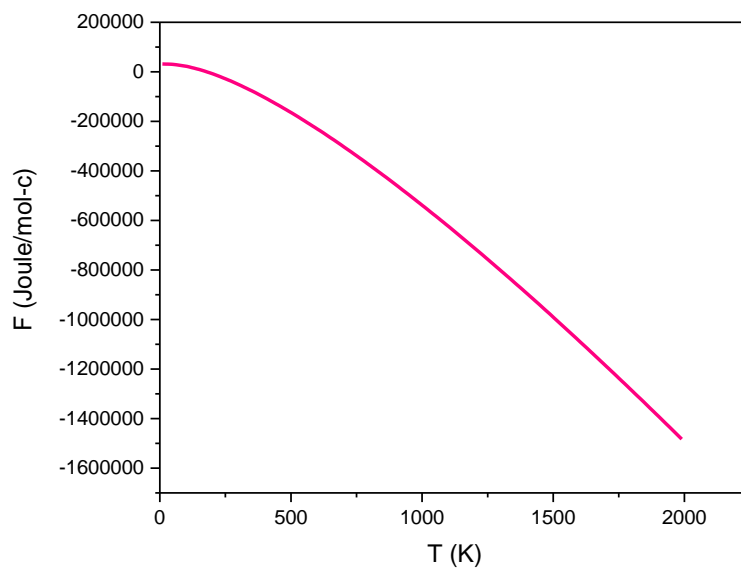


Figure III-18: La variation de l'énergie libre F en fonction de la température.

III.6.1.3. La capacité thermique

La capacité thermique, représente l'énergie thermique qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température exprimée en Joule/K. mol.

Dans l'approximation quasi-harmonique la capacité thermique est donnée par [10,11] :

$$C_V = rK_B \int_0^\infty \left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1\right]^2} g(\omega) d\omega \quad \text{III-(9)}$$

La variation de la capacité thermique a volume constant C_V en fonction de la température pour le composé **La₂B** dans la structure **FeS₂** est illustrée sur la figure **III-19**.

Pour des températures inférieures à 200K, la chaleur spécifique C_V augmente rapidement avec la température, et au-delà de cette valeur elle augmente lentement avec la température et converge vers une valeur limite. Cette valeur, connue sous le nom de la limite de Delong-Petit, est égale à 300 J/K.mol-c , ce qui correspond à $3R \times n = 36R$. Où ($n=12$) est le nombre d'atome par cellule unitaire, et $R=8,314 \text{ J/K.mol}$ est la constante des gaz parfait.

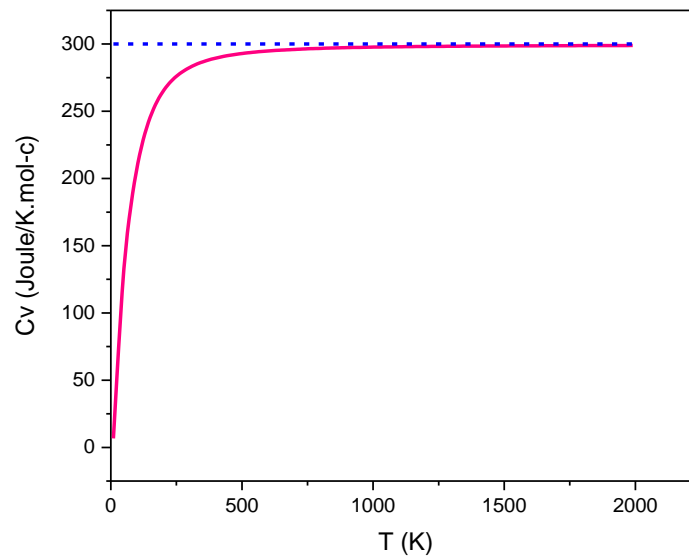


Figure III-19: La variation de la capacité thermique C_V en fonction de la température.

III.6.1.4. L'entropie

En thermodynamique, l'entropie est une fonction d'état extensive notée S , exprimée en Joule/K.mol.

L'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, moins ses éléments sont ordonnés liés entre eux capables de produire des effets mécaniques.

Dans l'approximation quasi harmonique l'entropie est donnée par [10,11] :

$$\Delta S = rK_B \int_0^\infty \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right) \left[\coth \frac{\hbar\omega}{2K_B T} - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \frac{\hbar\omega}{2K_B T} \right] \right\} g(\omega) d\omega \quad \text{III-(10)}$$

La variation de l'entropie S en fonction de la température pour le composé La_2B dans la structure FeS_2 est illustrée sur la figure III-20. On peut constater sur la figure que l'entropie S augmente rapidement avec la température, elle prend une valeur finie à basse température lorsque la grandeur de la masse des constituants s'approche et change graduellement avec la température.

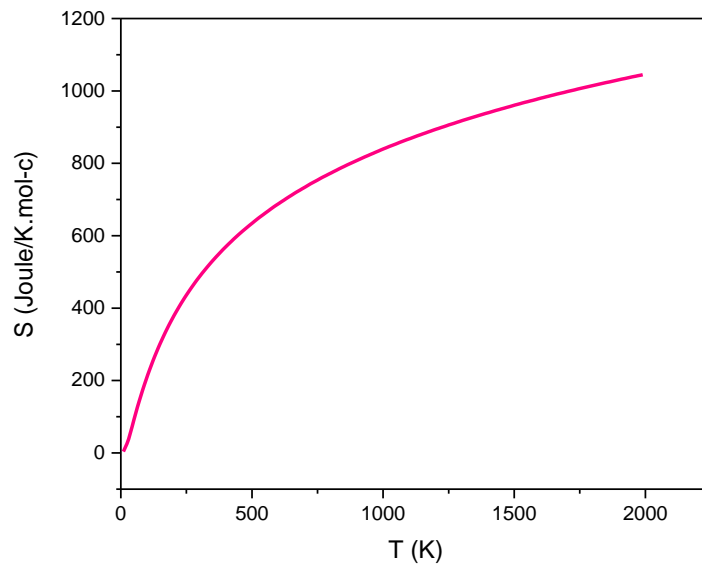


Figure III-20: La variation de l'entropie S en fonction de la température.

Références du Chapitre III

- [1] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77 (18), 3865.
- [2] H. Hellmann. Franz Duetsche Leipzig (1937).
- [3] R. P. Feynman. *Phys. Rev.* 56. 340 (1939).
- [4] <http://jp-minerals.org/vesta/en/>
- [5] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **36**, 160 (1940).
- [6] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [7] Félix Mouhat and François-Xavier Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, 2014.
- [8] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, J. Meng, et al., *Phys. Rev. B* B76, 054115, 2007.
- [9] C. Y. Ho, *Thermal expansion of solids. Livre. I-4* (1998).
- [10] E. Tuncel , K. Colakoglu , E. Deligoz and Y. O. Ciftci, *J. Phys. Chemis. Solids.* 70, 371-378 (2009).
- [11] Haizhou Wang, Yongzhong Zhan and Mingjun Pang, *Computat. Mater. Science.* 50, 17-23 (2012).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans ce mémoire de Master s'est porté sur l'étude de la stabilité mécanique et dynamique de composant La_2B dans différentes structures de type RX_2 : Fe_2B , Cr_2B , Be_2B , Ag_2Te , Zn_2Mg , Al_2Cu , Cu_2Mg , Ag_2O , AlB_2 , FeS_2 en utilisant la méthode du pseudo-potentiels avec une base d'onde planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT) qui sont intégrés dans le code de calcul ABINIT avec l'approximation du gradient généralisé paramétrées par Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA-PBE) pour le terme d'échange et de corrélation.

Nous avons commencé par la détermination des propriétés structurales après l'optimisation des paramètres de maille et les positions atomiques, qui correspondent à une minimisation d'énergie totale et relaxation des structures, par l'utilisation de l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS). Ensuite nous avons calculé les constantes élastiques C_{ij} pour les différentes structures et les fréquences des phonons au point Γ .

Les résultats des C_{ij} montrent bien que les structures Ag_2O , Cu_2Mg , AlB_2 et FeS_2 , sont mécaniquement stables, par contre les autres structures sont mécaniquement instables. D'après les résultats des fréquences des phonons au point Γ , ainsi que la dispersion des phonons le long des points de hautes symétries de la zone de Brillouin et les densités d'états totales (TDOS) et partielles des phonons (PDOS), nous avons constaté que la structure cubique FeS_2 est la plus stable parmi toutes les structures considérées.

Finalement, Pour confirmer la stabilité de composant La_2B dans la structure FeS_2 , nous avons étudié les propriétés thermodynamiques à travers le calcul de la variation de l'énergie interne, l'énergie libre, la capacité calorifique et l'entropie en fonction de la température, dans le cadre de l'approximation quasi harmonique (QHA). Nous avons trouvé que tous les paramètres thermodynamiques sont variés positivement avec la température, cela confirme la stabilité de ce composant dans cette structure.

Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement mais il a le mérite de pouvoir être un point de départ pour des études plus complexes et plus poussées.

Enfin, comme suite à ce travail, on continue sur l'étude de stabilité de composant La_2B dans les autres structures restantes de type RX_2 jusqu'à ce que on arrive à la structure la plus stable.

En raison du manque de référence dans ce domaine, nous espérons que nos résultats pourraient servir des références pour de futures études.