

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté de *Technologie*

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : **Mécanique**

Présentée et soutenue publiquement
le 27 juin 2022

NOM Prénom
HAMDI Reguia
THEME

*Etude théorique par calcul ab-intio des effets de la boruration
des métaux sur les propriétés électroniques et mécaniques*

JURY :

Monsieur ZIDELMEL Sami, Président du jury, Professeur , Université Amar Telidji Laghouat

Monsieur BOUHADDA Youcef, **qualité** Examineur, Grade D. de recherche, CDER/URAER Ghardaïa

Monsieur BELADEL Brahim, **qualité** Examineur, Grade Professeur, Université Ziane Achour Djelfa

Monsieur GUEDDOUH Ahmed, **qualité** Examineur, Grade MCA, Université Amar Telidji Laghouat

Monsieur BENHORMA Hadj Aissa, **qualité** Encadreur, Grade, Professeur, Université Amar Telidji Laghouat

Monsieur LAGOUNE Brahim, **qualité** Invité, Grade MCA, Université Amar Telidji Laghouat

Dédicaces

A Mes très chers parents

*Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma
Reconnaissance éternelle et de mon infini amour.*

A mes enfants :

Rania,

Farah,

Atallah,

Abderrahmane.

A toute ma famille.

Remerciements

Je remercie tout d'abord Allah le très-haut de m'avoir donné la force pour franchir un pas vers le chemin du savoir et de réaliser ce modeste travail.

Je suis infiniment reconnaissante envers mon directeur de thèse Monsieur BENHORMA Hadj Aissa, Professeur à l'université Amar TELIDJI LAGHOUAT pour m'avoir guidée avec efficacité, tout en me laissant une part d'autonomie. Ses conseils et l'aide qu'il m'a apportée tout au long de ce travail ont été toujours très avisés. Je reconnais son entière disponibilité et sa faculté à inculquer connaissances et compétences. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance au Docteur LAGOUN Brahim, Maître de Conférences -A- à l'université Amar TELIDJI LAGHOUAT. Il a été comme co-encadreur, je le remercie pour son suivi, ses conseils judicieux, ses grandes qualités humaines et le soutien qu'il m'a constamment apporté en me faisant profiter de ses compétences et de son enthousiasme.

Mes grands remerciements s'adressent à Monsieur ZIDELMEL Sami, Maître de Conférences -A- à l'université Amar TELIDJI LAGHOUAT de me faire l'honneur de présider le jury.

Je tiens également à remercier Monsieur BELADEL Brahim, Professeur à l'université de Ziane ACHOUR -DJELFA, d'avoir accepté d'examiner mon travail et d'être membres du jury.

Je tiens également à remercier Monsieur BOUHADDA Youcef, Directeur de recherche CDER/URAER à GHARDAÏA, d'avoir accepté d'examiner ce travail, et de participer au jury de cette soutenance.

Un grand merci à Monsieur GUEDDOUH Ahmed, Maître de conférences à l'université -A- à Amar TELIDJI LAGHOUAT, pour le temps qu'il a bien voulu consacrer à l'examen de mon travail en tant qu'examineur.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Laboratoire de Physique des Matériaux (L.P.M) facultés des sciences, sous la direction du Professeur LEFKAIER Ibn Khaldoun, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à toutes celles et tous ceux qui m'ont donné le soutien moral et la volonté pour que ma thèse soit achevée, je citerai notamment le Docteur KHENCHOUL Salah, le Docteur CHARJET Abderrahmane, le Professeur HALIFA Bachir, docteur HOUYOU Zohra et tous les autres collègues que je ne peux pas tous les citer ici.

Liste des Tableaux

Tableau I.1 :	Caractéristiques des éléments de terres rares.....	9
Tableau I.2 :	Propriétés physiques des métaux de terres rares.....	10
Tableau I.3 :	Applications des terres rares par secteur.....	11
Tableau I.4 :	Paramètre de maille et distances interatomique pour les diborures de terres-rares.....	13
Tableau I.5 :	Paramètre de maille et distances interatomique pour les tétraborures de terres-rares.....	15
Tableau I.6 :	Paramètre de maille des borures type RE_2B_5	16
Tableau I.7 :	Paramètre de maille et distances interatomique pour les hexaborures de terres-rares.....	17
Tableau I.8 :	Paramètre de maille et distances interatomique pour les dodecaborures de terres-rares.....	19
Tableau I.9 :	Les propriétés magnétiques pour les différents borures de terres rares....	20
Tableau I.10:	Les points particuliers du diagramme des phases La-B.....	22
Tableau IV.1 :	Positions cartésiennes atomiques des structures cristallines LaB_6	72
Tableau IV.2 :	Le paramètre du réseau (a) et paramètre interne u calculés par les trois approches pour LaB_6 avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques....	73
Tableau IV.3 :	Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en GPa pour le composé LaB_6 .	74
Tableau IV.4 :	Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le rapport B/G , coefficient de poisson ν , la dureté de Vickers (H_V) et l'indice d'anisotropie universel A^U de LaB_6 et La.....	77
Tableau IV.5 :	Densité ρ , vitesse du son transversale V_t , longitudinale V_l , moyenne V_m et la température de Debye θ_D à pression nulle pour LaB_6	80
Tableau IV.6 :	Les paramètres du réseau (a et c) calculés par les trois approches pour LaB_4 avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.....	90
Tableau IV.7 :	Les constantes élastiques C_{11} , C_{33} , C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{33} en GPa à pression nulle pour le composé LaB_4	91
Tableau IV.8 :	Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le rapport B/G , coefficient de poisson ν , la dureté de Vickers (H_V) et l'indice d'anisotropie universel A^U de LaB_4	92
Tableau IV.9 :	Densité ρ , vitesse du son transversale V_t , longitudinale V_l , moyenne V_m et la température de Debye θ_D à pression nulle pour LaB_4	95
Tableau V.1 :	Les Paramètre du réseau optimal et les distances interatomiques du La_2B dans les différentes structures cristallines de type RX_2	109
Tableau V.2 :	Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) pour les différentes structures de type RX_2	114
Tableau V.3 :	Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa) pour les différentes structures de type RX_2 (suite)	114
Tableau V.4 :	Les fréquences des phonons (en Cm^{-1}) au point Γ de différentes structures.	116
Tableau V.5 :	Les fréquences des phonons au point Γ de différentes structures.....	117

Liste des Figures

Figure I.1.	<i>Classification périodique de Mendeleïev des éléments</i>	8
Figure I.2.	<i>Structure cristalline type AlB_2</i>	13
Figure I.3.	<i>Structure cristalline type ThB_4</i>	14
Figure I.4.	<i>Représentations des structures (type Gd_2B_5 et type Gd_2B_5)</i>	16
Figure I.5.	<i>Structure cristalline type CaB_6</i>	17
Figure I.6.	<i>Structure cristalline type UB_{12}</i>	18
Figure I.7.	<i>Diagramme de phase du système La-B selon Schlesinger et al</i>	22
Figure II.1.	<i>Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham</i>	45
Figure II.2.	<i>Illustration schématique de pseudo-potentiel</i> .	48
Figure III.1.	<i>Illustration de calcul de la dispersion des phonons par DFPT</i>	60
Figure IV.1.	<i>Energie totale de LaB_6 en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} des ondes planes (a) et en fonction nk_{pt} (b)</i>	71
Figure IV.2.	<i>Structure cristalline de l'hexaborure de Lanthane (LaB_6)</i>	72
Figure IV.3.	<i>Représentations 3D et 2D du module de Young E du LaB_6</i>	79
Figure IV.4.	<i>Représentation graphique de la première zone de Brillouin d'une structure cubique simple</i>	81
Figure IV.5.	<i>Structure de bande de LaB_6 en utilisant l'approximation GGA</i>	82
Figure IV.6.	<i>Densité d'états totale et partielle du LaB_6 en utilisant l'approximation GGA</i>	83
Figure IV.7.	<i>Cartographie de la fonction de localisation électronique (ELF) de LaB_6 dans le plan (001)</i>	84
Figure IV.8.	<i>Courbe de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin de LaB_6</i>	86
Figure IV.9.	<i>La densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé LaB_6</i>	86
Figure IV.10.	<i>Variation de l'énergie libre (a), l'énergie interne (b), l'entropie (c) et la capacité thermique (d) de LaB_6 en fonction de la température</i>	88
Figure IV.11.	<i>Energie totale de LaB_4 en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} des ondes planes (a) et en fonction nk_{pt}(b)</i>	89
Figure IV.12.	<i>Structure cristalline de tétraborure de Lanthane (LaB_4)</i>	90
Figure IV.13.	<i>Les représentations tridimensionnelles (3D) des dépendances directionnelles de module de Young (E) et de compressibilité (B)</i>	94
Figure IV.14.	<i>Les sections transversales des surfaces 2D du module d'Young et de la compressibilité dans les plans xy, yz et xz</i>	94
Figure IV.15.	<i>Représentation graphique de la première zone de Brillouin d'une structure tétragonale</i>	95
Figure IV.16.	<i>Structure de bande de LaB_4 en utilisant l'approximation GGA</i>	96
Figure IV.17.	<i>Densité d'états totale et partielle du LaB_4 en utilisant l'approximation GGA</i>	97
Figure IV.18.	<i>Cartographie de la fonction de localisation électronique (ELF) de LaB_4 dans les plans (001)-a et (100)-b</i>	98
Figure IV.19.	<i>Courbe de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la pre-</i>	

	<i>mière zone de Brillouin de LaB₄.....</i>	99
Figure IV.20.	<i>La densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé LaB₄.....</i>	99
Figure IV.21.	<i>Variation de l'énergie libre (a), l'énergie interne (b), l'entropie (c) et la capacité thermique (d) de LaB₄ en fonction de la température.....</i>	101
Figure V.1.	<i>Les différentes phases cristallines de type RX₂ utilisées dans notre calcul, (La (rose), B (bleu)).....</i>	111
Figure V.2.	<i>Le spectre de phonons du composé La₂B dans la structure Ag₂O.....</i>	118
Figure V.3.	<i>La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La₂B dans la structure Ag₂O.....</i>	119
Figure V.4.	<i>Le spectre de phonons du composé La₂B dans la structure AlB₂.....</i>	119
Figure V.5.	<i>La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La₂B dans la structure AlB₂.....</i>	120
Figure V.6.	<i>Le spectre de phonons du composé La₂B dans la structure FeS₂.....</i>	120
Figure V.7.	<i>Le spectre de phonons du composé La₂B dans la structure FeS₂.....</i>	121
Figure V.8.	<i>Variation de l'énergie libre (a), l'énergie interne (b), l'entropie (c) et la capacité thermique (d) de La₂B dans la structure FeS₂ en fonction de la température.....</i>	123

Nomenclature

Liste des abréviations les plus couramment utilisées :

TR : *Terre Rare*

DFT : *Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)*

DFPT : *Théorie de la fonctionnelle de densité perturbée (Density functional perturbation theory)*

PP : *Pseudopotentiel (Pseudo-potential)*

PW : *Onde plane (Plane Wave)*

LDA : *Approximation de la densité locale (Local density approximation)*

GGA : *Approximation du gradient généralisé (Generalized gradient approximation)*

LDA+U : *Approximation de la Densité Locale avec le potentiel de correction U Hubbard (Local Density Approximation plus U-Hubbard correction).*

PBE : *Fonctionnelle de Perdew Burke Ernzerhof (Perdew Burke Ernzerhof functional)*

E_{Cut} : *Energie de coupure (Cutoffenergy)*

DOS : *Densité des états électroniques (Density Of States)*

TDOS/PDOS : *Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)*

ELF : *Fonction de localisation électronique (Electron Localization Function)*

E_F : *Energie de Fermi (Fermi energy)*

ZB : *Zone de Brillouin (Brillouin Zone).*

Introduction Générale	1
References	4
Chapitre I: Borures de Terres Rares	7
I.1. Introduction	7
I.2. Métaux de terres rares	7
I.2.1. Caractéristiques des éléments de terres rares	7
I.2.1.1. Configuration électronique	7
I.2.1.2. Rayon ionique	8
I.2.1.3. État d'oxydation	8
I-2.2. Propriétés physico-chimiques des terres rares :	9
I.2.3. Application des terres rares :	10
I.3. Borures de terres-rares :	11
I.3.1. Alliage binaire bore - terres rares	12
I.3.1.1. Structures cristallines des diborures	12
I.3.1.2. Structures cristallines des tétraborures	13
I.3.1.3. Structures cristallines de type TR_2B_5	15
I.3.1.4. Structures cristallines des hexaborures	16
I.3.1.5. Structures cristallines des Dodecaborures	18
I.3.2. Propriétés chimiques et physiques.	19
I.3.3. Propriétés et applications	20
I.4. Borure de Lanthane	21
I.4.1. Champ d'application de borure de lanthane:	23
Références	24
Chapitre II: Théorie et méthodologie	31
II.1. Introduction :	31
II.2. Equation de Schrödinger	31
II.3. Les approximations apportées sur l'équation de Schrödinger	33
II.3.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	33
II.3.2. Approximations de Hartree et Hartree-Fock	34
II.3.2.a- Approximations de Hartree	34
II.3.2.b- Approximation de Hartree-Fock	36
II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	38
II.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	39
II.4.2. Les équations de Kohn-Sham	40
II.5. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation :	41
II.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	42

II.5.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :	43
II.6. Limites de la méthode DFT apparition de la méthode DFT+U	44
II.6.1. Fondements de la méthode DFT+U	44
II.6.2. Résolution des équations de Kohn-Sham	46
II.7. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	47
II.7.1. Théorème de Bloch	47
II.7.2. Pseudo-potentiel	48
II.8. Conclusion	50
Références :	51
Chapitre III : Propriétés Vibrationnelles, Elastique et la DFPT	55
III.1. Introduction	55
III.2. Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité	55
III.3. Réponse à la déformation (Élasticité)	57
III.4. Dynamique du réseau dans l'approximation harmonique	57
III.5. Grandeurs thermodynamiques	62
III.5.1. Fonction de partition des phonons	62
III.5.2. Énergie libre des phonons	63
III.5.3. Énergie interne des phonons	64
III.5.4. Entropie des phonons	64
III.5.5. Chaleur spécifique des phonons	65
III.6. Code de calcul : ABINIT	66
III.6. Conclusion	66
Références	67
Chapitre IV :	70
Résultats et discussions – I : Propriétés Structurales Electroniques, Mécaniques et Dynamiques des Composés Binaires LaB_6 et LaB_4	70
IV.1. Introduction	70
IV. 2. Détails et techniques de travail	70
Partie A : Hexaborure de Lanthane	71
IV.A.1. Paramètres de convergence	71
IV.A.2. Propriétés structurales	72
IV.A.3. Propriétés élastiques	74
IV.A.3.1. Constantes élastiques	74
IV.A.3. 2. Propriétés mécanique :	76
IV.A.3. 3. Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques	80
IV.A.4. Propriétés électroniques :	82

IV.A.4. 1. Structure de bande électronique	82
IV.A.4. 2. Densité d'états électroniques	83
IV.A.4. 3. Analyse topologique de la localisation électronique fonction ELF.....	84
IV.A.5. Propriétés Dynamiques	86
IV.A.5. 1. Dispersion des phonons et la densité des états phononiques	86
IV.A.5. 2. Propriétés thermodynamiques	88
Partie B : Tétraborure de lanthane LaB_4	90
IV. B.1. Tests de convergence	90
IV. B.2. Propriétés structurales	90
IV. B.3. Propriétés élastiques	92
IV.B.3.1. Constantes élastiques	92
IV.B.3.2. Propriétés mécaniques.....	93
IV. B.3.3. Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques	95
IV. B.4. Propriétés électroniques.....	96
IV. B.4. 1. Structure de bandes électroniques.....	96
IV.B.4. 2. Densité d'états électroniques	97
IV.B.4. 3. Analyse topologique de la localisation électronique fonction ELF.....	98
IV.B.5. Propriétés Dynamiques	99
IV.B.5. 1. Dispersion des phonons et la densité des états phononiques	99
IV.B.5. 2. Propriétés thermodynamiques	101
IV-3 Conclusion	102
Références	104
Chapitre V : La structure stable de La_2B	109
V.1. Introduction	109
V.2. Détails de calcul	109
V.3. Propriétés structurales	110
V.4. Stabilité mécanique et dynamique	113
V.4.1. Stabilité mécanique	113
V.4.2. Stabilité dynamique.....	116
V.5. Propriétés Thermodynamiques.....	123
V.6. Conclusion.....	124
Références	125
Conclusion et perspectives.....	127

Introduction Générale

Introduction Générale

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et/ou chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés. Un des meilleurs exemples que l'on puisse donner est la recherche de matériaux dits "ultra-durs".

Les matériaux ultra-durs ont toujours été un sujet d'un grand intérêt en raison de leur importance dans la science fondamentale et de leur utilité dans une grande variété d'applications technologiques. Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques, tels que la dureté, leur points de fusions élevées, la résistance à la pénétration et à la déformation. Le diamant reste le matériau le plus dur connu malgré les années de recherche expérimentales théoriques [1-4], et le deuxième matériau plus dur est le nitrure de bore cubique (c-BN) [5]

Cependant, le premier a des limites dans ses applications; le second ne se produit pas naturellement, ce qui le rend très coûteux. Par conséquent, le développement d'une nouvelle classe de matériaux durs est d'un grand intérêt pratique. L'une des stratégies mises en œuvre pour l'élaboration de matériaux super-durs est d'introduire de petits atomes pour former des liaisons covalentes telles que le carbone, l'azote ou le bore, dans les différents systèmes, l'un des meilleurs exemples de ce type des matériaux est les borures de terres rares [6-7].

Les borures de terres rares ont trouvé de nombreuses applications industrielles grâce à leurs propriétés chimiques, physiques, électriques, magnétiques et mécaniques qui sont souvent supérieures à celles des terres rares pures, parmi lesquelles la température de fusion élevée, la valeur de dureté élevée et l'haute résistance à l'usure [8-9].

Les borures de terres rares ont fait l'objet de nombreuses études théoriques explorant certaines de leurs propriétés physiques fondamentales. Parmi ces études théoriques sont basées sur des méthodes quantiques, dites méthodes de premiers principes (ab initio). Les méthodes de premiers principes permettent de prédire des propriétés physiques sans avoir besoin de données empiriques. Ceci est rendu possible en s'appuyant sur la mécanique quantique et sur la résolution de son équation majeure qui est l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, vibrationnelles, ..., etc, des atomes des matériaux. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional Theory)[10], élaborée par Hohenberg et Kohn [11], ensuite par Kohn et Sham [12] dans les années 60. Cette théorie a connu un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant ainsi d'obtenir les propriétés physiques de nombreux solides. Partant de l'analyse de la

structure des atomes et de leurs propriétés électroniques, la DFT permet aussi de prédire des nouvelles propriétés et de nouveaux matériaux. Ces derniers, sont utilisés actuellement dans l'industrie et dans les nouvelles technologies.

Les objectifs de la thèse

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'étude des propriétés physiques du borure de lanthane. Le diagramme de phase du système La-B illustre dans la partie riche en bore l'existence de deux phases stables (LaB_4 , LaB_6) et un composant de structure inconnue (LaB_9) [13-14]. Markovskii et Vekshina a signalé l'existence de composé La_2B pour les borures des terres rares riche en métaux.

Malgré les nombreuses études théoriques déjà réalisées sur LaB_6 , à notre connaissance, aucune étude théorique ou expérimentale n'a été réalisée pour étudier les propriétés mécaniques de LaB_4 . D'autre part, aucune étude n'a été effectuée jusqu'à maintenant ; pour établir la structure la plus stable de La_2B [15].

Donc les objectifs principaux du travail de recherche, mené au cours de la préparation de cette thèse sont les suivants :

- ✓ Le calcul systématique des propriétés structurales, électroniques, élastiques, dynamiques et thermodynamique des deux composés (LaB_6 et LaB_4)
- ✓ Trouver la structure la plus stable mécaniquement et dynamiquement de composant La_2B à travers le calcul des constantes élastiques ainsi que les phonons.

Le calcul de cette thèse a été réalisé via la méthode des pseudopotentiels et ondes planes (PP-PW) basée sur la DFT et la DFPT[16] implémentée dans le code ABINIT[17].

Le plan de la thèse

Le manuscrit de thèse est organisé en cinq chapitres, le premier chapitre présente l'état de l'art bibliographique, qui comprend deux parties : la première présente l'importance des terres rares dans différents domaines d'applications grâce à leurs propriétés physico-chimiques, ce qui a conduit à les considérer comme métaux stratégiques au niveau mondial. Nous rappellerons dans deuxième partie de ce chapitre, les caractéristiques structurales, les propriétés et les applications de différentes compositions de borures des terres rares.

Chapitre deux expose les fondements de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les approximations utilisées pour traiter les effets d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) Et LDA+U et la méthode des Pseudo-potentiel et les Ondes Planes (PP-PW).

Le troisième chapitre est consacré la théorie des perturbations à la fonctionnelle de la densité (DFPT), pour l'étude des propriétés dynamiques, on rappellera les propriétés thermodynamiques et l'approximation quasi-harmonique et le code utilisé.

Le quatrième chapitre est focalisé sur la présentation et à la discussion des résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques, élastiques dynamiques des composés binaires LaB_6 et LaB_4 par l'utilisation des trois approximations (GGA, LDA et LDA+U).

Le cinquième chapitre présente les résultats des calculs de la structure la plus stable du La_2B parmi 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).

Enfin, nous terminons cette thèse par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et nous soulignerons les principales perspectives ouvertes par cette thèse.

References

- [1] Kanyanta, V., ed. *Microstructure-property correlations for hard, superhard, and ultra-hard materials*. Springer, **2016**.
- [2] Veprek, S. "Recent search for new superhard materials: Go nano!." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2013**, 31.5, 050822.
- [3] Kaner, R. B., Gilman, J. J., & Tolbert, S. H. "Designing superhard materials." *Science*, **2005**, 308(5726), 1268-1269
- [4] Ivanovskii, A. L. "The search for novel superhard and incompressible materials on the basis of higher borides of s, p, dmetals". *Journal of Superhard Materials*, **2011**, 33(2), 73–87
- [5] Wang, D., Shi, R., & Gan, L. H. "t-C8B2N2: A potential superhard material." *Chemical Physics Letters*, **2017**, 669, 80-84.
- [6] Zang, C., Sun, H., John, S. T., & Chen, C. "Indentation strength of ultraincompressible rhenium boride, carbide, and nitride from first-principles calculations." *Physical Review B* **2012**, 86.1, 014108.
- [7] Akopov, G., Pangilinan, L. E., Mohammadi, R., & Kaner, R. B. "Perspective: Superhard metal borides: A look forward." *APL Materials*, **2018**, 6(7), 70901.
- [8] Post, B., Moskowitz, D., & Glaser, F. W. "Borides of rare earth metals." *Journal of the American Chemical Society*, **1956**, 78(9), 1800-1802.
- [9] Inosov, D. S. , "*Rare-earth Borides*", Jenny Stanford Publishing, CRC Press (1st ed.), **2021**.
- [10] De Lazaro, S. R., Lacerda, L. H. D. S., & Ribeiro, R. A. P, eds. "*Density Functional Theory Calculations* " BoD–Books on Demand, **2021**.
- [11] Hohenberg, P. & Kohn, W. "Inhomogeneous electron gas," *Physical review* **1964**, 136(3B), 864.
- [12] Sham, L. J. & Kohn, W. "One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas", *Physical review* **1966**, 145, 561.
- [13] Schlesinger, M. E., Liao, P. K., & Spear, K. E. "The B-La (boron-lanthanum) system." *Journal of phase equilibria* **1999**, 20(1), 73-78.
- [14] Johnson, R. W., & Daane, A. H. "THE LANTHANUM—BORON SYSTEM1. " *The Journal of Physical Chemistry* **1961**, 65(6), 909-915
- [15] Storms, E., & Mueller, B. "Phase relationship, vaporization, and thermodynamic proper-

ties of the lanthanum-boron system." *The Journal of Physical Chemistry* **1978**, 82(1), 51-59

- [16] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., & Giannozzi, P. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. " *Reviews of modern Physics* . **2001**, 73(2), 515.
- [17] Gonze, X., Rignanese, G. M., Verstraete, M., Beuken, J. M., Pouillon, Y., Caracas, R., ... & Allan, D. C. "A brief introduction to the {ABINIT} software package. "Z. Kristallogr **2004**, 220, 558 – 562.

Chapitre I:

Borures de Terres Rares

Chapitre I: Borures de Terres Rares

I.1. Introduction

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

Dans ce chapitre nous allons effectuer une recherche bibliographique sur les terres rares, leur boruration ou d'une façon précise, la boruration de Lanthane.

I.2. Métaux de terres rares

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides constitué de 17 éléments chimiques métalliques pris du tableau périodique de Mendeleïev (encadré jaune) et présentés dans la **figure (I.1)**. Elles rassemblent 15 lanthanides (le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium) auxquels s'ajoutent deux autres éléments, le scandium et l'yttrium, en raison de leurs propriétés chimiques voisines car ils se situent dans la même colonne de classification périodique [1].

D'une 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.

I.2.1. Caractéristiques des éléments de terres rares.

Ces éléments possédant un certain nombre de particularités touchant par exemple à leur structure électronique, à leur rayon ionique ou à d'autres propriétés chimiques (**Tableau I-1**) [2], dans la suite nous allons passer rapidement en revue sur les plus intéressantes d'entre elles.

I.2.1.1. Configuration électronique

Les lanthanides possèdent un même cortège électronique externe (ou valence) qui leurs confèrent une cohérence dans le comportement physique et chimique. Leurs propriétés électromagnétiques proviennent de leur configuration électronique qui correspond à celle d'un gaz rare le Xe, auquel des électrons s'ajoutent sur les orbitales 4f, 6s et 5d. Ainsi, le remplissage de l'orbitale interne 4f croît régulièrement du lanthane jusqu'au lutétium.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

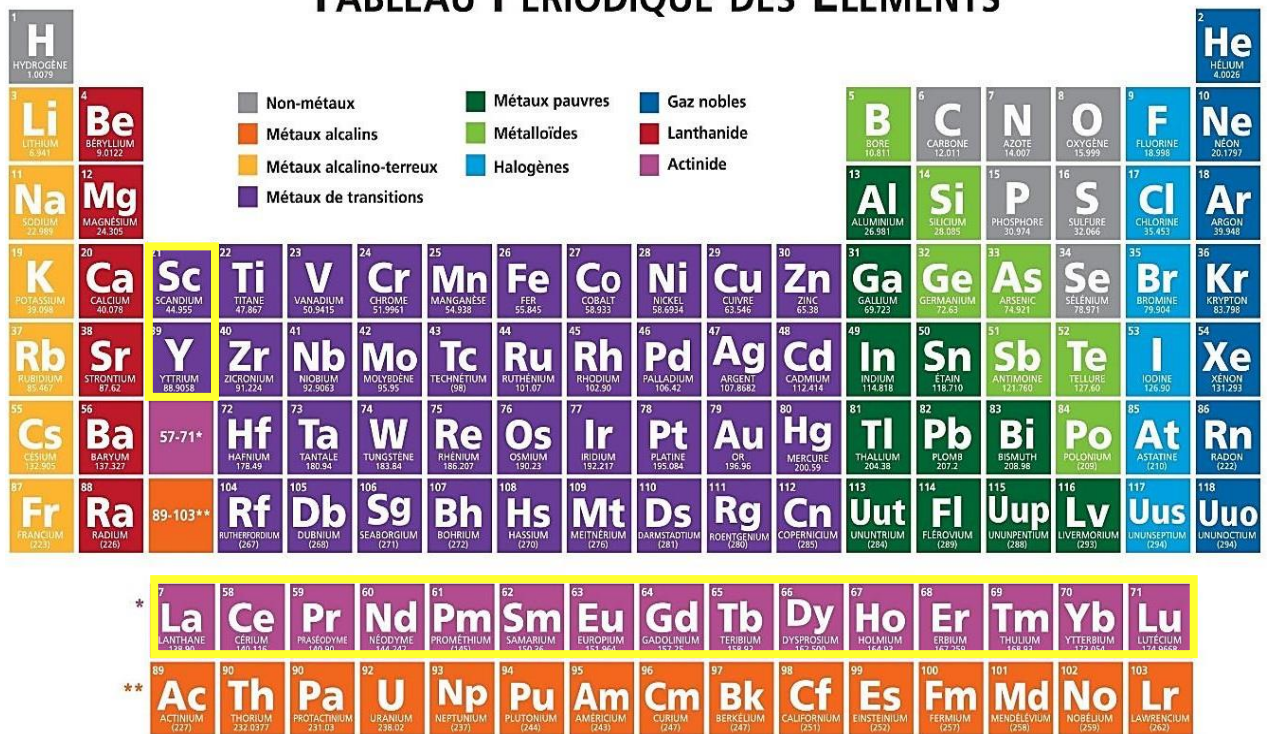


Figure I.1. Classification périodique de Mendeleïev des éléments.

1.2.1.2. Rayon ionique

Le rayon ionique des lanthanides est lié au remplissage de l'orbital 4f. Il diminue régulièrement le long de la série, chaque fois que le nombre d'électrons sur l'orbital 4f augmente. Cette réduction est appelée contraction lanthanidique.

1.2.1.3. État d'oxydation

Les lanthanides (terres rares) sont généralement trivalentes dans les conditions naturelles en transférant les électrons des couches 5d et 6s, à l'exception du Cérium et de l'Europium qui peuvent prendre en plus un autre état ionique.

Tableau I-1: Caractéristiques des éléments de terres rares [2].

<i>Symbole</i>	<i>Numéro atomique</i>	<i>Éléments de terres rares</i>	<i>Configuration électronique</i>	<i>Rayon ionique TR⁺³</i>	<i>Degré(s) d'oxydation</i>
<i>Sc</i>	21	<i>Scandium</i>	[Ar] 3d ¹ 4s ²	0.730	3
<i>Y</i>	39	<i>Yttrium</i>	[Kr] 4d ¹ 5s ²	0.892	3
<i>La</i>	57	<i>Lanthane</i>	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	1.061	3
<i>Ce</i>	58	<i>Cérium</i>	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1.034	3-4
<i>Pr</i>	59	<i>Praséodyme</i>	[Xe] 4f ³ 6s ²	1.013	3-4
<i>Nd</i>	60	<i>Néodyme</i>	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	0.995	3
<i>Pm</i>	61	<i>Prométhium</i>	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	0.970	3
<i>Sm</i>	62	<i>Samarium</i>	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	0.964	2-3
<i>Eu</i>	63	<i>Europium</i>	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	0.950	2-3
<i>Gd</i>	64	<i>Gadolinium</i>	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	0.938	3
<i>Tb</i>	65	<i>Terbium</i>	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	0.923	3-4
<i>Dy</i>	66	<i>Dysprosium</i>	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	0.908	3
<i>Ho</i>	67	<i>Holmium</i>	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	0.894	3
<i>Er</i>	68	<i>Erbium</i>	[Xe] 4f ¹² 6s ²	0.881	3
<i>Tm</i>	69	<i>Thulium</i>	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	0.869	2-3
<i>Yb</i>	70	<i>Ytterbium</i>	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	0.858	2-3
<i>Lu</i>	71	<i>Lutécium</i>	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	0.848	3

I-2.2. Propriétés physico-chimiques des terres rares :

Une majorité des terres rares est blanc argenté ou gris argenté, à l'exception de Pr et de Nd qui sont jaune pâle. Les propriétés physiques des métaux des terres rares sont présentées dans le **tableau (I.2)** [3].

Tableau I.2 : Propriétés physiques des métaux de terres rares [3]

<i>Symbole</i>	<i>Densité</i> (g/cm ³)	<i>Point de fusion</i> (°C)	<i>Point d'ébullition</i> (°C)	<i>Resistivites</i> (25°C) (10 ⁴ Ωcm)	<i>Moment magnétique</i>
<i>Sc</i>	2.985	1538	2730	66	0
<i>Y</i>	4.472	1502	2630	53	0
<i>La</i>	6.166	920	3470	57	0
<i>Ce</i>	6.773	793	3468	75	2.5
<i>Pr</i>	6.475	935	3017	68	3.6
<i>Nd</i>	7.003	1024	3210	64	3.6
<i>Pm</i>	7.264	1042	3000	56	2.7
<i>Sm</i>	7.536	1072	1670	92	0.8
<i>Eu</i>	5.245	826	1430	81	0.0
<i>Gd</i>	7.886	1312	2800	134	7.9
<i>Tb</i>	8.253	1356	2480	116	9.7
<i>Dy</i>	8.559	1407	2330	91	10.6
<i>Ho</i>	8.78	1461	2490	94	10.6
<i>Er</i>	9.054	1497	2490	86	9.6
<i>Tm</i>	6.318	1545	1720	90	7.6
<i>Yb</i>	6.972	824	1320	28	4.5
<i>Lu</i>	9.84	1652	3330	68	0.0

I.2.3. Application des terres rares :

Les terres rares, bien que peu connues du grand public, sont pourtant présentes dans une multitude d'applications. En effet, elles sont utilisées dans un bon nombre d'objets de notre quotidien, comme les téléphones portables, les téléviseurs à écran plat ou même les billets de banque. On les retrouve également dans les matériels militaires, pour certains procédés de fabrication industriels et dans les technologies vertes [4-6]. Les principaux domaines d'application des terres rares sont illustrés dans le **tableau (I.3)**.

Tableau I.3 : Applications des terres rares par secteur [4-6].

<i>Secteur</i>	<i>Segment</i>	<i>Sous-segment</i>	<i>Terres rares utilisées</i>
<i>Energie conventionnelles</i>	Catalyseur de craquage	Catalyseurs matériaux	<i>La, Ce</i>
	Contrôle d'émission nucléaire		<i>Gd</i>
<i>Energie renouvelables</i>	Stockage Eolienne	Batteries NiMH	<i>La, Nd, Pr</i>
		Aimants	
<i>Automobiles et transports</i>	Contrôle d'émission	Catalyseur	<i>Ce, Y</i>
	Véhicules électriques	Aimants Batteries	<i>Nd, Pr, Dy, La</i>
<i>Eclairage</i>	Ampoules CFL et DEL	Luminophores	<i>Eu, Tb, Y, Ce, La</i>
<i>Métallurgie</i>	Alliages spéciaux	TR siliciures	<i>Ce La, Y</i>
<i>Electronique</i>	Appareils nomades	Polissage	<i>Ce La</i>
	Appareils de photos	Matériaux	<i>La</i>
	Ecrans	Luminophores	<i>Eu, Tb, Y, Ce, La</i>
	Condensateurs et puces		<i>Dy, Nd, Ce</i>
	Fibres optiques- Lasers		<i>Er, Eu, Tb, Y</i>
<i>Médical</i>	IRM	Aimants	<i>Gd, Nd, Pr</i>
	Scanners	Monocristaux	<i>Lu</i>
	Médecine	Matériaux	<i>La</i>
<i>Divers</i>	Défense		<i>Nd, Pr, Dy, La</i>
	Céramiques décoratives	Niches	<i>Ce, Pr</i>
	Agricultures		<i>Ce</i>

1.3. Borures de terres-rares :

Les terres-rares sont très utilisés dans le domaine industriel, mais vu les insuffisances présentées par ces matériaux, telles que les problèmes de corrosion, usure et fatigue de contact, plusieurs recherches ont été menées pour améliorer les propriétés des surfaces de ces matériaux sur le plan mécanique, physico-chimique. C'est pourquoi, des traitements de surface tels que la boruration, la

nituration et la carbonituration sont appliquées pour satisfaire ces exigences sur le plan industriel [7-8].

Au cours de ces dernières années le domaine de borure de terres-rares a connu un grand essor, due aux propriétés considérable que présentent ces types d'alliages, telles que les points de fusion élevés, la faible pression de vapeur, la bonne conductivité électrique et thermique et enfin, la grande dureté. Ces différentes propriétés sont étroitement liées à la force de liaisons covalentes B-B dans ces composés. En effet, les atomes de bore créent un réseau hôte très rigide dans lequel s'insèrent les atomes des terres rares [9].

1.3.1. Alliage binaire bore - terres rares

L'alliage binaire bore - terres rares donne de nombreux composés de formulation chimiques : TRB_2 , TRB_4 , TR_2B_5 , TRB_6 , TRB_{12} , TRB_{25} , TRB_{50} et TRB_{66} [10-13]. Les structures cristallines de ces composés se différencient suivant la façon dont se groupent les atomes de bore, qui se lient aisément par des liaisons covalentes.

Nous ne ferons état, dans la description structurale ci-dessous, que des composées à faible teneur en bore à cause des structures complexes des composés très riches en bore (TRB_{25} , TRB_{50} et TRB_{66}).

1.3.1.1. Structures cristallines des diborures

Les diborures de terre rare TRB_2 existent uniquement pour les terres rares $TR = Sm, Gd \rightarrow Lu, Y$. En effet, les terres rares cériques ($La \rightarrow Nd$), de rayon métallique trop élevé, ne peuvent s'insérer dans le réseau de bore de cette structure. Les composés TRB_2 cristallisent dans la structure type AlB_2 (symétrie hexagonale de groupe d'espace $P6/mmn - D_{6h}^1 (N^\circ 191)$) et comme est illustré au **tableau (I.4)**, le paramètre a est proche de $0.3nm$, et le paramètre c varie entre ($3 \text{ à } 4 \text{ \AA}$) [14-15]. L'édifice structural généré par les atomes de bore est un réseau bidimensionnel « graphitiques », dans lequel s'insèrent les atomes de la terre rare. Chaque atome est situé au centre d'un polyèdre hexagonal constitué de douze atomes de bore, alors que chaque bore occupe le centre d'un site trigonal prismatique d'atomes de terre rare (**Figure (I.2)**).

Les liaisons entre atomes de bores sont de type $s-p^2$, et la distance entre atomes voisins, égale à $a/\sqrt{3}$ ($1.87 \text{ à } 1.92 \text{ \AA}$), cette distance est d'environ 10% supérieures au diamètre covalent du bore (1.74 \AA) alors que les distance TR-TR les plus courtes ($3.25 - 3.32 \text{ \AA}$) sont inférieures de l'ordre de 8% au diamètre métallique de la terre rare [16]. Les données structurales de la littérature sont rassemblés dans le **tableau (I.4)**.

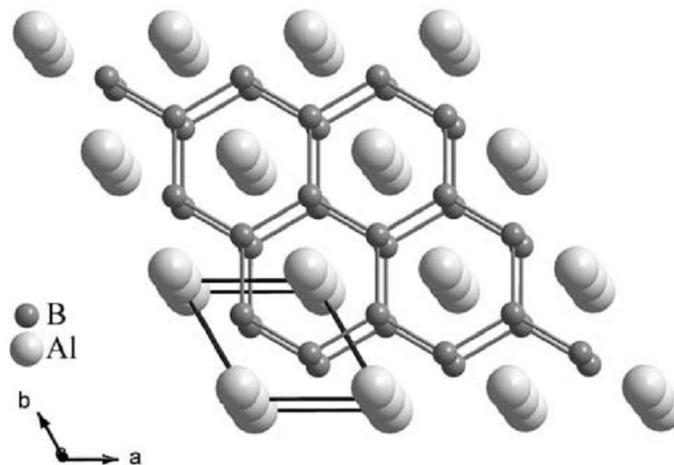


Figure I .2. Structure cristalline type AlB_2 .

Tableau I.4 : Paramètre de maille et distances interatomique pour les diborures de terres-rares.

TRB_2	<i>Y</i>	<i>Sm</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>
$\alpha(A^\circ)$	3,290	3,310	3,3179	3,2938	3,287	3,279	3,271	3,258	3,2503	3,2442
$c(A^\circ)$	3,835	4,019	3,9371	3,886	3,845	3,811	3,782	3,745	3,7315	3,7061
$V(A^\circ^3)$	35,95	38,13	37,53	36,51	35,98	35,49	35,04	34,43	34,14	33,78
$d_{B-B}(A^\circ)$	1,899	1,911	1,916	1,902	1,898	1,893	1,889	1,881	1,877	1,873
$d_{B-TR}(A^\circ)$	2,699	2,773	2,747	2,719	2,701	2,686	2,673	2,654	2,646	2,635
$d_{TR-TR}(A^\circ)$	3,290	3,310	3,318	3,294	3,287	3,279	3,271	3,258	3,25	3,244

1.3.1.2. Structures cristallines des tétraborures

Les tétraborures constituent la famille de borures la plus représentée pour les terres rares (TR=La→Lu, Y). Parmi les systèmes étudiés jusqu'à présent, seul le système europium-bore ne présente pas cette phase, en raison de la structure électronique particulière de cet élément [13].

TRB_4 cristallisent dans le type la structural ThB_4 (Symetrie tetragonal de groupe d'espace

$4/m\bar{2}m - D_{4h}^5$ (N°127) . Les paramètres de maille sont de l'ordre de 0. 7nm pour a et 0. 4nm pour c [17].

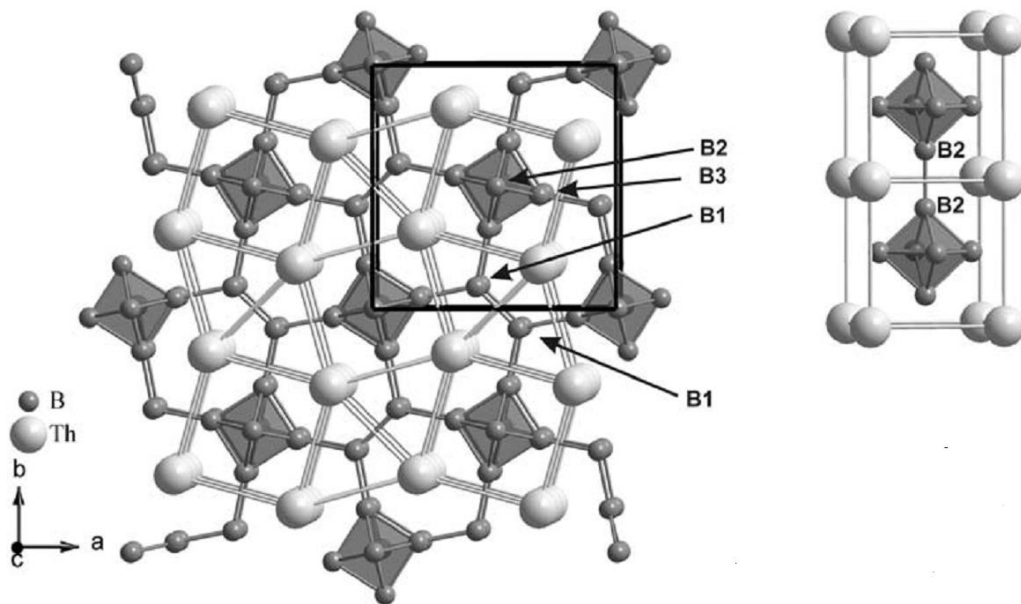


Figure I.3. Structure cristalline type ThB_4 .

La structure ThB_4 , illustrée sur la figure (I.3), montre en fait que les atomes de terre rare forment des empilements cubiques et trigonaux prismatiques à l'intérieur desquels sont disposés respectivement les octaèdres de bore B_6 , (4 atomes en position B(3) et 2 en B(2)) et les paires B-B (B(1)-B(1)). Les Paires (B(1)-B(1)) relient quatre octaèdres B_6 dans le plan $[0,0,1]$ induisant la formation d'heptagones de bore. Selon l'axe $[1,0,0]$, les octaèdres B_6 sont reliés entre eux par des liaisons directes B-B (B(2)-B(2)). On peut considérer cette structure comme une transition entre les diborures TRB_2 et les hexaborures TRB_6 , puisqu'elle reprend à la fois les octaèdres de la structure CaB_6 et les liaisons s-p-(entre les atomes B (2)) de la structure AlB_2 . Le **tableau (I.5)** résume les données structurales existant dans la littérature pour les différents tétraborures de terres rare [18-24].

Tableau I.5 : Paramètre de maille et distances interatomique pour les tétraborures de terres-rares

TRB_4		<i>Y</i>	<i>La</i>	<i>Sm</i>	<i>Gd</i>	<i>TB</i>	<i>Dy</i>	<i>Er</i>	
$a(\text{Å})$		7,111	7,324	7,174	7,1316	7,12	7,021	7,071	
$c(\text{Å})$		4,017	4,181	4,0641	4,0505	4,042	3,972	4,000	
$V(\text{Å}^3)$		203,1	224,3	209,16	206,01	204,9	195,8	200,0	
Atome#1	Atome#1	CN	Dist.(Å°)						
B1	B3	2	1,721	1,775	1,694	1,729	1,721	1,71	1,712
	B1	1	1,752	1,831	1,814	1,749	1,762	1,71	1,718
	TR	4	2,856	2,969	2,90	2,873	2,87	2,81	2,835
	TR	2	3,069	3,155	3,074	3,085	3,074	3,05	3,066
B2	B2	1	1,629	1,746	1,739	1,644	1,631	1,56	1,625
	B3	4	1,75	1,787	1,759	1,759	1,760	1,74	1,745
	TR	4	2,729	2,818	2,766	2,738	2,732	2,69	2,716
B3	B3	2	1,809	1,85	1,868	1,815	1,813	1,78	1,808
	TR	2	2,743	2,849	2,764	2,756	2,754	2,71	2,724
	TR	4	2,823	2,915	2,845	2,842	2,833	2,80	2,815
TR	TR	4	3,684	3,790	3,718	3,693	3,687	3,64	6,665
	TR	2	4,017	4,181	4,064	4,050	4,042	3,97	4,00

1.3.1.3. Structures cristallines de type TR_2B_5

Les composés binaires TR_2B_5 n'existent que pour $RE=Nd, Pr, Sm$ et Gd et n'ont pas reçu autant d'attention que d'autres groupes de structure de borure. Les composés TR_2B_5 contiennent quatre unités de formule par cellule unitaire ($Z=4$) et cristallisent en symétrie monoclinique mais dans deux groupes spatiaux différents. Pr_2B_5 et Nd_2B_5 appartiennent à la même famille structurale avec le groupe d'espace $C2/c - C_{2h}^6(N^015)$ [24-26], alors que Sm_2B_5 et Gd_2B_5 partagent un type de structure différent avec le groupe d'espace $P2_1/c - C_{2h}^6(N^014)$ [27-28] qui a un volume de cellule unitaire presque deux fois inférieur à celui des deux autres composés (**tableau (1.6)**). La structure $Pr_2B_5(Nd_2B_5)$ est étroitement liée à la structure Gd_2B_5 et en diffère en ce qu'elle a une symétrie plus élevée, et l'un des paramètres de la cellule unitaire est doublé (**tableau (1.6)**) [29]. La représentation structurale pour les types (Gd_2B_5 et Nd_2B_5) est illustré dans la **figure (I.4)**.

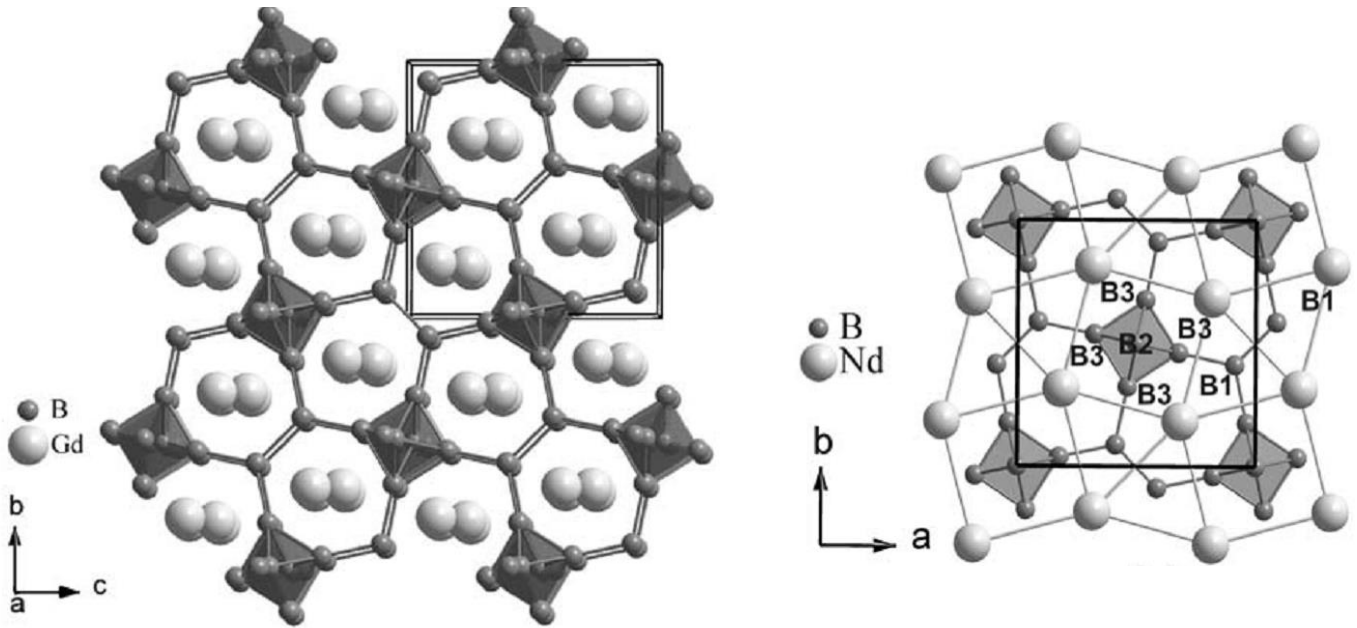


Figure I.4. Représentations des structures (type Gd_2B_5 et type Nd_2B_5)

Tableau 1.6 : Paramètre de maille des borures type TR_2B_5 .

phase	Groupe d'espace	Paramètres de réseau A°				volume de cellule unitaire $A^{\circ 3}$
		a	b	c	β	
Pr_2B_5	$C2/c$	15.1603	7.2771	7.3137	109.607	760.08
Nd_2B_5	$C2/c$	15.0808	7.2522	7.2841	109.104	752.78
Sm_2B_5	$P2_1/c$	7.183	7.191	7.216	102.03	364.5
Gd_2B_5	$P2_1/c$	7.179	7.196	7.195	102.16	363.4

I.3.1.4. Structures cristallines des hexaborures

Les hexaborures de terres rare ($La \rightarrow Ho, Y$) cristallisent dans le type structural CaB_6 (symétrie cubique simple, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m - (N^\circ 221)$ [13]. Ce type peut être assimilé à une structure $CsCl$, dans laquelle les atomes terres rare se substituent aux atomes de césium alors que les positions du bore sont occupées par six atomes de bore se condensant pour former un cluster octaédrique B_6 .

Donc on peut décrire cette structure comme un composant à deux réseaux cubiques décalés de $(1/2, 1/2, 1/2)$: un réseau d'octaèdres B_6 , analogues à ceux des tétraborures, et un réseau d'atomes métalliques, (**figure (I.5)**). Le paramètre cristallin est de l'ordre de $0.4nm$.

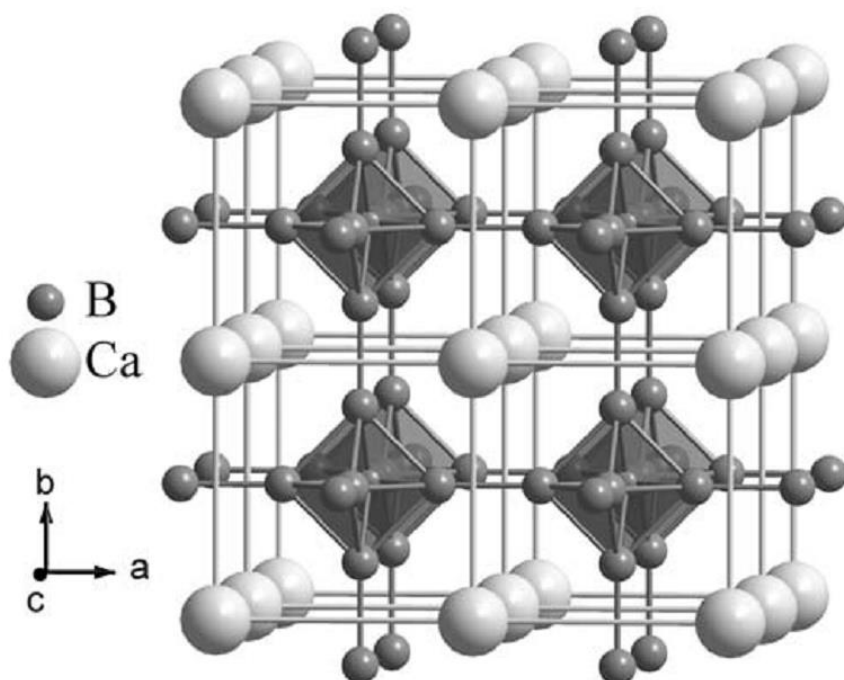


Figure I.5. Structure cristalline type CaB_6 .

Tableau I.7 : Paramètre de maille et distances interatomique pour les hexaborures de terres-rares

TRB_6	<i>Y</i>	<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Nd</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Yb</i>		
$a(\text{Å})$	4,113	4,1571	4,1396	4,1269	4,128	4,1849	4,112	4,1479		
$V(\text{Å}^3)$	69,58	71,84	70,94	70,29	70,34	73,29	69,53	71,36		
Atome#1	Atome#2	CN	Dist.(Å°)							
B	B		1,703	1,659	1,650	1,642	1,642	1,651	1,697	1,669
	B		1,705	1,767	1,761	1,757	1,751	1,760	1,704	1,753
	TR		3,031	3,054	3,041	3,031	3,033	3,078	3,030	3,049
TR	TR		3,069	3,155	3,074	3,085	3,074	3,05	3,066	3,066

Nous avons répertorié dans le **tableau (I-7)** les données structurales de TRB_6 issues de la littérature [29-36]. On peut remarquer que les distances inter-clusters B–B s'échelonnent entre 1,64 et 1,70 Å., donc les liaisons covalentes B-B sont très courtes et inférieures à celles intra-clusters (1.75 - 1.76 Å).

I.3.1.5. Structures cristallines des Dodecaborures

Les dodécaborures de terres rares TRB_{12} ($TR=Tb \rightarrow Lu, Y$) cristallisent dans une structure cubique à faces centrées dérivée du type NaCl. Son groupe d'espace est $(Fm\bar{3}m - O_h^5, N^\circ 225)$, et son proto type UB_{12} [29]. Comme illustre la **figure (I.6)**, l'élément métallique dans cette structure, est en disposition cubique faces centrées tandis que les sites octaédriques de l'empilement sont occupés par des icosaèdres B_{12} . Chaque atome métallique est entouré d'une cage de 24 atomes de bore et il n'excite pas de liaison métal-métal dans cette structure.

La rigidité du réseau de bore est encore plus importante que dans les hexaborures, et le paramètre cristallin, proche de 0.75 nm est pratiquement indépendant du rayon de l'atome métallique (**tableau (I.8)**) [37-39].

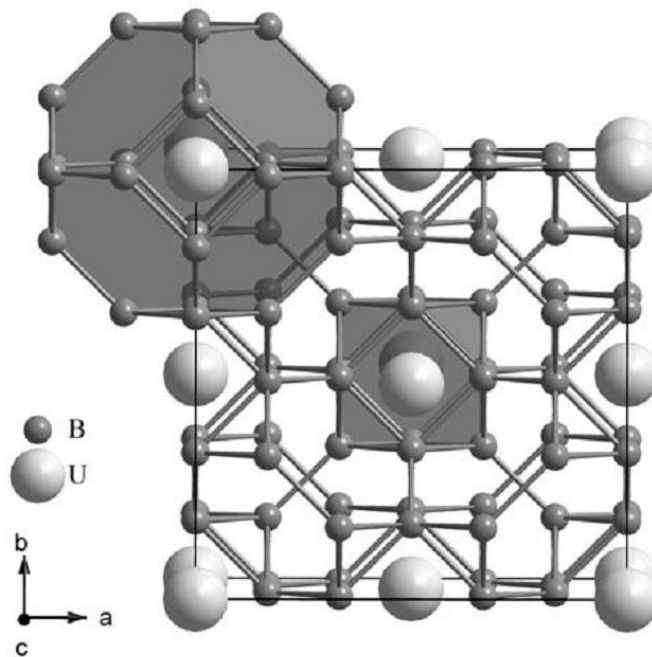


Figure I.6. Structure cristalline type UB_{12} .

Tableau I.8 : Paramètre de maille et distances interatomique pour les dodecaborures de terres-rares

Paramètres	YB_{12}	TbB_{12}	DYB_{12}	HoB_{12}	ErB_{12}	TmB_{12}	YbB_{12}	LuB_{12}
$a(\text{Å})$	7.500	7.5006	7.5004	7.4923	7.4803	7.4758	7.4697	7.4648
$V(\text{Å}^3)$	421.875	421.976	421.944	420.592	419.186	417.816	416.798	415.968
$\rho(g/cm^3)$	3.43	4.543	4.600	4.653	4.706	4.748	4.825	4.865
$d(TR - B)(A^\circ)$	2.783	2.7877	2.7874	2.7845	2.7820	2.7773	2.7761	2.7733
$d(B - B)_{inter}(A^\circ)$	1.684	1.718	1.718	1.726	1.719	1.706	1.711	1.704
$d(B - B)_{intra}(A^\circ)$	1.809	1.7928	1.7928	1.7928	1.7909	1.7903	1.785	1.7874

I.3.2. Propriétés chimiques et physiques.

Les borures de terres-rares sont réfractaires. Les hexaborures sont les plus stables pour les premières terres-rares (La-Sm), avec fusion congruente vers 2600°C [40]. Pour les éléments suivants (Gd-Lu), les composés les plus stables sont les tétraborures, avec fusion congruente également [41].

Il est maintenant établi que la stabilisation des réseaux de bore des di, tétra, hexa et dodéca borures nécessite l'apport de deux électrons par atome de métal. La valence 3+ étant la plus stable pour presque toutes les terres rares, la plupart de leurs borures auront un caractère métallique, avec un électron de conduction par atome de métal [42]. Seuls EuB_6 et YbB_6 sont des semi-conducteurs [43-44].

Comme tous les composés de terres rares, les borures présentent une large gamme de transitions magnétiques. Par exemple TbB_2 , DyB_2 , ErB_2 et HoB_2 sont des ferromagnétiques [45-46], CeB_6 , PrB_6 , NdB_6 , GdB_6 , TbB_6 , DyB_6 , HoB_6 , HoB_6 , ErB_6 et TmB_6 , ainsi que HoB_{12} et ErB_{12} s'ordonnent anti-ferromagnétiquement [47-50] alors que EuB_6 est un ferromagnétique [51-52].

Les borures supérieurs HoB_{66} , ErB_{66} et YbB_{66} ne montrent pas d'ordre magnétique, au moins pour les températures explorées jusqu'à présent [53]. Les tétraborures sont parmi les plus intéressants, cumulant de nombreuses transitions magnétiques, suivant la température et le champ appliqué, et un fort caractère anisotropique. [54-58]. Le **Tableau (I.9)** illustre les propriétés magnétiques pour les différents borures de terres rares [45-59].

Tableau I.9 : Les propriétés magnétiques pour les différents borures de terres rares[59].

<i>TR</i>	<i>TRB₂</i>	<i>TRB₄</i>	<i>TRB₆</i>	<i>TRB₁₂</i>
<i>Y</i>	<i>PARA</i>	<i>DIA</i>	<i>SC</i>	<i>PARA</i>
<i>La</i>	-	<i>DIA</i>	<i>DIA</i>	-
<i>Ce</i>	-	<i>PARA</i>	<i>AFM</i>	-
<i>Pr</i>	<i>FM</i>	<i>FM</i>	<i>AFM</i>	-
<i>Nd</i>	<i>AFM</i>	<i>AFM</i>	<i>AFM</i>	-
<i>Pm</i>	<i>AFM</i>	-	-	-
<i>Sm</i>	<i>AFM</i>	<i>AFM</i>	<i>PARA</i>	-
<i>Eu</i>	<i>AFM</i>	-	<i>FM</i>	-
<i>Gd</i>	<i>FM</i>	<i>AFM</i>	<i>AFM</i>	-
<i>Tb</i>	<i>FM</i>	<i>AFM</i>	<i>AFM</i>	<i>AFM</i>
<i>Dy</i>	<i>FM</i>	<i>AFM</i>	<i>AFM</i>	<i>AFM</i>
<i>Ho</i>	<i>FM</i>	<i>AFM</i>	<i>AFM</i>	<i>AFM</i>
<i>Er</i>	<i>FM</i>	<i>AFM</i>	-	<i>AFM</i>
<i>Tm</i>	<i>FM</i>	<i>AFM</i>	-	<i>AFM</i>
<i>Yb</i>	<i>AFM</i>	<i>DIA</i>	-	<i>PARA</i>
<i>Lu</i>	<i>DIA</i>	<i>DIA</i>	-	<i>DIA</i>

I.3.3. Propriétés et applications

La quasi-totalité des borures de terres rare sont des composés à caractère métallique. Ces matériaux possèdent une richesse des propriétés qui les rend intéressants ; 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 [29,38,53]. La réunion de ces propriétés permet d'utiliser ces matériaux dans des applications industrielles de pointe. Nous citerons par exemple :

- les hexaborures de terres rares (YB_6 , TmB_6 , et surtout LaB_6), alliant un faible travail de sortie à un caractère réfractaire et à une bonne conductibilité électrique sont couramment employés comme cathodes émissives dans les microscopes électroniques à balayage, microscopes électroniques à transmission, en analyse de surface et en métrologie, et pour les applications à courant élevé telles que les micro-ondes, la lithographie, les soudeurs à faisceau d'électrons, sources de rayons X et lasers à électrons libres.

- L'hexaborure d'Europium a une utilisation comme absorbeurs de neutrons thermiques dans les réacteurs nucléaires compacts [29,60-63].
- En raison de la dureté élevée et de la haute résistance, les borures de terres rares ont trouvé leurs applications dans le secteur de l'aviation et l'automobile [61-62].
- Ils sont aussi largement utilisés dans les matériaux de blindage militaire en raison de son module d'élasticité élevé [29].

1.4. Borure de Lanthane

Les borures lanthane sont considérés comme matériaux prometteuses largement utilisées en raison de leurs rentabilités et les excellentes propriétés mécaniques, physiques et chimiques qui les possèdent.

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés au borure de lanthane. Le diagramme de phase de système La-B dans la partie riche en bore, a été évalué par Schlesinger et al. [64] (**Figure (1.7)**), cette évaluation est basée sur les résultats expérimentaux publiés par R. Johnson et al [65] , E. Storms, [66] . Ce diagramme contient deux composés stables : LaB_4 , LaB_6 et une autre phase LaB_9 de structure inconnu .

Comme est illustré la **figure (1.7)**, la phase LaB_6 a une température de fusion congruente à 2988 K et les deux phases : LaB_4 et LaB_9 se décomposent pratiquement à **2073°K** et **2280° K**, respectivement.

Les points particuliers de diagramme de phase La- B sont résumés dans le **tableau (1.10)**

D'un autre côté, Markovskii et Vekshina a signalé l'existence de composé La_2B pour les borures des terres rares riche en métaux [67], Ils ont préparés cette phase en frittant des mélanges de métal et de bore à 800 ° C [13]. Ces auteurs indiquent également le composé La_2B dans la structure C_{16} considéré comme métastable. Mais les résultats du calcul ab-initio de C. Colinet et al [11], montre que le composé La_2B dans la structure C_{16} a une enthalpie de formation positive et ne peut pas être considéré comme métastable.

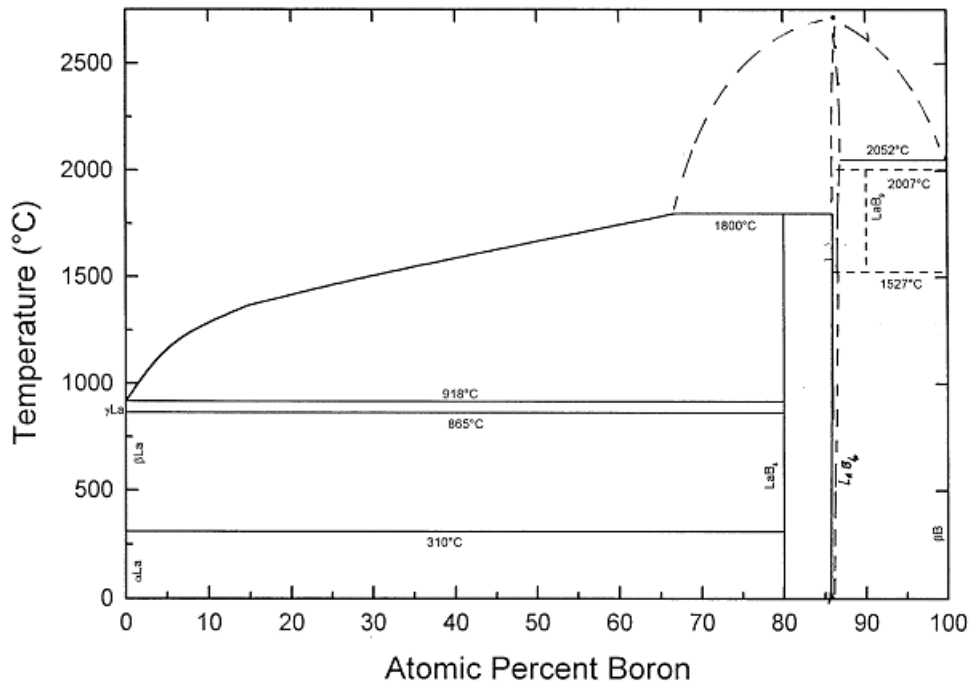


Figure I.7: Diagramme de phase du système La-B selon Schlesinger et al [4].

Tableau I.10: Les points particuliers du diagramme des phases La-B[4].

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
$L \leftrightarrow (\gamma\text{La}) + \text{LaB}_4$	~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	Eutectoïde
$(\text{LaB}_6) + \beta\text{B} \leftrightarrow \text{LaB}_9$	~87.3	100	90	2007	Péritectide
$L \leftrightarrow (\beta\text{B}) + (\text{LaB}_6)$	<95	100	87	2052	Eutectique
$L \leftrightarrow (\beta\text{B})$		100		2092	Fusion

1.4.1. Champ d'application de borure de lanthane:

Le borure de lanthane possède de nombreuses propriétés intéressantes, telles que la force d'émission d'électrons, la résistance aux rayonnements, la stabilité chimique à haute température, etc., ce qui le rend largement utilisé dans le domaine militaire et dans de nombreux domaines de haute technologie, tels que le radar, l'aérospatiale et Industrie électronique. Instrumentation, équipement médical, appareils ménagers, métallurgie et autres industries. En effet, Nous citerons quelques exemples d'applications de ce matériau [9,29,62]:

- Le borure de lanthane peut remplacer les métaux et alliages à point de fusion élevé dans les réacteurs de fusion nucléaire et la production d'énergie thermique d'électrons, en raison de son point de fusion élevé et de sa radioactivité électronique élevée [68].
- Le borure de lanthane à l'échelle nanométrique est un meilleur matériau pour le nano-revêtement des vitres. Le revêtement conçu pour les climats chauds laisse passer la lumière visible à travers le verre, mais empêche les rayons infrarouges d'entrer. Dans les climats froids, le nano-revêtement peut utiliser plus efficacement la lumière et la chaleur en empêchant la lumière et la chaleur d'être rayonnées vers l'extérieur [69-70].
- Le borure de lanthane monocristallin est le matériau préféré, lors de la fabrication de tubes électroniques de haute puissance, de magnétrons, de faisceaux d'électrons, de faisceaux d'ions, de cathodes accélératrices [71].
- L'hexaborure de lanthane est aussi utilisé comme standard de souche/taille pour la diffraction de poudre appliquée aux rayons X, afin de calibrer la gamme des pics de diffraction [29].

Références

- [1] Bunzli, J. C. G., & Pecharsky, V. K. "*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*", Including Actinides, Elsevier, **2016**.
- [2] Voncken, J. H. L. "*The rare earth elements: an introduction*". Cham, Switzerland: Springer International Publishing, **2016**.
- [3] Leveque, A., & Maestro, P. "*Terres rares* ", Ed. Techniques Ingénieur, 2005.
- [4] Suli, L. M., Ibrahim, W. H. W., Aziz, B. A., Deraman, M. R., & Ismail, N. A. "A review of rare earth mineral processing technology." *Chemical Engineering Research Bulletin* **2017**, 20-35.
- [5] Charalampides, G., Vatalis, K. I., Apostoplos, B., & Ploutarch-Nikolas, B. "Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe", *Procedia Economics and Finance* **2015**, 24,126 – 135.
- [6] Jha, A. R. "*Rare earth materials: properties and applications*". CRC Press **2014**.
- [7] Mori, T. "Lanthanides: boride, carbide, and nitride compounds"; *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, **2012**.
- [8] Ningthoujam, R. S., & Joshi, R. "Synthesis and Applications of Borides, Carbides, Phosphides, and Nitrides." *Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials*. Springer, Singapore, **2021**, 307-365.
- [9] Chen, H., & Zou, X. "Intermetallic borides: structures, synthesis and applications in electrocatalysis." *Inorganic Chemistry Frontiers* **2020**, 7(11), 2248-2264.
- [10] Mori, T. "Higher borides". *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, **2008**, 38, 105-173.
- [11] Colinet, C., & Tedenac, J. C. "Enthalpies of formation of rare-earth borides from first principles. Comparison with experimental values." *Calphad* **2018**, 62, 49-60
- [12] Li, S., Rong, M. H., Xu, L., Wei, Q., Wang, J., Rao, G. H., & Zhou, H. Y. "Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. " *Calphad* **2020**, 68, 101740.
- [13] Hein, H., Koepfel, C., Vetter, U., & Warkentin, E. "*Sc, Y, La-Lu. Rare Earth Elements: Compounds with Boron*". Springer Science & Business Media, **2013**.
- [14] Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K., & Surucu, G. Structural and mechanical stability of rare-earth diborides. *Chinese Physics* **2013**, B, 22(4), 046202.
- [15] Spear, K. E. "Chemical bonding in AlB_2 -type borides. " *Journal of the Less Common Metals* **1976**, 47, 195-201.
- [16] Matovnikov, A. V., Urbanovich, V. S., Chukina, T. A., Sidorov, A. A., & Novikov, V.

- V. "Two-step syntheses of rare-earth diborides. " *Inorganic Materials* **2009**, 45(4), 366-368.
- [17] Fisk, Z., Cooper, A. S., Schmidt, P. H., & Castellano, R. N. " Preparation and lattice parameters of the rare earth tetraborides. " *Materials Research Bulletin* **1972**, 7(4), 285-288
- [18] Kim, J., Kim, K., Choi, H. C., & Min, B. I. "Volume contraction in CeB₄ induced by delocalized Ce 4f electrons. " *Physical Review B* **2011**, 84(11), 113108.
- [19] Sekido, N., Ohmura, T., & Perepezko, J. H. "Mechanical properties and dislocation character of YB₄ and YB₆." *Intermetallics*, **2017**,89, 86-91
- [20] Garland, M. T., Wiff, J. P., Bauer, J., Guérin, R., & Saillard, J. Y. "The X-ray and electronic structures of GdB₄." *Solid state sciences*, **2003**, 5(5), 705-710.
- [21] Kato, K., et al. "Lanthanum tetraboride." *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **1974**, 30(12), 2933-2934.
- [22] Will, G., Schäfer, W. & Pfeiffer, F., Elf, F., & Etourneau, J. "Neutron diffraction studies of TbB₄ and ErB₄", *Journal of the Less Common Metals*, **1981**, 82, 349–355.
- [23] Waśkowska, A., Gerward, L., Olsen, J. S., Babu, K. R., Vaitheeswaran, G., Kanchana, V., & Lyaschenko, A. " Thermoelastic properties of ScB₂, TiB₂, YB₄ and HoB₄: Experimental and theoretical studies. " *Acta materialia*, **2011**, 59(12), 4886-4894
- [24] Berrada, A., Mercurio, J. P., Chevalier, B., Etourneau, J., Hagenmuller, P., Lalanne, M., & Georges, R. "Synthese, cristallogenese, proprietes magnetiques et effets magnetostrictifs spontanés de quelques tetraborures de terres rares. " *Materials Research Bulletin*, **1976** , 11(12), 1519-1526
- [25] Kuz'ma, Y. B., Babizhetskii, V. S., Guérin, R., & Mikhalenko, S. I. "Crystal structure of Pr₂B₅ boride. " *Crystallography Reports*, **2003**, 48(4), 568-572.
- [26] Roger, J., Babizhetskyy, V., Jardin, R., Halet, J.-F., and Gu´erin, R.; " Solid state phase equilibria in the ternary Nd–Si–B system at 1270 K. " *Journal of Alloys and Compounds*, **2006**. 415, 73–84 .
- [27] Zavalij, L. V., Yu B. Kuz'ma, and S. I. Mikhalenko. "Sm₂B₅ boride and its structure." *Poroshkovaya Metallurgiya*, **1990**, 61-63.
- [28] Schwarz, C., & Simon, A. Die. " Kristall struktur von Gd₂B₅/The Crystal Structure of Gd₂B₅. " *Zeitschrift für Naturforschung B*, **1987**, 42(8), 935-939.
- [29] Inosov, Dmytro S.(ed), *Rare-earth Borides* (1st ed.), Jenny Stanford Publishing, CRC Press, **2021**.

- [30] Takahashi, K., and S. Kunii. "Single crystal growth and properties of incongruently melting TbB₆, DyB₆, HoB₆, and YB₆." *Journal of Solid State Chemistry* **1997**,133(1), 198-200
- [31] Chen, C. H., Aizawa, T., Iyi, N., Sato, A., & Otani, S. "Structural refinement and thermal expansion of hexaborides. " *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, 366(1-2), L6-L8.
- [32] Eliseev, A. A., Efremov, V. A., Kuz'micheva, G. M., Konovalova, E. S., Lazorenko, V. I., Paderno, Y. B., & Khlyustova, S. Y. " X-ray diffraction study of monocrystals of lanthanum, cerium, samarium hexaborides. " *Kristallografiya* **1986.**, 31(4), 803-805.
- [33] Takahashi, Y., Ohshima, K. I., Okamura, F. P., Otani, S., & Tanaka, T. "Crystallographic Parameters of Atoms in the Single Crystals of the Compounds RB₆ (R= Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd). " *Journal of the Physical Society of Japan* **1999**, 68(7), 2304-2309.
- [34] Blomberg, M. K., Merisalo, M. J., Korsukova, M. M., & Gurin, V. N. "Single-crystal X-ray diffraction study of NdB₆, EuB₆ and YbB₆." *Journal of alloys and compounds* **1995**, 217(1): 123-127.
- [35] Okada, S., Imai, Y., and Atoda, T.; "Growth and properties of PrB₆ and NdB₆ single crystals", *Yogyo-Kyokai-Shi(J. Ceram. Soc. Jpn.)*, **1982**, 90(7), 380-390.
- [36] Takahashi, Y., Fujimoto, M., Tsuchiko, M., & Ohshima, K. I. "Temperature dependence of lattice constants of the rare-earth hexaborides EuB₆ and GdB₆. " *Journal of applied crystallography* **2001**, 34(2): 208-209
- [37] Menushenkov, A. P., Yaroslavtsev, A. A., Zaluzhnyy, I. A., Kuznetsov, A. V., Chernikov, R. V., Shitsevalova, N. Y., & Filippov, V. B. "Features of the local structure of rare-earth dodecaborides RB₁₂ (R= Ho, Er, Tm, Yb, Lu). " *JETP letters* **2013**, 98(3): 165-169.
- [38] Misiorek, H., Mucha, J., Jezowski, A., Paderno, Y., & Shitsevalova, N. "Thermal conductivity of rare-earth element dodecaborides." *Journal of Physics: Condensed Matter* **1995**, 7(47), 8927
- [39] Paderno, J., Filippov, V., & Shitsevalova, N. "The study of RE dodecaborides zone melting process. In *AIP Conference Proceedings* , American Institute of Physics." **1991**, July, Vol. 231(1), 460-463.
- [40] Bolgar, A. S., Muratov, V. B., Blinder, A. V., Kryklya, A. I., & Suodis, A. P. "Thermodynamic properties of the rare earth borides and carbides a wide temperature range "

Journal of alloys and compounds **1993**, 201(1-2), 127-128

- [41] Etourneau, J. "Critical survey of rare-earth borides: Occurrence, crystal chemistry and physical properties. " *Journal of the Less Common Metals* **1985**, 110(1-2): 267-281.
- [42] Majid, A., Batool, A., Khan, S. U. D., & Ahmad, A. "First-principles study of f-orbital-dependent band topology of topological rare earth hexaborides. " *International Journal of Quantum Chemistry* **2021**, 121(4), e26452
- [43] Singh, N., Saini, S. M., Nautiyal, T., & Auluck, S. "Electronic structure and optical properties of rare earth hexaborides RB_6 (R= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). " *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, 19(34), 346226
- [44] Mercurio, J. P., Etourneau, J., Naslain, R., & Hagenmuller, P. "Etude comparee des proprietes electriques des hexaborures d'euporium et d'ytterbium. " *Materials Research Bulletin* **1973**, 8(7), 837-843.
- [45] Novikov, V. V., Matovnikov, A. V., Volkova, O. S., & Vasil'ev, A. N. "Synthesis, thermal and magnetic properties of RE-diborides. " *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, 428, 239-245.
- [46] Kacimi, S., Bekkouche, B., Boukortt, A., Zazoua, F., Djermouni, M., & Zaoui, A. "Magnetic structure and bonding of rare-earth diboride compounds RB_2 : First-principles calculations. " *physica status solidi (b)* **2012**, 249(7), 1470-1476
- [47] Segawa, K., Tomita, A., Iwashita, K., Kasaya, M., Suzuki, T., & Kunii, S. "Electronic and magnetic properties of heavy rare-earth hexaboride single crystals ", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1992**, 104, 1233-1234
- [48] Gabani, S., Batko, I., Flachbart, K., Herrmannsdörfer, T., König, R., Paderno, Y., & Shitsevalova, N. "Magnetic and transport properties of TmB_{12} , ErB_{12} , HoB_{12} and DyB_{12} " *Journal of magnetism and magnetic materials* **1999**, 207(1-3), 131-136.
- [49] Kohout, A., Batko, I., Czopnik, A., Flachbart, K., Matas, S., Meissner, M., ... & Siemensmeyer, K. "Phase diagram and magnetic structure investigation of the fcc antiferromagnet HoB_{12} . " *Physical Review B* **2004**, 70(22), 224416.
- [50] Gabani, S., Flachbart, K., Siemensmeyer, K., & Mori, T. " Magnetism and superconductivity of rare earth borides. " *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 821, 153201
- [51] Pohlit, M., Rößler, S., Ohno, Y., Ohno, H., Von Molnár, S., Fisk, Z., ... & Wirth, S. " Evidence for ferromagnetic clusters in the colossal-magneto resistance material EuB_6 . " *Physical review letters* **2018**, 120(25), 257201.
- [52] Wang, Z., Han, W., Fan, Q., & Zhao, Y. "High-Pressure Growth and Magnetic and

- Electrical Properties of EuB_6 , Nanowires. " *physica status solidi (RRL)*—*Rapid Research Letters* **2021**, 15(9), 2100249
- [53] Sauerschnig, P., Vaney, J. B., Michiue, Y., Kouzu, K., Yamasaki, T., Okada, S., ... & Mori, T. " Thermoelectric and magnetic properties of spark plasma sintered REB_{66} (RE= Y, Sm, Ho, Tm, Yb)." *Journal of the European Ceramic Society* **2020**, 40(10), 3585-3591.
- [54] Farkašovský, P., Čenčariková, H., & Mat'áš, S. " Numerical study of magnetization processes in rare-earth tetraborides. " *Physical Review B* **2010**, 82(5), 054409.
- [55] Buschow, K. H. J., & Creighton, J. H. N. "Magnetic properties of rare earth tetraborides. " *The Journal of Chemical Physics* **1972**, 57(9), 3910-3914.
- [56] Gianduzzo, J. C., Georges, R., Chevalier, B., Etourneau, J., Hagenmuller, P., Will, G., & Schäfer, W. " Anisotropy and magnetic phase transitions in the rare earth tetraborides TbB_4 , HoB_4 and ErB_4 . " *Journal of the Less Common Metals* **1981**, 82, 29-35.
- [57] Choi, H. C., Laref, A., Shim, J. H., Kwon, S. K., & Min, B. I. " Electronic structures and magnetic properties of RB_4 (R= Yb, Pr, Gd, Tb, Dy). " *Journal of Applied Physics* **2009**, 105(7), 07E107.
- [58] Yin, Z. P., & Pickett, W. E. " Rare-earth–boron bonding and 4f state trends in RB_4 tetraborides. " *Physical Review B* **2008**, 77(3), 035135.
- [59] Mori, T. " Rare earth higher borides. " *In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2020** , 58: 39-154. Elsevier
- [60] Ozisik, H., Colakoglu, K., Deligoz, E., & Ateser, "E. First-principles calculations of vibrational and thermodynamical properties of rare-earth diborides. " *Computational materials science* **2013**, 68, 307-313.
- [61] Mori, T., & Nishimura, T. " Thermoelectric properties of homologous p-and n-type boron-rich borides. " *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, 179(9), 2908-2915.
- [62] Tian, Y., Guo, Z., Zhang, T., Lin, H., Li, Z., Chen, J., ... & Liu, F. " Inorganic boron-based nanostructures: Synthesis, optoelectronic properties, and prospective applications. " *Nanomaterials* **2019**, 9(4), 538
- [63] Akopov, G. Rediscovering the crystal chemistry of superhard dodecaborides and other higher borides. University of California **2018**, Los Angeles.
- [66] Schlesinger, M. E., Liao, P. K., & Spear, K. E. "The B-La (boron-lanthanum) system", *Journal of phase equilibria* **1999**, 20(1), 73-78.
- [65] Johnson, R. W., & Daane, A. H. "THE LANTHANUM—BORON SYSTEM1" , *The*

Journal of Physical Chemistry **1961**, 65(6), 909-915

- [66] Storms, E., & Mueller, B. "Phase relationship, vaporization, and thermodynamic properties of the lanthanum-boron system", *The Journal of Physical Chemistry* **1978**, 82(1), 51-59
- [67] Markovskii, L.Y. & Vekshina, N.V. "A New Boride Phase with High-Metal Content in the Lanthanum-Boron System", *Zh. Prikl. Khim* **1965**, 38, 1945-1949.
- [68] Wenzel, U., et al. "An ionization pressure gauge with LaB₆ emitter for long-term operation in strong magnetic fields." *Review of Scientific Instruments* **2018**, 89(3): 033503.
- [69] Sani, E., Mercatelli, L., Meucci, M., Zoli, L., & Sciti, D. "Lanthanum hexaboride for solar energy applications." *Scientific Reports* **2017**, 7(1), 1-7
- [70] Hasan, M. M., Sugo, H., & Kisi, E. H. "Low temperature synthesis of rare-earth hexaborides for solar energy conversion", In *MATEC Web of Conferences* **2014**, 13, 06005.
- [71] Murthy, T. S., Sonber, J. K., Sairam, K., Majumdar, S., & Kain, V. "Boron-based ceramics and composites for nuclear and space applications: synthesis and consolidation." *Handbook of advanced ceramics and composites: Defense, security, aerospace and energy applications* **2020**, 703-738.

Chapitre II:

Théorie et méthodologie

Chapitre II: Théorie et méthodologie

II.1. Introduction :

Les simulations quantiques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques et permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale a priori des systèmes étudiés. Il est devenu courant de parler à leur sujet d'"expériences numériques". Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques.

La modélisation permet, moyennant certaines approximations pratiques que nous allons décrire ici, de prédire uniquement par calcul des propriétés de plus en plus complexes et de proposer a priori de nouveaux matériaux possédant des propriétés optimisées. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences. D'autre part, la comparaison des résultats obtenus avec les expériences disponibles permet de valider la pertinence des approches théoriques dont les simulations ne sont que des mises en œuvre numérique.

L'objectif des études ab-initio est donc triple : aider à comprendre les données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et faire des prédictions pour des nouveaux matériaux.

Dans ce chapitre, nous présentons les fondements théoriques de la méthode ab initio utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*) qui est basé principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations.

Ensuite nous décrivons les particularités liées aux calculs dans les systèmes aux conditions périodiques.

II.2. Equation de Schrödinger

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la méca-

nique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [1], et qui s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)}{\partial t} = \hat{H}_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) \quad (\text{II.1})$$

Dans laquelle

- \hat{H}_T représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps ;
- La fonction d'onde $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;
- \vec{R}_I et \vec{r}_i représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

À l'équilibre, on est dans le cas stationnaire, l'équation de Schrödinger devient une équation aux valeurs propres (indépendante du temps) et se simplifie selon :

$$\hat{H}_T \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) = E \psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t) \quad (\text{II.2})$$

Où E représente l'énergie du système (valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien) décrit par $\psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i, t)$.

Dans cette équation, l'opérateur Hamiltonien total, \hat{H}_T , associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (N noyaux + M électrons) est la somme de l'opérateur énergie cinétique total, \hat{T}_T , et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions coulombiennes, \hat{V}_T .

$$\hat{H}_T = \hat{T}_T + \hat{V}_T \quad (\text{II.3})$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total, peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e(\vec{r}_i) + \hat{T}_N(\vec{R}_I) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) + \hat{V}_e(\vec{r}_i) + \hat{V}_N(\vec{R}_I) \quad (\text{II.4})$$

Où chaque terme est exprimé en unités S.I, sous la forme suivante :

- $\hat{T}_e(\vec{r}_i) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2$ représente l'opérateur de l'énergie cinétique des M électrons de masse m_e .
- $\hat{T}_N(\vec{R}_I) = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\vec{R}_I}^2$ l'opérateur de l'énergie cinétique des N noyaux de masse M_I .
- $\hat{V}_{Ne}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$ l'opérateur de l'énergie d'attraction noyaux – électrons.
- $\hat{V}_e(\vec{r}_i) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ l'opérateur de l'énergie de répulsion entre des électrons
(deux par deux).
- $\hat{V}_N(\vec{R}_I) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}$ l'opérateur de l'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux).

Avec :

$e = 1.69 \cdot 10^{-19}$ C: charge de l'électron.

m_e : Masse de l'électron

M_I : Masse de noyau.

\vec{r}_i, \vec{r}_j : définissent les positions des électrons

\vec{R}_I, \vec{R}_J : définissent les positions des noyaux Z

Z_I, Z_J : nombres atomiques des noyaux

Donc, L'hamiltonien exact du cristal s'écrit :

$$\hat{H}_T = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\vec{R}_I}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II.5})$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II.1) avec l'Hamiltonien (II.5), est uniquement possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogenoides. Mais dans le cas général des systèmes d'intérêt physique, qui sont le plus souvent poly-atomiques et multi-électroniques, l'équation de Schrödinger indépendante du temps ne peut pas être résolue analytiquement. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à des approximations judicieusement choisies et contrôlées afin d'atteindre une solution approchée.

II.3. Les approximations apportées sur l'équation de Schrödinger

Afin de contourner cette difficulté de résoudre l'équation de Schrödinger devant la complexité de l'hamiltonien, les simplifications deviennent essentielles, donc nous allons suivre l'acheminement des trois principales approches qui conduisant enfin à la formulation et la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density functional theory) :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer (premier niveau d'approximation).
- 2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (deuxième niveau d'approximation).
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations (troisième niveau d'approximation).

II.3.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation proposée par Born et Oppenheimer (1927)[2] consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux atomiques s'appuyant sur la différence importante entre la masse de l'électron et celle du noyau (le noyau est constitué des nucléides et chaque nucléide pèse 1800 fois plus que l'électron).

Tant que, les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, ils se déplacent plus lentement et sont considérés comme immobiles.

Ceci permet d'imaginer que les électrons se meuvent dans le champ des noyaux fixes où le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($\hat{T}_N = 0$), et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient constante ($\hat{V}_N = Cste$).

Et le nouvel hamiltonien devient

$$\hat{H}_T = \underbrace{\hat{T}_e(\vec{r}_i) + \hat{V}_{Ne}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) + \hat{V}_e(\vec{r}_i)}_{\hat{H}_e} + \hat{V}_N(\vec{R}_I) = \hat{H}_e + cste \quad (\text{II.6})$$

Dans le cadre de cette approximation, on peut considérer le mouvement des électrons comme indépendant de celui des noyaux. Ainsi, on peut décomposer la fonction d'onde totale comme un produit de la fonction d'onde des noyaux $\phi\{\vec{R}_i\}$ et de celle des électrons $\psi_e[\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}]$:

$$\psi[\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}] = \psi_e[\{\vec{R}_i\}, \{\vec{r}_i\}] \times \phi_N\{\vec{R}_i\} \quad (\text{II.7})$$

L'hamiltonien total (II.6) dans l'approximation de Born-Oppenheimer, permet à l'équation de Schrödinger de se simplifier comme suit :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.8})$$

Cette simplification de Born-Oppenheimer permet de réduire de manière significative le degré de complexité inhérente à la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1) où le problème de résolution se réduit à celui du comportement des électrons, de sorte que dépend seulement et explicitement des coordonnées spatiales des électrons. Malheureusement, la résolution analytique de cette équation reste encore trop complexe même par voie numérique, en raison du troisième terme qui décrivant l'ensemble des électrons en interaction mutuelle. Ce qui fait, le passage au deuxième niveau d'approximation est obligatoire pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation électronique pour les matériaux réels.

II.3.2.Approximations de Hartree et Hartree-Fock

II.3.2.a-Approximations de Hartree

Pour contourner le problème polyélectronique et de se rapprocher du problème à un électron des atomes hydrogénoïdes, on fait appel à l'approximation monoélectronique qui consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais subissant un potentiel effectif, V_{eff} qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques. En 1928, Hartree [3] fut le premier à proposer l'hypothèse du champ moyen: chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. Mathématiquement, on parle de la séparation des variables électro-

niques. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde totale $\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est remplacée par le produit direct de fonctions d'onde ϕ_i à une particule :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1) \times \phi_2(\vec{r}_2) \dots \times \phi_N(\vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.9})$$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.10})$$

Où

- $V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$ représente l'interaction attractive entre l'électron de coordonnée \vec{r}_i et les noyaux de coordonnées \vec{R} .
- $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_i plongé dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_j .

$$V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = +\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_i(r)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i \quad (\text{II.11})$$

La densité d'électrons $\rho_i(r)$ dans l'équation (II.11) est donnée par :

$$\rho_i(r) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \quad (\text{II.12})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N |\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (\text{II.13})$$

On aura donc les équations de Hartree pour un système monoélectronique :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j}_{V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)} \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.14})$$

Des quelles on déduit les énergies ϵ_i :

$$\int d\vec{r}_i \phi_i(\vec{r}_i) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \frac{|\phi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \right\} \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \quad (\text{II.15})$$

Ces expressions font intervenir des intégrales dites de cœur :

$$E_i = \int d\vec{r}_i \phi_i(\vec{r}_i) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) \right\} \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.16})$$

et des intégrales dites de Coulomb :

$$J_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint d\vec{r}_i d\vec{r}_j \frac{|\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 |\varphi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.17})$$

Pour résoudre le système d'équations différentielles (II.14) de Hartree, on procède par itérations successives. Par le biais des fonctions d'ondes individuelles $\varphi_1^{(1)}(\vec{r}), \varphi_2^{(1)}(\vec{r}), \dots, \varphi_N^{(1)}(\vec{r})$, on calcule le potentiel effectif $V_{eff}^{(1)}(\vec{r}, \vec{R})$. On réinjecte ce dernier dans le système que l'on résout, ce qui nous donne une autre série d'orbitales $\varphi_1^{(2)}(\vec{r}), \varphi_2^{(2)}(\vec{r}), \dots, \varphi_N^{(2)}(\vec{r})$, ce qui nous donne un autre potentiel $V_{eff}^{(2)}(\vec{r}, \vec{R})$ et ainsi de suite. On réitère la procédure jusqu'à obtenir un potentiel $V_{eff}^{(n)}(\vec{r}, \vec{R})$ qui est identique au potentiel de l'étape précédente $V_{eff}^{(n-1)}(\vec{r}, \vec{R})$.

L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli, lequel stipule que toute fonction d'onde pour un système donné doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de deux particules.

II.3.2.b-Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [4] est l'extension de l'approximation de Hartree, incluant la symétrie de permutation des fonctions d'ondes qui mène à l'interaction d'échange. Fock a proposé d'exprimer la fonction d'onde d'un système à N électrons, en utilisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes des électrons indépendants, sous la forme générale d'un déterminant de Slater:

$$\psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) & \varphi_2(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.18})$$

Où $\varphi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$: est la fonction d'onde mono électronique qui dépend des coordonnées spatiales \vec{r}_i et du spin des électrons $\vec{\sigma}_i$, nommée la spin-orbitale et $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation.

Inter-changer deux électrons revient à inter-changer deux lignes du déterminant ci-dessus, ce qui a comme conséquence le changement de signe de ψ_e . Le principe de Pauli est donc satisfait puisque les fonctions d'ondes des deux électrons occupant le même état spin-orbite ne peuvent pas exister. Afin de chercher les fonctions d'ondes spin-orbitales mono électroniques $\varphi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$, (ortho-

normées) qui minimisent l'énergie, on résout l'équation de Schrödinger en insérant $\psi_e(\vec{r})$ sous la forme du déterminant de Slater et l'hamiltonien des quatre termes d'énergie ; ainsi nous aurons :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \int \delta_{\sigma_i\sigma_j} \frac{\phi_j^*(\vec{r}_j)\phi_i(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|} d\vec{r}_j}_{V_X(\vec{r}_i, \vec{r}_j)} \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.19})$$

Où $V_{ext}(\vec{r}_i, \vec{R})$ est le potentiel externe, $V_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'Hartree (défini dans la section précédente) et $V_X(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ est le potentiel d'échange qui provient de la nature antisymétrique de la fonction d'onde électronique.

Donc, l'énergie Hartree-Fock est la somme de toutes les quatre contributions énergétiques (cinétique des électrons et de trois termes d'énergie potentielle (externe, de Hartree et d'échange)) :

$$E_{HF} = E_{cinétique} + E_{ext} + E_H + E_X \quad (\text{II.20})$$

On remarque que la différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans le terme d'échange. Dans la méthode de Hartree-Fock, chaque orbitale est soumise à un champ moyen électrostatique et l'opérateur d'échange traduit la modification de l'énergie due au fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas occuper la même position.

Pour la résolution auto-consistante de l'équation (II.19), on procède de la manière suivante :

- i) Un ensemble de spin-orbitale d'essai, généralement construit sur des orbitales atomiques ou des ondes planes, est utilisé pour construire les potentiels V_H et V_X que l'on introduit dans les équations mono électroniques.
- ii) La résolution de ces équations fournit un nouveau jeu de fonctions mono électroniques d'où les termes V_H et V_X sont réévalués.
- iii) On réitère ce processus jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions mono électroniques et des valeurs propres qui n'évoluent pas (critère de convergence stationnaire).
- iv) Finalement, on calcule l'énergie totale et on ajuste la distribution du système de façon à minimiser cette énergie totale.

Pratiquement, l'approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie, c'est-à-dire elle surestime toujours l'énergie totale. Le problème-majour de cette approximation est qu'elle néglige les interactions de corrélation électronique. En effet, considéré que chaque électron dans le système baigne dans un champ moyen créé par les autres électrons, revient à négliger la corrélation électronique.

Donc, l'énergie de Hartree-Fock lui manque le terme d'énergie de corrélation donnée par la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock, $E_C = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}$.

Cette partie de l'énergie même c'est elle est très petite par rapport aux autres, elle n'est pas négligeable.

Afin de remédier à cet obstacle, plusieurs travaux ont été envisagés telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Dans le cadre de ce manuscrit, seule la théorie DFT basée sur la densité électronique comme entité de base sera détaillée, puisqu'elle est à l'origine de tous les résultats présentés au cours de cette étude.

II.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density functional theory) représente aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs théoriques pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes contenant un grand nombre d'électrons. Depuis sa création, la communauté scientifique, à travers de nombreux travaux [5], a tentée d'améliorer l'efficacité et la précision de ces méthodes dans les domaines de la matière condensée.

La DFT consiste à déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes à partir de la densité électronique. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux développés par Llewellyn Thomas [6] et Enrico Fermi [7] remonte à la fin des années 1920.

Dans leur travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange corrélation qui surgissent entre les électrons. En 1930 Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique [8]. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

Beaucoup plus tard, en 1951, Slater [9] montre comment un résultat similaire, mais non identique à celui de Dirac, correspond à une simplification de la méthode de Hartree-Fock. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn [10] et Lu Sham [11] ont établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, Walter Kohn (1923-2016) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) qui conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degrés de liberté de $3M$ (où M représente le nombre d'électrons du système ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions. Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, est la conséquence des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [12], et qui s'énoncent comme suit :

Théorème 1 : « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné ».

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental, comme suit :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

Où :

$$E = E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{e-e}[\rho(\vec{r})] + U_{n-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.22})$$

Le terme $U_{n-e}[\rho(r)]$ représente l'interaction noyaux-électrons et les termes indépendants du système sont regroupés dans la fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) comme suite :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + U_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.23})$$

Donc, la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ se compose de deux termes, le premier purement cinétique, et l'autre comprenant la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

De l'autre côté :

$$U_{n-e}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

En conséquence :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

Théorème 2 « Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ peut être définie tout système d'électrons. Pour $V_{ext}(r)$ donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $\rho(\vec{r})$, et la densité $\rho_0(\vec{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte »

Donc on peut écrire :

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad \mapsto E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II.26})$$

Le terme $F_{HK}[\rho(r)]$ représenté par l'équation (II.23) regroupé l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons reste indéterminé, dans ce contexte, Kohn et Sham [11, 12] ont proposé l'équation $F_{HK}[\rho(r)]$ suivante :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_{gaz}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.27})$$

Où :

- $T_{gaz}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interactions,
- $E_H[\rho(\vec{r})]$ est l'interaction coulombienne d'Hartree,
- $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation, ce dernier terme n'est pas prise en compte dans l'approximation de Hartree, il décrit toutes les contributions quantiques à N-corps et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [13-17].

Par égalité entre les équations (II.23) et (II.27):

$$T_e[\rho(\vec{r})] + U_{e-e}[\rho(\vec{r})] = T_{gaz}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.28})$$

On trouve :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \{T_e[\rho(\vec{r})] + U_{e-e}[\rho(\vec{r})]\} - \{T_{gaz}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})]\} \quad (\text{II.29})$$

Grâce à cette simplification, le problème à deux inconnues a été remplacé par un problème à un seul inconnu E_{xc} . Ce dernier offre un cadre théorique permettant de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique comme variable principale.

II.4.2. Les équations de Kohn-Sham

On a maintenant une méthode formelle pour trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Mais, en réalité, on doit résoudre un système réel de N corps en interaction.

En 1965 W. Kohn et L. Sham [11] ont introduit la notion d'un système auxiliaire fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , c'est ce qui nous rend à écrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn- Sham :

La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.30})$$

Où :

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' : \text{Le potentiel de Hartree des électrons.}$$

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} : \text{Le potentiel d'échange-corrélation.}$$

La seconde utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule (ϕ_i):

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

Avec ϵ_i et $\phi_i(\vec{r})$ sont, respectivement, l'énergie d'une orbitale Kohn- Sham et la fonction d'onde propre à une particule.

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono-électroniques $\phi_i(\vec{r})$:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.32})$$

Ce formalisme de Kohn et Sham est un outil pratique et performant pour la résolution d'une équation faisant intervenir des fonctions d'onde mono-électroniques, car, l'équation (II.31) peut être vu comme une équation de Schrödinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation ((II.30)) et peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons.

II.5. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et

corrélacion est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnels standards, qui ont déjà été largement utilisées.

II.5.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation), a été proposée en 1965 par Kohn et Sham[11], elle repose sur deux points principaux:

- les effets d'échange-corrélacion sont dominés par la densité située au point \vec{r}
- le gaz d'électrons inhomogène comme localement homogène.

Donc, cette approximation remplace le potentiel d'échange-corrélacion à chaque point de l'espace par celui d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$.

Dans ce cadre, la fonctionnelle d'échange-corrélacion $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ s'écrit alors :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.33})$$

ϵ_{XC}^{LDA} désigne l'énergie d'échange-corrélacion pour un gaz homogène d'électrons avec une densité uniforme $\rho(\vec{r})$. Le potentiel d'échange-corrélacion lui correspondant est:

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.34})$$

Le terme ϵ_{XC}^{LDA} peut-être approximé par une somme de deux contributions (cas linéaire), l'une correspondant au terme d'échange ϵ_x , l'autre au terme de corrélacion ϵ_c [18]:

$$\epsilon_{XC}^{LDA} = \epsilon_X^{LDA} + \epsilon_C^{LDA} \quad (\text{II.35})$$

Où le terme d'échange, terme dit « échange de Dirac » et donné par [8]:

$$\epsilon_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (\text{II.36})$$

Ainsi :

$$E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (\text{II.37})$$

En ce qui concerne l'énergie de corrélacion ϵ_C^{LDA} son expression n'est pas connue analytiquement. Elle a cependant été calculée en fonction de $\rho(\vec{r})$ par Ceperley et al. [19], en utilisant des méthodes de type Monte-Carlo quantique. Par la suite, plusieurs expressions analytiques ont été

établies, en particulier par Vosko et al. [20] et Perdew et Zunger [21]. L'approximation LDA est largement utilisée en physique du solide et donne de bon résultats pour les métaux dont la densité électronique est relativement homogène.

Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de la LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais également pour des cas plus inattendus comme les matériaux caractérisés par des liaisons iono-covalentes ou comportant des métaux de transition. En revanche, elle échoue dans les systèmes caractérisés par des densités électroniques variant fortement vis-à-vis de \vec{r} tels que ceux impliquant des électrons f . Appliquée à l'étude de matériaux appropriés, la fonctionnelle LDA fournit généralement des accords satisfaisants avec l'expérience concernant les propriétés structurales et vibrationnelles, les moments dipolaires.

D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'échange et de la corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la distribution électronique. Les améliorations de l'approche LDA se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non locale. Le fonctionnelle de type GGA permet de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

II.5.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) [22, 23] permet d'apporter des corrections à l'approximation LDA, notamment dans le cas où $\rho(\vec{r})$ varie rapidement.

Pour prendre en compte l'hétérogénéité de la densité électronique, une dépendance supplémentaire en $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduite dans l'énergie d'échange et corrélation ϵ_{XC} :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.38})$$

La partie échange est calculée sur la même base que pour la LDA, mais en ajoutant un facteur d'amélioration $f(\zeta)$ dépendant du gradient :

$$E_X^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_X^{GGA}[\rho(\vec{r})] f(\zeta) d^3\vec{r} \quad (\text{II.39})$$

avec

$$\zeta = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|^2}{\left[2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\right]^2 n^{\frac{5}{3}}} \quad (\text{II.40})$$

La partie corrélation reprend la paramétrisation de la LDA en ajoutant :

- Soit une nouvelle paramétrisation pour le gradient. C'est le cas des fonctionnelles B (Becke88)[24], PW (Perdew-Wang) [25] ou bien encore mPW [26] (modified Perdew-Wang) ;
- Soit un terme plus théorique n'utilisant que des constantes fondamentales, comme la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [27].

II.6.Limites de la méthode DFT apparition de la méthode DFT+U

La méthode DFT a contribué avec succès à la description d'un grand nombre de systèmes électroniques. Par contre, elle a échoué dans la description de certaines classes de matériaux à électrons localisés près des noyaux et donc fortement corrélés tels que les isolants de Mott, les oxydes de métaux de transition, terres rares, actinides, ...etc. En effet, pour certains matériaux dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps[28]. Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique [29]. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches d ou f incomplètes. Les électrons d et f sont localisés sur chaque atome de métal et les termes d'énergie coulombienne et d'échange interatomique associés, sont à la fois nombreux et larges, compte tenu de la présence de nombreux électrons et l'encombrement local des fonctions d'onde impliquées.

Comme la DFT conventionnelle n'annule pas convenablement l'auto-interaction électronique, la répulsion électron-électron est surestimée.

Pour modéliser ces fortes corrélations électroniques d'une façon correcte, il est nécessaire d'apporter des corrections à la méthode DFT standard pour obtenir des résultats en accord avec les données expérimentales. C'est le principe de la méthode dite DFT+U (lorsque nous la couplons avec la LDA ou la GGA, nous obtenons respectivement la LDA+U et la GGA+U).

Pour les systèmes fortement corrélés qui contiennent un métal de transition ou des terres rares avec des orbitales d ou f , partiellement remplis, il est difficile de décrire et prédire correctement les propriétés des états excités de ces derniers par les approches LDA et GGA.

II.6.1.Fondements de la méthode DFT+U

Cette méthode se base sur le modèle d'Hubbard [30] qui fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En effet, l'ajout d'un terme de Hubbard dans l'hamiltonien du système à N corps permet un meilleur traitement de l'échange et de corrélation avec (ou sans) polarisation de spin [31].

Le terme de Hubbard est composé de deux paramètres U et J :

- U : représente l'énergie nécessaire pour faire passer un électron d'une orbitale corrélée à une autre à la limite atomique.
- J : représente l'énergie d'échange interatomique écranté.

Ce terme d'Hubbard est introduit par deux approches, soit par Liechtenstein et al. [32, 33] ou par Dudarev et al. [34]. Dans cette dernière approche, U et J interviennent par leur différence $U_{eff} = U - J$. Alors que dans la méthode du Liechtenstein, les termes U et J contribuent d'une manière séparée.

Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localisés sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode Hartree-Fock, le reste étant traité par la DFT. Cette méthode DFT+U permet d'obtenir des résultats corrects à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique.

La DFT+U repose sur un Hamiltonien, s'appelle Hamiltonien d'Hubbard $\hat{H}_{Hubbard}$ qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{II.41})$$

$\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin σ à un site particulier.

Donc, la DFT+U contient les contributions de l'énergie comptabilisées auparavant par la fonctionnelle DFT. Selon la forme :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (\text{II.42})$$

Où : E^{DFT} est la contribution de l'énergie par la DFT standard (L DA ou GGA), est E_{Hub} la correction de l'énergie d'interaction électron-électron et E_{dc} est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluse à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub} .

L'expression proposée par Dudarev et al. [34] pour l'évaluation de l'énergie est la suivante :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2 \quad (\text{II.43})$$

Le nombre d'occupation des orbitales de Kohn-Sham tel que, le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés.

Finalement, La valeur de U peut-être déterminée par trois procédés différents qui sont les suivants :

- Soit à partir des calculs annexes dits « calculs LDA contraints » [35]
- Soit à partir des résultats expérimentaux.
- Soit par la variation régulière de 2 eV à 8 eV.

II.6.2. Résolution des équations de Kohn-Sham

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre les équations de Kohn-Sham, de manière auto-cohérente, l'ensemble de ces équations aux valeurs propres. Où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule $V_{eff}(\vec{r})$ avec l'équation (II.30) comme deuxième étape, cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.31) pour φ_i , dans la dernière procédure, les solutions φ_i sont réinjectées dans l'équation (II.32) pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel V_{eff} ... et ainsi de suite. La procédure itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Les procédures sont regroupées dans le diagramme ci-dessous (**figure II.1**).

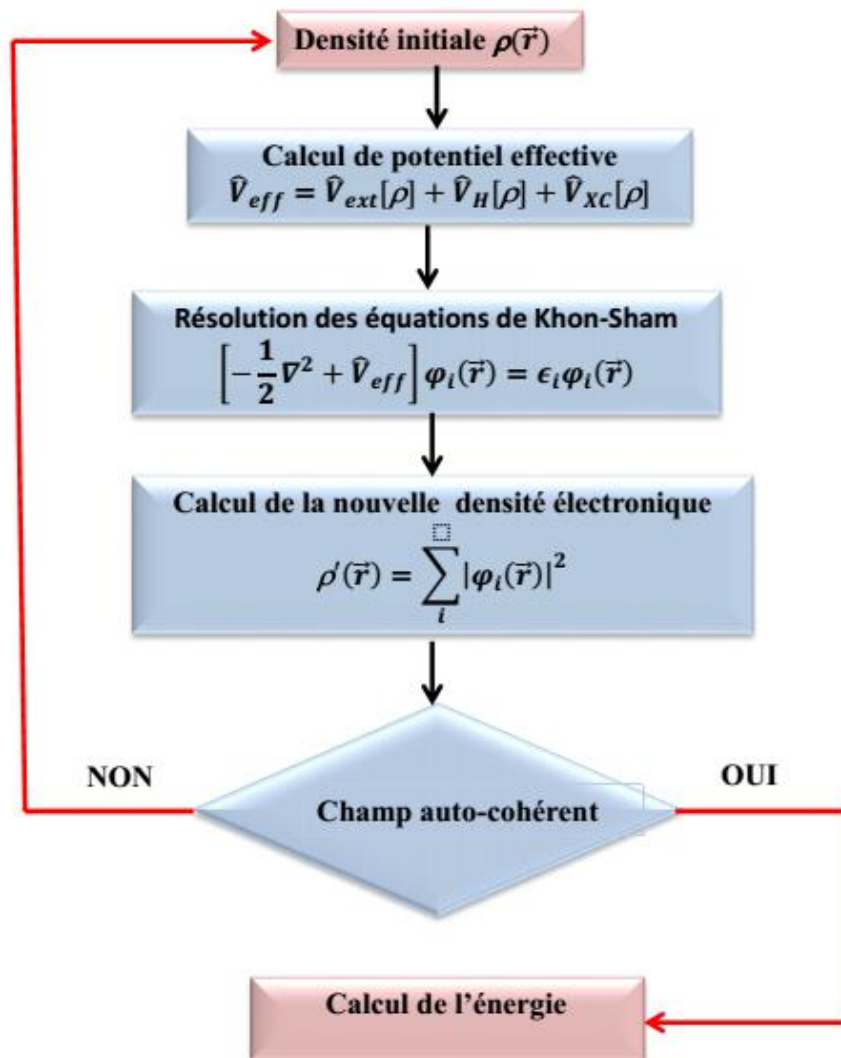


Figure. II.1: Processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de **Kohn-Sham**

II.7. Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

II.7.1. Théorème de Bloch

Dans un cristal parfait et à une température nulle (0K), les atomes sont placés de manière régulière et périodique. Les potentiels externes engendrés par les électrons sont, de fait, périodiques selon la maille unitaire. Ainsi, la périodicité dans le potentiel peut être présentée comme :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (\text{I.44})$$

Où $\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$ est le vecteur de translation du réseau direct, avec \vec{a}_1, \vec{a}_2 et \vec{a}_3 sont les vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions l_1, l_2 et l_3 sont des entiers.

En conséquence, l'Hamiltonien électronique et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur Hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau. Les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\varphi(\vec{r})$ doit dépendre de cette périodicité.

En 1929, Félix Bloch [36] a discuté les conséquences de la symétrie cristalline des solides sur les calculs des fonctions d'ondes, et a fait énoncé le théorème suivant :

Toute fonction d'onde mono-électronique d'un réseau cristallin $\varphi_k^n(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $u_k^n(\vec{r})$:

$$\varphi_k^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_k^n(\vec{r}) \quad (\text{II.44})$$

Avec

$$u_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = u_k^n(\vec{r}) \quad (\text{II.45})$$

Où \vec{k} : le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal
 n : l'indice de bande.

La base d'ondes planes est complète et orthonormée et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $u_k^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_k^n(\vec{r}) = 1/\sqrt{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_n^{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{II.46})$$

Avec \vec{G} : le vecteur du réseau réciproque

Ω : le volume de la cellule de simulation.

$C_n^{\vec{k}}(\vec{G})$: les coefficients de Fourier.

En combinant les équations (II.42) et (II.44), on exprime chaque fonction d'onde comme série de Fourier

$$\varphi_k^n(\vec{r}) = 1/\sqrt{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_n^{\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (\text{II.47})$$

En injectant maintenant l'expression de la fonction de Bloch (II.47) dans les équations de Kohn et Sham, on obtient le système d'équations séculaires [37-38] :

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\left(\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}| - \epsilon_n^{\vec{k}} \right) \delta_{\vec{G},\vec{G}'} + \hat{V}_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') + \hat{V}_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + \hat{V}_H(\vec{G} - \vec{G}') \right] C_n^{\vec{k}}(\vec{G}') = 0 \quad (\text{II.48})$$

Où les potentiels $\hat{V}_{xc}(\vec{G} - \vec{G}')$, $\hat{V}_{ext}(\vec{G} - \vec{G}')$, $\hat{V}_H(\vec{G} - \vec{G}')$ sont respectivement les transformées de Fourier du potentiel d'échange-corrélation, du potentiel de Hartree et du potentiel externe. Ainsi résoudre les équations de Kohn et Sham dans le cas d'un solide cristallin revient à trouver les valeurs propres et les vecteurs propres de l'équation séculaire.

L'utilisation d'une base infinie est impossible en pratique et doit se ramener à un nombre fini d'ondes planes. Pour cela, le développement de l'équation (II.47) sur les vecteurs \vec{G} est tronqué : seules les ondes planes qui correspondent à une énergie cinétique inférieure à une énergie de coupure (notée E_{cut}) sont prises en compte. Ce critère de convergence s'exprime sous la forme suivante:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (\text{II.49})$$

La relation (II.47) montre qu'il est possible d'étendre la base en augmentant la valeur du E_{cut} . La simulation gagne en précision mais implique une augmentation du temps de calcul. Il est donc nécessaire de choisir une énergie de coupure qui résulte d'un compromis entre le temps de simulation et le traitement du problème physique le plus précis possible.

L'énergie minimale permettant un traitement correct du problème dépend du pseudopotentiel utilisé et du système étudié, de sorte qu'il est nécessaire d'effectuer des études de convergence avant d'interpréter les résultats [30].

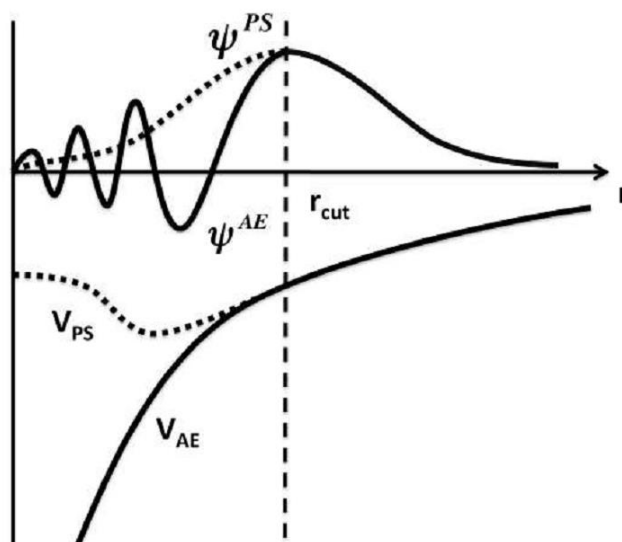
II.7.2. Pseudo-potentiel

Dans tout calcul, la réduction du temps d'exécution sans forte perte de précision sur les résultats est souhaitable. Un des moyens possibles est l'utilisation de pseudo-potentiels.

L'idée des pseudo-potentiels est de ne traiter explicitement que les électrons de valence dans les équations de Kohn-Sham. Elle découle à la base de l'approximation des cœurs gelés.

En effet, dans les molécules et les solides, les propriétés physiques des matériaux sont principalement déterminées par les électrons de valence, tandis que les électrons de cœur, situés sur les couches les plus internes de l'atome, ne sont que légèrement affectés par l'environnement. Ces considérations chimiques permettent de regrouper les électrons de cœur avec le noyau pour former un cœur ionique dont les états électroniques restent inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome est placé [39]. Donc cœurs ioniques sont considérés comme étant "gelés" dans leurs configurations atomiques.

Figure II.2. Illustration schématique de pseudo-potentiel.



Pratiquement, les pseudo-potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo-potentiel et les pseudo-fonctions $\varphi^{ps}(\vec{r})$ d'onde de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence donc pour $r > r_c$, $V_{ps}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r})$ et $\varphi^{ps}(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})$ (Figure 3.3). En dessous de r_c ($r < r_c$), le potentiel dû aux noyaux et aux électrons de cœur peut être remplacé par un pseudo-potentiel variant plus lentement que le potentiel réel, permettant alors de supprimer les nœuds dans la partie radiale de la pseudo-fonction d'onde [40]. Plus le rayon de coupure r_c sera élevé, plus les pseudo-fonctions d'ondes et les pseudo-potentiels seront lisses.

Les principaux avantages des pseudo-potentiels sont :

- ✓ la réduction du nombre d'électrons à traiter lors des calculs,
- ✓ la réduction du nombre d'ondes planes et ainsi l'allègement des calculs,
- ✓ la possibilité d'inclure certains effets relativistes.

Plusieurs types de pseudopotentiels ont déjà été développés, parmi ces pseudo-potentiels on peut distinguer trois grandes classes: les pseudo-potentiels dits `a norme conservée, les pseudo-potentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous [41] (US, de l'anglais : « Ultra-Soft ») et les pseudo-potentiels à ondes planes augmentées par des projecteurs [42] (PAW, de l'anglais : « Projector Augmented-Wave »).

II.8. Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes approches théoriques pour la résolution de l'équation de Schrödinger nommés les méthodes ab-initio basée sur : La théorie de la densité fonctionnelle. Dans un premier temps, nous avons présenté le problème à plusieurs corps rencontré lors de la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas des systèmes étendus, avant de présenter diverses approximations basées sur les fonctions d'ondes qui ont été proposées au fil des années. Ensuite nous avons mis l'emphase sur notre méthode de base, la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui propose de résoudre le problème en s'appuyant uniquement sur la densité électronique. Les approximations de l'énergie d'échange-corrélation en DFT et la méthode des pseudopotentiels ont été présentées.

Références :

- [1] Schrödinger, E. "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules", *Physical review* **1926**, 28(6), 1049.
- [2] Born, M., & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln *Annalen der Physik*, **1927**, 84.
- [3] Hartree, D. R. "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, 89-110.
- [4] Fock, V. "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, **1930**, 61(1), 126-148.
- [5] Haunschild, R., Barth A., & Marx, W. "Evolution of DFT studies in view of a scientometric perspective ." *Journal of Cheminformatics*, **2016**, 8, 52.
- [6] Thomas, L. "The calculation of atomic fields," in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society: Cambridge University Press*, **1927**, 23(5), 542-548.
- [7] Fermi, E. "Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente," *Zeitschrift für Physik*, **1928**, 73-79.
- [8] Dirac, P. "On the annihilation of electrons and protons," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society: Cambridge University Press*, **1930**, 26(3), 361-375.
- [9] Slater, J. C. "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical Review*, **1951**, 81(3), 385.
- [10] Hohenberg, P. & Kohn, W. "Inhomogeneous electron gas," *Physical Review*, **1964**, 136(3B), 864.
- [11] Kohn, W. & Sham, L. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, **1965**, 140(4A), A1133.
- [12] Sham, L. J. & Kohn, W. "One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas", *Physical Review* **1966**, 145, 561.
- [13] Harris, J., & Jones, R. O. "The surface energy of a bounded electron gas " *Journal of Physics F: Metal Physics*, **1974**, 4(8), 1170
- [14] Harris, R. A. "Induction and dispersion forces in the electron gas theory of interacting closed shell systems" *The Journal of Chemical Physics*, **1984**, 81(5), 2403-2405.
- [15] Gunnarsson, Olle, and Bengt I. Lundqvist. "Exchange and correlation in atoms, molecules,

- and solids by the spin-density-functional formalism", *Physical Review B* **1976**, 13(10), 4274.
- [16] Almbladh, Carl-Olof, & Antonio Carlos Pedroza. "Density-functional exchange-correlation potentials and orbital eigenvalues for light atoms", *Physical Review A* **1984**, 29(5), 2322.
- [17] Savin, A., Stoll, H. & Preuss, H. "An application of correlation energy density functionals to atoms and molecules ", *Theoretica chimica acta* **1986**, 70(6), 407-419.
- [18] Dreizler, R. M. & J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics* (Plenum, NewYork), **1985**.
- [19] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. " Ground state of the electron gas by a stochastic method " *Physical Review Letters*, **1980**, 45(7), 566.
- [20] Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Canadian Journal of physics*, **1980**, 58(8), 1200-1211.
- [21] Perdew, J. P., & Zunger, A. "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems " , *Physical Review B* **1981**, 23(10), 5048.
- [22] Perdew, J. P. & Wang, Y., "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy " , *Physical Review B*, **1993**, 45(23), 13244-13249.
- [23] Perdew, J. P. "Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole " , *Physical Review Letters* **1985**, 55(16), 1665.
- [24] Becke, A. D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Physical Review A* **1988**, 38, 3098
- [25] Perdew, J.P., Urke, B., & Wang, K., Y. "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system " , *Physical Review B*, **1996**, 54, 16533-16539.
- [26] Adamo, C., & Barone, V." Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The m PW and m PW1PW models " , *The Journal of chemical physics* **1998**, 108(2), 664-675.
- [27] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. "Generalized gradient approximation made simple", *Physical review letters* **1996**, 77(18), 3865.
- [28] Terakura, K., Oguchi, T., Williams, A. R., & Kübler, J. "Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations", *Physical Review B* **1984**, 30(8), 4734.
- [29] Mosey. N. J. & Carter. E. A., "Ab initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for DFT+U calculations", *Physical Review B*, **2007**, 76, 155123.

- [30] Luo, Q., "Numerical Study of Hubbard Model for Iron-based Superconductors.", PhD diss., University of Tennessee, **2013**.
- [31] Combelles, C. "*Modélisation ab-initio appliquée à la conception de nouvelles batteries Li-Ion*", Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, **2009**.
- [32] Anisimov, V., Ferdi A, & Lichtenstein. A. I., "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **1997**, 9(4),767.
- [33] Liechtenstein, A., Anisimov, V. & Zaanen, J. "Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators", *Physical Review B*, **1995**, 52(8), 5467.
- [34] Dudarev, S., Botton, G., Savrasov, S., Humphreys, C. & Sutton, A. "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study", *Physical Review B*, **1998**, 57(3), 1505.
- [35] Shishkin, M., Marsman, M., & Kresse, G. "Accurate quasiparticle spectra from self-consistent GW calculations with vertex corrections ", *Physical Review Letters*, **2007**, 99(24), 246403.
- [36] Bloch, F. "Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. " *Zeitschrift für physic*, **1929**, 52(7), 555-600.
- [37] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, A. J. "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients", *Reviews of modern physics*, **1992**, 64(4), 1045.
- [38] Zunger, V., Ihm. J. & Cohen. M.L. " Momentum-space formalism for the total energy of solids", *Journal of Physics*, **1979**, C 12, 4409
- [39] Von Barth, U., & Gelatt, C. D. "Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations", *Physical Review B* **1980**, 21(6), 2222.
- [40] Pickett. W. E. "Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications ", Elsevier, Science Publishers, **1989**.
- [41] Vanderbilt, D. "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Physical Review B*, **1990**, 41(11), 7892.
- [42] Kresse, G., & Joubert, D. "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Physical review B*, **1999**, 59(3), 1758.

Chapitre III:

LES PROPRIÉTÉS VIBRA- TIONNELLES, ÉLASTIQUES ET LA DFPT

Chapitre III : Propriétés Vibratoires, Élastique et la DFPT

III.1. Introduction

Dans le deuxième chapitre on a vu que la DFT est une théorie de base pour prédire les propriétés physiques de l'état fondamental. Dans ce chapitre, on présente la méthode utilisée pour déterminer les propriétés vibrationnelles et élastiques qui est basée sur la théorie de perturbation de la 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. Permet de calculer les réponses du système à des perturbations, elle est basée sur l'extension perturbative de la DFT. La réponse linéaire fournit une manière analytique de calcul du 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 [1-2].

Dans ce qui suit, on va exposer la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) sur laquelle est basé notre calcul des propriétés mécaniques et dynamiques de nos composés, qui est implémenté dans le code ABINIT [3-4].

III.2. Théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité

La théorie est disponible sous plusieurs formulations, Baroni a développé une (DFPT) basée sur les fonctions de Green [5, 6] tandis que la formulation de Gonze se base sur l'extension de la fonctionnelle de l'énergie de Kohn-Sham suite à une perturbation [7,8]. C'est cette seconde approche que nous allons utiliser.

L'objectif est d'obtenir la réponse du système à une petite perturbation λ . Prenons, par exemple, la perturbation due à une légère modification du potentiel externe $V_{\text{ext}}(\lambda)$. La perturbation étant petite, le potentiel se développe en série de Taylor :

$$H(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\varphi(\lambda)\rangle \quad (\text{III.1})$$

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

$$V_{\text{ext}}(\lambda) = V_{\text{ext}}^{(0)} + \lambda V_{\text{ext}}^{(1)} + \lambda^2 V_{\text{ext}}^{(2)} + \dots \quad (\text{III.2})$$

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

$$X(\lambda) = X^0 + \lambda X^{(0)} + \lambda^2 X^{(2)} + \dots \quad (\text{III.3})$$

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

$$X^{(n)} = \left. \frac{1}{n!} \frac{d^n X}{d\lambda^n} \right|_{\lambda=0} \quad (\text{III.4})$$

Pour caractériser au mieux notre système, nous pouvons considérer plusieurs types de perturbations qui vont permettre de calculer différentes fonctions de réponse. Parmi elles, les perturbations utilisées dans le cadre de cette thèse :

- Réponse au déplacement u d'un atome i de la maille $\vec{u}_{ni} = \lambda$.
- Réponse à une déformation ε dans les directions i et j : $\varepsilon_{ij} = \lambda$.

Ces différentes perturbations peuvent être associées et appliquées simultanément.

L'énergie $E(u, \varepsilon)$ se développe de la manière suivante :

$$E(u; \varepsilon) = E_0(u, \varepsilon) + u \frac{\partial E}{\partial u} + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} + \frac{1}{2} u^2 \frac{\partial^2 E}{\partial u^2} + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2} + \dots O(\lambda^3) \quad (\text{III.5})$$

Dans l'expression, plusieurs dérivées de l'énergie apparaissent ; elles sont toutes reliées à une fonction de réponse. Les dérivées premières par rapport à un déplacement atomique vont permettre de calculer les forces inter-atomiques F_{ni} :

$$F_{ni} = - \frac{\partial E}{\partial u_{ni}} \quad (\text{III.6})$$

Les dérivées par rapport à une déformation définissent les contraintes σ_{ij} subies par le système :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (\text{III.7})$$

où Ω est le volume de la cellule unité.

En dérivant l'énergie à l'ordre deux, il sera également possible de calculer la matrice dynamique du système (donnant accès aux modes de vibration) en utilisant la dérivée par rapport à deux déplacements atomiques ainsi que le tenseur élastique en calculant la dérivée seconde par rapport à deux déformations.

III.3. Réponse à la déformation (Élasticité)

Considérons un cristal quelconque. Si on le soumet à une faible contrainte, celui-ci va se déformer. Si la contrainte est supprimée, il va revenir à son état initial. C'est ce que l'on appelle l'élasticité d'un matériau. En revanche, si la déformation est trop importante, le matériau se rompt ou continue à se déformer de manière irréversible.

Dans le régime élastique, si la déformation est assez petite, elle sera linéairement proportionnelle la contrainte, c'est la loi de Hooke [9]. C'est dans ce régime que nous allons nous placer. La loi de Hooke permet de relier les tenseurs des contraintes σ_{ij} et des déformations ϵ_{kl} grâce à un tenseur que l'on appelle tenseur de raideur ou tenseur des constantes élastiques défini tel que :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (\text{III.8})$$

Ce dernier permet de caractériser le comportement (du point de vue élastique) d'un solide vis-à-vis d'une déformation.

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

$$E = E_0 + \sum_{ni} \alpha \epsilon_{ij} \left. \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}} \right|_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} \epsilon_{ij} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right|_0 \epsilon_{kl} + \dots \quad (\text{III.9})$$

Avec

$$C_{ij} = \left. \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}} \right|_0, \quad C_{ijkl} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right|_0 \quad (\text{III.10})$$

Le tenseur σ_{ij} est le tenseur des contraintes. Le tenseur des constantes élastiques est défini par :

$$C_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} = \left. \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}} \right|_0 \quad (\text{III.11})$$

Donc, on peut déterminer les constantes d'élasticité à partir de la relation contrainte déformation [10] ou à partir de la relation énergie- déformation [11], cette dernière est la méthode que nous avons utilisée dans notre étude.

III.4. Dynamique du réseau dans l'approximation harmonique

Dans un modèle parfait du réseau cristallin, on suppose que les atomes (ou les ions) sont fixes sur les sites du réseau cristallin. Cette approximation de la configuration réelle peut être considérée comme valide à température nulle. A température non nulle, chaque ion possède une certaine énergie thermique et par conséquent présente un certain mouvement autour de sa position d'équilibre.

En réalité, même à température nulle, les ions ne sont pas immobiles (relation d'incertitude d'Heisenberg). La description de mouvements des ions fait appel au concept de phonons qui sont des oscillateurs quantiques et correspondent aux modes propres de vibration du cristal. L'évaluation des modes de vibration du système est nécessaire pour accéder non seulement aux propriétés en température, en particulier les fonctions thermodynamiques, mais également à la stabilité des structures.

Dans le cas d'un cristal à l'équilibre, l'atome i se déplace autour de sa position d'équilibre notée $\vec{R}_{ni} = \vec{R}_n + \vec{R}_i$, où \vec{R}_n est la position de maille primitive et \vec{R}_i est la position de l'atome i par rapport à l'origine de la maille primitive. Le vecteur déplacement de l'atome i est noté \vec{u}_{ni} .

L'énergie cinétique du système T s'exprime sous la forme suivante :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l\kappa\alpha} M_i \left(\frac{du_{ni}^\alpha}{dt} \right)^2 \quad (\text{III.12})$$

où M_i est la masse de l'atome i et le terme α représente une direction de l'espace $\{x, y, z\}$.

En considérant que les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre, noté "0", avec de faibles amplitudes déplacements (l'énergie due à la vibration est petite par rapport à l'énergie de cohésion), l'énergie potentielle V_N , peut être écrite sous la forme d'un développement limité de Taylor :

$$V_N = V_o + \sum_{ni\alpha} u_{ni}^\alpha \left. \frac{\partial V_N}{\partial u_{ni}^\alpha} \right|_0 + \frac{1}{2} \sum_{mj\beta} u_{mj}^\beta \left. \frac{\partial^2 V_N}{\partial u_{ni}^\alpha \partial u_{mj}^\beta} \right|_0 + \dots \quad (\text{III.13})$$

Dans l'approximation harmonique, le développement précédent est limité aux termes d'ordre deux [5, 12]. Le premier terme du développement, V_o qui est une constante indépendante des déplacements, peut être annulé en le considérant comme le zéro des énergies. Le second terme contient les premières dérivées partielles de l'énergie par rapport aux positions atomiques qui sont nulles puisqu'on considère que les atomes vibrent autour d'une position d'équilibre qui doit donc représenter un minimum de l'énergie.

Les constantes de force F sont définies à partir du potentiel du système V_N de la façon suivante :

$$K_{nimj}^{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 V_N}{\partial u_{ni}^\alpha \partial u_{mj}^\beta} \right|_0 = - \left. \frac{\partial F_{ni}^\alpha}{\partial u_{mj}^\beta} \right|_0 \quad (\text{III.14})$$

Donc $K_{nimj}^{\alpha\beta}$ est la matrice des constantes de forces car elle relie la force \vec{F}_{ni} qui agit sur l'atome i dans la maille n aux déplacements des atomes j dans les mailles m et F_{ni}^α est la composante de la force \vec{F}_{ni} .

En appliquant le théorème de Lagrange sur la base des équations précédentes, les équations de mouvement des atomes sont donnés par :

$$M_i \frac{d^2 u_{ni}^\alpha}{dt^2} = - \sum_{mj\beta} K_{nimj}^{\alpha\beta} u_{mj}^\beta \quad (\text{III.15})$$

On faisant une transformation de variable $\sqrt{M_i} u_{ni}^\alpha = \tilde{u}_{ni}^\alpha$ on obtient :

$$\frac{d^2 \tilde{u}_{ni}^\alpha}{dt^2} = - \sum_{mj\beta} \tilde{K}_{nimj}^{\alpha\beta} \tilde{u}_{mj}^\beta \quad (\text{III.16})$$

Avec

$$\tilde{K}_{nimj}^{\alpha\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_i} \sqrt{M_j}} \left. \frac{\partial^2 V_N}{\partial u_{ni}^\alpha \partial u_{mj}^\beta} \right|_0 \quad (\text{III.17})$$

La matrice $\tilde{K}_{nimj}^{\alpha\beta}$ est dite matrice dynamique. Dans cette équation, on peut voir que cette matrice dépend de la dérivée seconde de l'énergie. Cette dérivée seconde doit avoir la périodicité du cristal. Cela signifie qu'une translation des positions \vec{R}_{ni}^α et \vec{R}_{mj}^β suivant le même vecteur \vec{R} du réseau de Bravais ne doit pas changer l'élément de matrice $\tilde{K}_{nimj}^{\alpha\beta}$ qui doit donc dépendre uniquement de la distance relative $\vec{R}_n - \vec{R}_m$. On peut donc réécrire équation (III.16) comme suit :

$$\frac{d^2 \tilde{u}_{ni}^\alpha}{dt^2} = - \sum_{mj\beta} \tilde{K}_{nimj}^{\alpha\beta} (\vec{R}_n - \vec{R}_m) \tilde{u}_{mj}^\beta \quad (\text{III.18})$$

La périodicité du réseau de Bravais nous suggère d'essayer une solution de la forme d'ondes progressives :

$$\tilde{u}_{ni}^\alpha = \tilde{u}_i^\alpha e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_n - \omega t)} \quad (\text{III.19})$$

où ω est fréquence de vibration et \vec{k} est le vecteur d'onde du réseau réciproque du cristal. Cette expression insérée dans l'équation (III.18) conduit à la relation :

$$\omega^2 \tilde{u}_i^\alpha = \sum_{j\beta} \tilde{K}_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k}) \tilde{u}_j^\beta \quad (\text{III.20})$$

$$\text{Avec } \tilde{K}_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}} \tilde{K}_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{R}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} = \sum_n \frac{1}{\sqrt{M_i} \sqrt{M_j}} \frac{\partial^2 V_N}{\partial u_{ni}^\alpha \partial u_{0j}^\beta} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \quad (\text{III.21})$$

Dans (III.21) en prenant l'atome $n = 0$ comme référence.

L'équation (III.20) est une équation aux valeurs propres et la matrice $\tilde{K}_{ij}^{\alpha\beta}(\vec{k})$ est de dimension $3\nu \times 3\nu$, ν étant le nombre d'atomes dans la maille primitive. La diagonalisation de cette matrice détermine les 3ν modes propres de vibration $\omega_{\vec{k}}^{(l)}$ que le cristal peut avoir, l est un indice qui prend 3ν valeurs.

Pour chaque valeur du vecteur d'onde \vec{k} on a une équation aux valeurs propres dont la solution donne 3ν fréquences de vibrations. La variation continue de \vec{k} produit alors 3ν branches de fréquences. Normalement le paramètre \vec{k} est continu, mais comme dans le cas des électrons, il est possible d'imposer les conditions aux limites périodiques aux déplacements des atomes pour provoquer une discrétisation des valeurs de \vec{k} . Les mêmes arguments utilisés dans le cas des électrons peuvent aussi être évoqués pour restreindre le vecteur d'ondes à la première zone de Brillouin. Un cristal de N mailles primitives correspond alors à N vecteurs d'ondes \vec{k} dans la zone de Brillouin ce qui donne un nombre total de $3\vartheta N$ modes propres. Le vecteur déplacement d'un atome i dans la maille \vec{R}_n sera donné par :

$$u_{ni}^{\alpha(l)}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_{ki}^{\alpha(l)} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R}_n - \omega_{\vec{k}}^{(l)} t)} \quad (\text{III.22})$$

Une particularité importante des modes propres de vibrations est qu'ils sont découplés et indépendants. Cela permet de traiter les $3\vartheta N$ modes propres comme $3\vartheta N$ oscillateurs harmoniques indépendants qui, du point de vu de la mécanique quantique, doivent avoir des énergies quantifiées [13-15] :

$$E_{\vec{k}}^{(l)} = \left(n_{\vec{k}}^{(l)} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)} \quad (\text{III.23})$$

Où $n_{\vec{k}}^{(l)}$ est le nombre d'occupation du mode normal.

Moyennant, l'énergie de vibration totale d'un système est obtenue tout simplement en sommant la contribution de chaque mode individuel (\vec{k}, l) contient $n_{\vec{k}}^{(l)}$, le nombre d'occupation de phonons, est restreint aux valeurs 0,1, 2,... ; alors l'énergie thermique peut être évaluée nûment à partir de la relation ci-dessus [13-15]:

$$E_{\vec{k}}^{(l)} = \sum_{\vec{k}, l} \left(n_{\vec{k}}^{(l)} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)} \quad (\text{III.24})$$

Dans la **figure (III.1)**, on résume la procédure de calcul des modes de vibration de la structure cristalline et puis accéder aux propriétés thermodynamiques par DFPT.

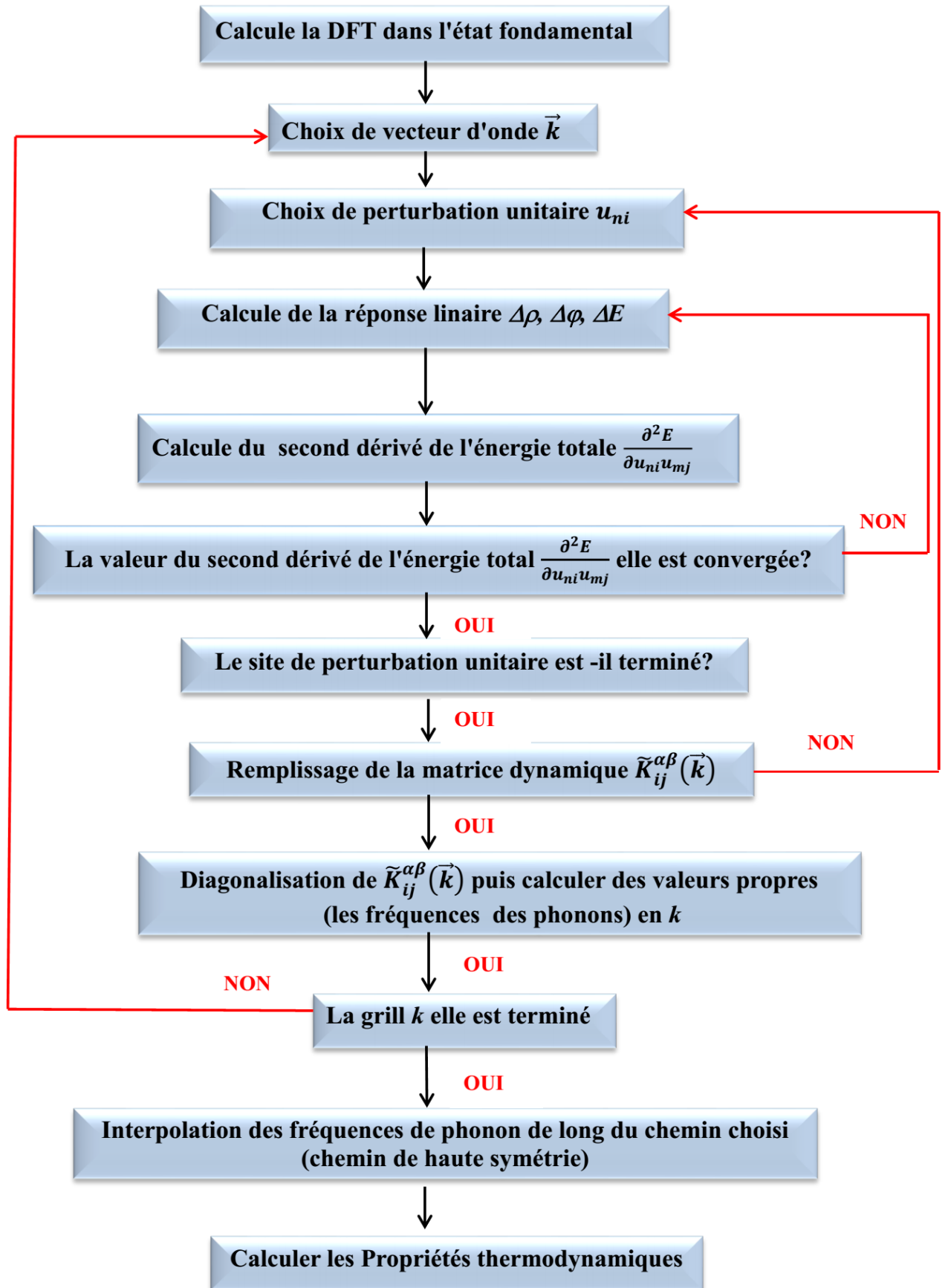


Figure III.1. Illustration de calcul de la dispersion des phonons par DFPT

III.5. Grandeurs thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons [16].

III.5.1. Fonction de partition des phonons

Demeurant dans la considération d'un oscillateur harmonique, l'énergie permise et quantifiée est donnée par la relation (III.24). En physique statistique nous définissons la fonction de partition Z afin de découpler les oscillateurs harmoniques, cette dernière étant le produit de fonction de partition de chaque mode. Pour un mode (\vec{k}, l) la fonction de partition s'écrit comme suite [17-18]:

$$Z = \sum_{n_{\vec{k}}^{(l)}} e^{-E_{\vec{k}}^{(l)} / K_B T} \quad (\text{III.25})$$

où : K_B est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Remplaçant l'expression de l'énergie totale (III.24) dans l'expression (III.25)

$$Z = \sum_{n_{\vec{k}}^{(l)}} \exp \left\{ - \sum_{n_{\vec{k}}^{(l)}} \frac{1}{K_B T} \left(n_{\vec{k}}^{(l)} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)} \right\} = \prod_{n_{\vec{k}}^{(l)}} \exp \left\{ - \sum_{n_{\vec{k}}^{(l)}} \frac{1}{K_B T} \left(n_{\vec{k}}^{(l)} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)} \right\} \quad (\text{III.26})$$

$$Z = \prod_{n_{\vec{k}}^{(l)}} Z_{n_{\vec{k}}^{(l)}} \quad (\text{III.27})$$

Avec

$$Z_{n_{\vec{k}}^{(l)}} = e^{-\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T}} \sum_{n_{\vec{k}}^{(l)}} e^{-\frac{n_{\vec{k}}^{(l)} \hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)}}{K_B T}} \quad (\text{III.28})$$

Le terme somme de l'équation (III.28) peut s'écrire comme une progression géométrique de

raison $e^{-\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)}}{K_B T}}$.

Sachant que : $\sum X^n = \frac{1}{1-X}$

Ceci nous permet de calculer le terme somme de l'équation (III.28):

$$Z_{n_{\vec{k}}^{(l)}} = e^{-\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T}} / \left(e^{-\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)}}{K_B T}} - 1 \right) \quad (\text{III.29})$$

La fonction de partition Z donnée par l'équation (III.28), pourra être réécrite alors sous la forme suivante :

$$Z = \prod_{\vec{k}^{(l)}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{K_B T} - 1}} e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T}} \quad (\text{III.30})$$

Donc la fonction de partition Z totale ne dépend des oscillateurs que par l'intermédiaire des fréquences. En particulier elle est indépendante des vecteurs propres. Ceci facilite énormément le calcul des fonctions thermodynamiques.

III.5.2 Energie libre des phonons

La fonction de partition, obtenue par la théorie de la physique statistique développée par Boltzmann, permet le calcul, en principe, de toutes les grandeurs physiques d'un système en équilibre et toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent s'exprimer en fonction de Z . La grandeur qui joue un rôle important en physique statistique et en thermodynamique est l'énergie libre notée F , elle s'exprime simplement en fonction de la température et de la fonction de partition.

la relation entre l'énergie libre et la fonction de partition est donnée par [16]:

$$F = -K_B T \ln Z \quad (\text{III.31})$$

Substituant l'équation (III.30) dans (III.31), il vient:

$$F = -K_B T \ln \prod_{\vec{k}^{(l)}} \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{K_B T} - 1}} e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T}} = -K_B T \sum_{\vec{k}^{(l)}} \ln \left(\frac{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{K_B T} - 1}} \right) \quad (\text{III.32})$$

Notons que :

$$\frac{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{K_B T} - 1}} = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right)} \quad (\text{III.33})$$

Alors

$$F = K_B T \sum_{\vec{k}^{(l)}} \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right) \right) \quad (\text{III.34})$$

il est possible de remplacer la somme précédente par une intégrale en définissant la densité d'états des phonons qui est une distribution des fréquences $g(\omega)$ de sorte à ce que le nombre de modes entre ω et $\omega + d\omega$ soit donné par $Ng(\omega)d\omega$. Comme le nombre total des modes de vibration est $3\nu N$ on doit avoir la condition de normalisation suivante :

$$\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 3\nu \quad (\text{III.35})$$

L'énergie libre prend alors la forme suivante:

$$F = K_B T \int_0^{\infty} \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right) \right) g(\omega) d\omega \quad (\text{III.36})$$

III.5.3. Énergie interne des phonons

Pour calculer la contribution des vibrations du réseau à l'énergie interne E ; considérons un volume ayant un nombre de particules constant, pour les niveaux d'énergie restant inchangé. Tout comme l'énergie libre, l'énergie interne peut être exprimée en fonction de Z , l'énergie interne E est alors calculée comme suite [16,19]:

$$E = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (\text{III.37})$$

Avec $\beta = K_B T$

Et comme $\frac{\partial}{\partial \beta} = -K_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$, la relation éq (III.37) devient :

$$E = K_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (\text{III.38})$$

En substituant l'équation (III.34) dans (III.38), il vient :

$$E = \frac{\hbar}{2} \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}}^{(l)} \omega_{\vec{k}}^{(l)} \coth \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right) \quad (\text{III.39})$$

En tenant compte de la densité d'état vibrationnelle $g(\omega)$, cela nous permet de passer de la somme à l'intégrale et l'énergie interne E se traduit sous la forme suivante:

$$E = \frac{\hbar}{2} \int_0^{\infty} \omega_{\vec{k}}^{(l)} \coth \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right) g(\omega) d\omega \quad (\text{III.40})$$

III.5.4 Entropie des phonons

La relation liant l'énergie libre et l'énergie interne, nous permet d'introduire une nouvelle quantité importante en thermodynamique, à savoir l'entropie vibrationnelle S .

Cette nouvelle quantité pourra être définie comme étant une grandeur thermodynamique associée à un système de particules, caractérisant le désordre ou le degré de désorganisation de ce système. Elle a été introduite par Clausius en 1850 [20]. L'expression reliant l'énergie interne à l'énergie libre, et permettant la détermination de l'entropie vibrationnelle S est donnée ci-dessous [21-22] :

$$F = E - TS \quad (\text{III.41})$$

A partir de l'équation (III.41) l'entropie serait exprimée ainsi :

$$S = \frac{E}{T} - \frac{F}{T} \quad (\text{III.42})$$

Substituant les équations (III.34) et (III.39) dans (III.42), il vient :

$$S = K_B \sum_{\vec{k}^{(l)}} \left\{ \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right) \coth \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right) \right) \right\} \quad (\text{III.43})$$

En introduisant la densité d'états vibrationnelle $g(\omega)$, l'entropie vibrationnelle est donnée sous la forme :

$$S = K_B \int_0^\infty \sum_{\vec{k}^{(l)}} \left\{ \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right) \coth \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right) \right) \right\} g(\omega) d\omega \quad (\text{III.44})$$

III.5.5 Chaleur spécifique des phonons

Dans un solide, le transfert de chaleur par le réseau (phonons) est sensible à la capacité de stockage de la chaleur par les phonons du réseau. Cette notion de stockage est couramment associée à la chaleur spécifique à volume constant, notée C_V . Intuitivement, la chaleur spécifique rend compte de la capacité d'un matériau à stocker la chaleur par rapport à sa masse. Elle est définie par l'expression suivante [22-23]:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III.45})$$

En dérivant E (l'énergie totale du système donnée précédemment dans l'équation (III.39) par rapport à la température T , on obtient :

$$C_V = K_B \sum_{\vec{k}^{(l)}} \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right)^2 \left(\frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right)} \right) \quad (\text{III.46})$$

Faisant intervenir la densité des états vibrationnels $g(\omega)$, calculée par la dynamique de réseau, la sommation discrète sur l'ensemble des vecteurs d'onde peut être remplacée par une forme d'intégrale, la chaleur spécifique devient :

$$C_V = K_B \int_0^\infty \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right)^2 \left(\frac{1}{\sinh^2 \left(\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}^{(l)}}{2K_B T} \right)} \right) g(\omega) d\omega \quad (\text{III.47})$$

III.6. Code de calcul : ABINIT

Tout le travail contenu dans cette thèse a été effectué en utilisant le code **Abinit** [<http://www.abinit.org>], qui est un code développé par un groupe de recherche de l'université catholique de Louvain et d'autres collaborateurs [24]. L'Abinit est un code gratuit et de source ouverte, ce qui assure la continuité de développement du code. Il est une implémentation de la théorie de fonctionnelle de la densité DFT, la théorie perturbative de la fonctionnelle de la densité (DFPT) et la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT) [25]. Le code ABINIT peut servir à calculer : l'énergie totale, la densité de charge et la structure électronique d'un grand nombre de systèmes tels que les molécules, les surfaces, les solides périodiques, les nanotubes etc... Il peut également optimiser les géométries selon les forces et les contraintes, simuler la dynamique moléculaire, générer les matrices dynamiques, les charges effectives, et les tenseurs diélectriques [4,26] .

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la méthode utilisée pour déterminer les propriétés vibrationnelles et élastiques. Nous avons tout d'abord présenté la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT) qui est une extension perturbative de la DFT. On a déterminé les expressions des différentes grandeurs dynamiques telles que : la constante de force et la matrice dynamique et les grandeurs thermodynamiques. Ensuite, nous avons donné un aperçu sur le code Abinit.

Références

- [1] De Lazaro, S. R., Lacerda, L. H. D. S., & Ribeiro, Renan Augusto Pontes (Eds.). "*Density Functional Theory Calculations*". BoD–Books on Demand, **2021**.
- [2] Bakırtaş, İ., ed. "*Perturbation Methods with Applications in Science and Engineering*". BoD–Books on Demand, **2018**.
- [3] Gonze, X., Rignanese, G.-M, Verstraete, M., Beuken, J.-M., Pouillon, Y., Caracas, R., Jollet, F., Torrent, M., Zerah, G., Mikami, M., Ghosez, Ph., Veithen. M., Raty, J.-Y., Olevano. V., Bruneval. F., Reining. L., Godby. R., Onida, G., Hamann, D.R. & Allan, D.C.. "A brief introduction to the {ABINIT} software package", *Z. Kristallogr*, **2004**, 220, 558 – 562.
- [4] Gonze, X. Beuken, J.-M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G.-M., Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, Ph., Raty, J.-Y., & Allan, D.C.. "First-principles computation of material properties : the {ABINIT} software project ", *Computational Materials Science*, **2002**, 25(3), 478 – 492.
- [5] Baroni, S., Paolo G., and Andrea T. "Green's-function approach to linear response in solids", *Physical review letters*, **1987**., 58 (18): 1861.
- [6] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., & Giannozzi, P. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory", *Reviews of modern Physics*, **2001**, 73(2), 515.
- [7] Gonze, X. & Lee, C. "Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory", *Physical review B*, **1997**, 55, 10355–10368.
- [8] Umari, P. & Gonze, X. " Pasquarello. Density-functional perturbational theory for dielectric tensors in the ultrasoft pseudopotential scheme", *Physical review B*, **2004**, 69, 235102.
- [9] Sadd, M. H. *Elasticity: theory, applications, and numerics*. Academic Press, **2009**.
- [10] Nielsen, O. H., & Martin, R. M. " Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs", *Physical Review B*, **1985**, 32(6), 3792.
- [11] Compounds. I. "Intermetallic. Principles and Practice", by JH Westbrook and RL Fleisher (John Willey Sons, NY), **1995**, 1, 1126.
- [12] Gonze, X. "Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order" , *Physical Review A*, **1995**,52(2), 1086

- [13] Kittel, C. "*Physique de l'état solide: cours et problèmes*", Dunod, **2005**.
- [14] Ashcroft, Neil William, and N. David Mermin. "*Physique des solides*", EDP sciences, **2012**.
- [15] Diep, H. T. "Physique de la matière condensée", édition Dunod. **2003**.
- [16] Fu, L. "*Thermodynamics of Interacting Phonons*", Columbia University, **2021**.
- [17] Pavloff, N. & Sator, N. "*Physique statistique: par Nicolas Pavloff et Nicolas Sator*", De Boeck Supérieur, **2016**.
- [18] Ngô, C. & Ngô, H. "*Physique statistique-3ème édition*", Dunod, **2008**
- [19] Engg, T. "*Computation of temperature dependent elastic constants within the framework of density-functional theory*", PhD Thesis. Karl-Franzens-Universität Graz, **2017**.
- [20] Pérez, J. P. "8. Clausius et Boltzmann: le concept d'entropie", *La pensée en physique*. EDP Sciences, **2021**, 123-142
- [21] Dobrzynski, L. "Calculation of the entropies of lattice vacancies" , *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1969**,30(10), 2395-2398.
- [22] Baruteau, C. "*Introduction à la thermodynamique et à la physique statistique*", Livre. Ecole Normale Supérieure de Cachan ,**2002**.
- [23] Lory, P.F. "*Dynamique de réseau et conductivité thermique dans les alliages métalliques complexes*", Diss. Université Grenoble Alpes (ComUE), **2015**.
- [24] The ABINIT. "Computer code is a common project of the université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, and other Contributors", Available online at: <http://www.abinit.org>.
- [25] Gonze, X., Rignanese, G.-M., Verstraete. M., Beuken, J.-M., Pouillon, Y.,... & Allan, D.C, "A brief introduction to the ABINIT software package", *Z. Kristallogr* **2005**, 220, 55.
- [26] Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P. M., Beuken, J. M., Bottin, F., Boulanger, P., ... & Zwanziger, J. W. "ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties ", *Computer Physics Communications*, **2009**, 180(12), 2582-2615.

Chapitre IV

Résultats et discussions – I

*Propriétés Structurales Electroniques, Mécaniques
et Dynamiques des Composés Binaires LaB_6 et LaB_4*

Chapitre IV :

Résultats et discussions – I : Propriétés Structurales Electroniques, Mécaniques et Dynamiques des Composés Binaires LaB_6 et LaB_4

IV.1. Introduction

L'hexaborure de Lanthane LaB_6 et le tetraborure de Lanthane (LaB_4) ont été largement utilisés dans divers dispositifs émetteurs d'électrons de champ et systèmes optiques à haute énergie en raison de leurs propriétés intéressantes de point de fusion élevé, de résistance mécanique élevée, faible fonction de travail, faible volatilité à haute température, conductivité, résistance chimique, luminosité, petite taille optique, longue durée de vie, et le caractère monoénergétique de leurs électrons [1-4].

Dans ce chapitre, nous discutons et nous présentons nos résultats de calculs théoriques ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT / (DFPT) pour déterminer quelques propriétés des composés LaB_6 et LaB_4 .

Nous avons focalisé notre attention sur leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques, vibrationnelles et thermodynamiques (l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la capacité thermique) de ces deux composés.

Ce chapitre est subdivisé en deux parties. Dans la première nous nous intéresserons au composé LaB_6 . La deuxième sera consacrée à l'étude de composés LaB_4 .

IV. 2. Détails et techniques de travail

Dans notre travail, nous avons effectué des calculs ab-initio basée sur la méthode des pseudo potentiels et des ondes planes (pp-pw), sous le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5] implémentée dans le code Abinit [6] qui permet de calculer l'énergie totale, la densité et la structure de bande des cristaux. Ainsi nous avons utilisé la théorie de perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [7] pour étudier les propriétés élastiques, dynamiques et vibrationnelles de nos matériaux.

Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé trois approximations : l'approximation de la densité locale (LDA) [8], l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans la forme de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[9] ainsi que l'approximation LDA+U où dans cette approximation, le potentiel LDA est augmenté d'un terme d'Hubbard pour décrire les fortes interac-

tions coulombiennes entre les électrons de la couche 5d du Lanthane [10]. Le paramètre U a été fixé à 8.1 eV et $J=0.6$ eV pour les états 5d du Lanthane [11].

Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les deux atomes constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit : La: $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1$, B : $[\text{He}] 2s^2 2p^1$.

Partie A : Hexaborure de Lanthane

IV.A.1. Paramètres de convergence

Avant de lancer des calculs ab-initio, nous devons faire une étude de convergence de certains paramètres tels que : l'énergie de coupure E_{cut} « Cutoff » qui limite le nombre d'ondes planes employées pour la description des fonctions d'onde planes et le nombre de points spéciaux k utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin ($nkpt$). Ces tests de convergence sont importants dans la mesure où ils nous permettent de gagner un temps considérable de calcul et d'obtenir une excellente précision de calcul.

Nous avons commencé par fixer la grille de la zone de Brillouin avec laquelle nous avons procédé à un calcul d'énergie totale pour différentes valeurs croissantes de l'énergie de coupure, et on choisit E_{cut} à partir du quelle l'énergie totale est stabilisée. Ensuite, cette valeur a été retenue pour déterminer l'échantillonnage de la zone de Brillouin en cherchant un nouveau minimum de l'énergie totale en fonction du nombre de k -points.

La **figure (IV.1 (a et b))** représente respectivement la variation de l'énergie totale du système en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} et le nombre des k -points pour l'approximation GGA. Il apparaît clairement que l'on aboutit à une convergence sur l'énergie totale du système à environ $60Ha$ et sur la grille à environ $10 \times 10 \times 10$ (la différence de l'énergie entre deux états consécutif est inférieur de $10^{-12}Ha$).

On a trouvé presque les mêmes résultats pour les deux approximations LDA et LDA+U.

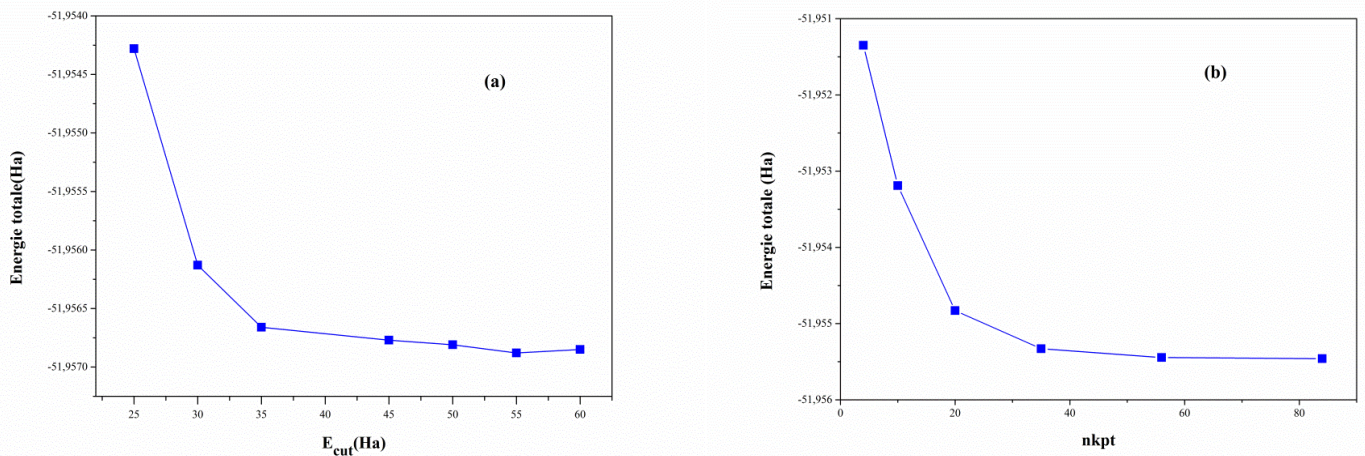


Figure IV.1: Energie totale de LaB_6 en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} des ondes planes (a) et en fonction $nkpt$ (b).

IV.A.2. Propriétés structurales

La compréhension profonde des propriétés physiques des matériaux exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique c'est-à-dire connaître la façon sous laquelle les atomes sont placés et disposés. A ce moment, la détermination des propriétés structurales est une première étape très importante, pour avoir plus d'informations, du point de vue microscopique, sur les propriétés du matériau à étudier et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, mécaniques, dynamique, etc...).

Dans les conditions ambiantes, l'hexaborure de Lanthane LaB_6 cristallise dans la structure cubique simple de groupe d'espace $Pm\bar{3}m (O_h^I)$, numéro 221 décrite par $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. La maille conventionnelle du LaB_6 contient 7 atomes [2]. Les positions cartésiennes de ces atomes sont illustrées dans le **tableau (IV.1)**, où les valeurs sont données en unités de la constante de réseau a et le paramètre u varie expérimentalement de 0,1995 à 0,1997[12]. La structure cristalline de LaB_6 est représentée sur la **figure(IV.2)**.

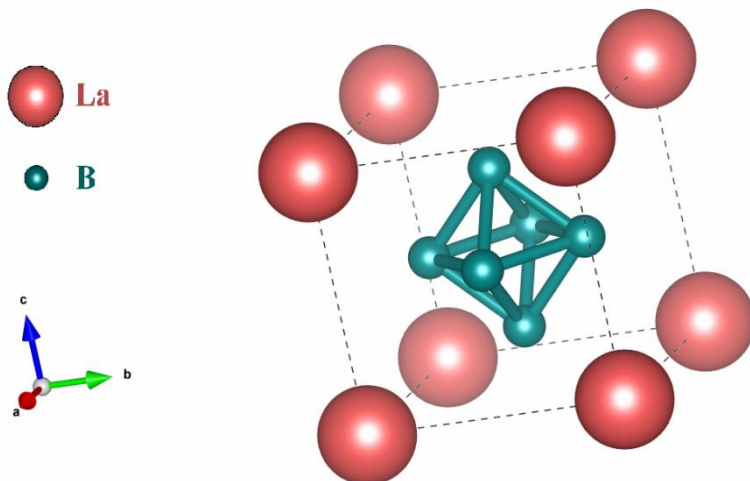


Figure IV.2: Structure cristalline de l'hexaborure de Lanthane (LaB_6).

Tableau IV.1. Positions cartésiennes atomiques des structures cristallines LaB_6 .

<i>Atome</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
La(a)	0.000	0.000	0.000
B(f)	<i>u</i>	0.500	0.500
B	$1-u$	0.500	0.500
B	0.500	<i>u</i>	0.500
B	0.500	$1-u$	0.500
B	0.500	0.500	<i>u</i>
B	0.500	0.500	$1-u$

La structure de LaB_6 est optimisée, en variant la position des atomes à l'intérieur de la maille et le paramètre de la maille de manière à minimiser l'énergie totale. Ce minimum est traduit par une structure dans laquelle les forces agissant sur les atomes et les composantes du tenseur de contraintes de la maille sont nulles. Il est alors possible de réaliser un processus de minimisation automatisé basé sur les forces et les contraintes en même temps. Parmi les algorithmes de minimisation implémentés dans ABINIT, nous avons utilisé dans ce chapitre celui de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [13]. Du point de vue numérique, nous avons considéré que les forces sont nulles lorsqu'on dépasse au-dessous le seuil de $0.001 \text{ eV/\text{Å}}$ alors que les contraintes sont minimisées pour un seuil de 0.002 GPa .

Les résultats obtenus pour le paramètre du réseau a de l'hexaborure de lanthane LaB_6 , en utilisant les trois approximations LDA, GGA et LDA+U sont présentés dans le **tableau (IV.2)**. Les données expérimentales et les résultats théoriques des précédents calculs disponibles dans la littérature scientifique sont rapportés dans le même **tableau (IV.2)** pour le but de comparaison.

Tableau IV.2 : Le paramètre du réseau (a) et paramètre interne u calculés par les trois approches Pour LaB_6 avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

	<i>Nos Calculs</i>			<i>Autre calculs</i>	
	GGA	LDA	LDA+U	Expt	théorique
a (Å)	4.15553	4.11994	4.12659	4.157 ^[a]	4.155 ^[b]
u (x_{red})	0.20107	0.20019	0.20017	0.199 ^[a]	0.201 ^[b]

^aRéf.[14]; ^bRéf.[15].

A partir du **tableau (IV.2)**, nous pouvons constater que la valeur obtenue du paramètre du réseau a et le paramètre interne u , sont en bon accord avec les valeurs expérimentales [14] et les résultats théorique [15].

Les écarts relatifs entre les paramètres du réseau calculés en utilisant la GGA, LDA et (LDA+U) et la valeur expérimentale [14] sont de l'ordre de 0.035% , 0.89 % et 0.58%, respectivement.

IV.A.3. Propriétés élastiques

IV.A.3.1. Constantes élastiques

Les constantes élastiques (C_{ij}) sont des paramètres essentiels qui décrivent la réponse d'un matériau à une contrainte macroscopique appliquée et fournissent des informations importantes sur la nature des forces agissantes dans le matériau. En outre, ces constantes peuvent fournir des informations sur la stabilité d'un matériau, sur sa ductilité, sa dureté, sa rigidité ou sur l'anisotropie de matériau [16].

Les matériaux à symétrie cubique comme le cas du LaB_6 , possèdent seulement trois constantes élastiques indépendantes : C_{11} , C_{12} et C_{44} pour caractériser totalement ces propriétés mécaniques[17].

Il existe plusieurs méthodes pour calculer les constantes élastiques à partir des méthodes du premier principe. Dans ce travail, Nous avons utilisé une méthode détaillée dans les références [18-19] basée sur la réponse linéaire à des perturbations dues à la contrainte qui peut être calculée dans le cadre de la DFPT[20-21] implémentée dans le code ABINIT [6]. Après une très bonne optimisation de la structure et relaxation des atomes pour annuler les forces d'Hellmann-Feynman, nous avons effectué le calcul.

Les différentes valeurs obtenues des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} de LaB_6 à une pression nulle, pour les trois approximations (LDA, GGA et LDA+U) sont portées dans le **tableau (IV.3)**, ainsi que d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Le critère de stabilité mécanique pour un cristal cubique; est que ces trois constantes élastiques indépendantes doivent satisfaire les relations suivantes données par Born et Huang [17, 25] :

$$(C_{11} - C_{12}) > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0 \text{ et } (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (\text{IV.1})$$

A partir du **tableau (IV.3)**, nous constatons que les valeurs des constantes d'élasticité calculées sont positives et vérifient les critères de stabilité de l'équation (IV-1), indiquant ainsi la stabilité de notre matériau contre les déformations élastique.

Tableau IV.3: Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} en GPa pour le composé LaB_6 .

<i>Matériau</i>	<i>Méthode</i>	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{13}	C_{33}
<i>LaB₆</i>	<i>GGA</i>	455.90	19.52	88.29		
	<i>Nos Cal. LDA</i>	479.57	32.38	92.78		
	<i>LDA+U</i>	465.4	32.56	91.4		
	<i>autre Exp</i>	453.3 ^[a]	18.2 ^[a]	90.1 ^[a]		
	<i>calculs Théorique</i>	472 ^[b]	26 ^[b]	87 ^[b]		
		474 ^[c]	24 ^[c]	90.1 ^[c]		
<i>La</i>	<i>Exp</i>	50.2 ^[d]	14.8 ^[d]	15.4 ^[d]	10.2 ^[d]	51.8 ^[d]
	<i>Théorique</i>	49.6 ^[e]	14.4 ^[e]	15.2 ^[e]	9.6 ^[e]	51.4 ^[e]

^aRéf.[22]; ^bRéf.[15]; ^cRéf.[1] ; ^dRéf.[23] ; ^eRéf.[24]

En comparant nos valeurs obtenues par les trois approches (LDA, GGA et LDA+U) avec les autres valeurs expérimentales et théoriques on remarque que :

- Un bon accord entre nos valeurs obtenues par la méthode GGA et les valeurs expérimentales rapportés dans la référence [22].

- Un accord plus au moins acceptable entre nos valeurs des constantes élastiques obtenues par LDA et LDA+U et celles calculées par ref [15] et ref[1].

- LaB_6 est caractérisé par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} , signifiant qu'il est plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

IV.A.3. 2. Propriétés mécanique :

La détermination des constantes élastiques permet de calculer les différentes propriétés mécaniques de notre matériau telles que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de poisson ν , la dureté H_V , et l'anisotropie A , qui sont des paramètres importants dans les applications technologiques et fournissent une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau.

Les modules de compressibilité et de cisaillement peuvent être calculés à partir des C_{ij} via les approximations Voigt Reuss-Hill [26-28]. Pour un système cubique, le module de compressibilité qui représente la résistance du matériau au changement de volume, est donné par la même formule dans les approximations Voigt (B_V) et Reuss (B_R) :

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{IV.2})$$

Le module de cisaillement G décrit le cisaillement élastique consécutif à l'application d'une sollicitation de cisaillement. Pour des cristaux cubiques, il est lié aux constantes élastiques selon l'approximation de Voigt- Reuss- Hill [28] par la relation suivante :

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

G_V est le module de cisaillement de Voigt [26]

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{IV.3})$$

G_R est le module de cisaillement de Reuss [27]

$$G_R = \frac{(C_{11} - C_{12})C_{11}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{IV.4})$$

Après le calcul du module de compressibilité B et le module de cisaillement G , nous pouvons calculer :

- Le module de Young E , qui est défini comme étant le rapport qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. Il est fréquemment utilisé pour donner une mesure de la rigidité d'un solide, c'est-à-dire que plus la valeur du module de Young est élevée, plus le matériau est rigide, son expression est donné par :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{IV.5})$$

- Le coefficient de Poisson ν qui est généralement pour un matériau donné varie entre 0 et 0.5. Compte tenu de leurs magnitudes, on peut en déduire des informations sur le caractère liant de matériau. La valeur critique $\nu < 0.25$ indique que la liaison est de nature covalente, $\nu \geq 0.33$ suggère la présence de caractère métallique et pour $\nu = 0.25$ la liaison est de nature ionique[29]. Ce coefficient peut être calculé à travers la relation suivante :

$$\nu = \frac{2B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{IV-6})$$

- La dureté est une autre propriété mécanique qui est étroitement liée à la rigidité des matériaux. Elle est définie comme la résistance d'un matériau à la déformation permanente telle que l'indentation, l'usure et l'abrasion. Pour estimer la dureté de LaB_6 , nous avons appliqué le modèle de Chen [30] pour calculer la dureté de Vickers H_V donnée comme suit:

$$H_V = 2 \left(\left(\frac{G}{B} \right)^2 G \right)^{0.585} - 3 \quad (\text{IV.7})$$

L'ensemble des résultats concernant les propriétés élastiques : Le module de compressibilité, le module de cisaillement G , le rapport G/B , le module Young E , le coefficient de Poisson ν et la dureté de Vickers H_V sont énumérés dans le **tableau (IV.4)**.

On voit clairement que nos résultats sont en très bon accords avec ceux existants dans la littérature (expérimentaux ou théoriques).

La valeur du module de cisaillement G est inférieure à celle de B , par conséquent on déduit que l'hexaborure de lanthane est plus résistant à la compression volumique qu'au cisaillement.

Pour prédire les propriétés mécaniques telles que la ductilité et la fragilité des matières solides, certaines relations ont été proposées. Pugh [33] a proposé une relation simple qui relie empiriquement les propriétés plastiques des matériaux avec leurs modules d'élasticités par la relation G/B . Le rapport élevé de G/B est associé à la fragilité, alors qu'une valeur faible correspond à la ductilité du matériau. La valeur critique qui sépare le matériau ductile et fragile est d'environ 0.57, c'est à dire, si $G/B < 0.57$, le matériau a un comportement ductile, par ailleurs, le matériau est fragile. Le rapport calculé de G/B pour le LaB_6 est égal à 0.77, (0.73) en utilisant la GGA (LDA et LDA+U), ce qui indique que hexaborure de lanthane est de nature fragile. D'autre part, Frantsevich et al. [34], ont proposé d'établir une distinction fragilité et ductilité par la valeur du rapport de Poisson (ν).

Tableau IV.4 : Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le rapport B/G , coefficient de poisson ν , la dureté de Vickers (H_V) et l'indice d'anisotropie universel A^U de LaB_6 et La .

		B (GPa)	G_R (GPa)	G_V (GPa)	G (GPa)	G/B	E (GPa)	ν	H_V (GPa)	A^U	
LaB_6	<i>NosCal.</i>	GGA	164.98	115.89	140.25	128.07	0.77	305.23	0.191	22.42	1.05
		LDA	181.44	121.13	145.11	133.12	0.73	320.88	0.205	21.19	0.98
		LDA+U	176.84	118.87	141.41	130.14	0.73	313.51	0.204	20.88	0.94
	<i>autre</i>	Exp	174 ^[a]				185 ^[a]		15 ^[a]		
	<i>calculs</i>	Théori	174.2 ^[b]		129 ^[b]	0.74 ^[b]	310 ^[b]	0.20 ^[b]	18.8 ^[b]		
			174.2 ^[c]		131.3 ^[c]	0.75 ^[c]	314.8 ^[c]	0.19 ^[c]			
La	<i>Exp</i>		24.3 ^[d]		14.9 ^[d]	0.61 ^[d]	37.93 ^[d]	0.28 ^[d]	3.18 ^[d]		
	<i>théori</i>		25.0 ^[e]		13.9 ^[e]	0.55 ^[e]	35.3 ^[e]	0.27 ^[e]			

^aRéf.[22]; ^bRéf.[15]; ^cRéf.[1]; ^dRéf.[31]; ; ^eRéf.[32].

Selon Frantsevich, la valeur critique du coefficient de Poisson de Poisson (ν) d'un matériau est 0.33. Si $\nu < 0.33$, le matériau a un comportement fragile, autrement, le matériau a un comportement ductile. Du point de vue, le coefficient de coefficient de Poisson ($\nu \sim 0.2$) de LaB_6 indique également le caractère de fragilité de ce matériau le rapport et indique que les forces ne sont pas totalement centrales, ou en d'autres termes les liaisons chimiques sont caractérisées par un mélange ionique-covalente.

En général, on voit que la présence de l'atome de bore contribue de manière significative dans l'amélioration des propriétés mécaniques de lanthane pur : la dureté et la rigidité, par contre, il diminue la leur ductilité.

- L'anisotropie élastique, qui est liée à la nature différente de la liaison selon les différentes directions cristallographiques, elle est en corrélation avec la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux. Par conséquent, il est important d'estimer l'anisotropie élastique dans le but d'améliorer sa durabilité mécanique.

Aujourd'hui, un ensemble d'approches est proposé pour estimer l'anisotropie élastique numériquement. Ici, nous avons utilisé deux méthodes différentes pour estimer l'anisotropie élastique du notre matériau:

La première méthode utiliser pour mesure de l'anisotropie élastique est le calcul de l'indice d'anisotropie universel A^U donné par la relation [35] :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV.8})$$

Pour un cristal isotrope A^U est égal à zéro, tandis qu'une autre valeur supérieure ou inférieure à zéro signifie qu'il s'agit d'un cristal anisotrope.

Les valeurs calculées des facteurs anisotropes A^U pour le matériau considéré sont données dans le **tableau (IV.4)**.

D'après ces valeurs de A^U calculés, nous pouvons observer que les valeurs de A^U sont loin de zéro, ce qui signifie que le LaB₆ est fortement anisotropes.

La deuxième méthode utilisée pour évaluer l'anisotropie élastique de notre matériau est la représentations tridimensionnelles (3D) des dépendances directionnelles du module de Young (E) et le module compressibilité (B) ainsi que les sections transversales des surfaces 3D du module d'Young et de la compressibilité dans les plans xy , yz et xz.

Les dépendances de la direction cristallographique du module de Young (E) et de la compressibilité (B) pour un cristal cubique sont données par les expressions suivantes [36]:

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2} S_{44} \right) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (\text{IV.9})$$

$$\beta = S_{11} + 2S_{12} \quad (\text{IV.10})$$

Où, l_1 , l_2 , et l_3 sont les cosinus directeurs correspondants aux axes x, y et z respectivement, et les S_{ij} sont les compliances élastiques obtenues à partir du tenseur inverse des constantes élastiques (tenseur $(S_{ij}) = \text{tenseur } (1/C_{ij})$).

Les surfaces 3D-fermées représentant les dépendances de la direction cristallographique des modules élastiques présenteraient une forme sphérique dans le cas de matériaux isotropes, et par conséquent le degré de déviation de la forme sphérique est une mesure de l'étendue de l'anisotropie élastique [36]. La construction de la surface à 3D ainsi que la section transversale (2D) du module de Young E de LaB₆ est représentée sur la **figure (IV.3)**. A partir de cette figure, on note l'écart évident de cette forme par rapport à la forme sphérique pour la représentation 3D, ce qui confirme la présence d'une anisotropie élastique notable dans l'hexaborure de lanthane.

Cette anisotropie élastique apparaît également à partir de la coupe transversale de la surface (du module d'Young 2D).

Tandis que la compression linéaire d'une structure cubique est isotrope [36].

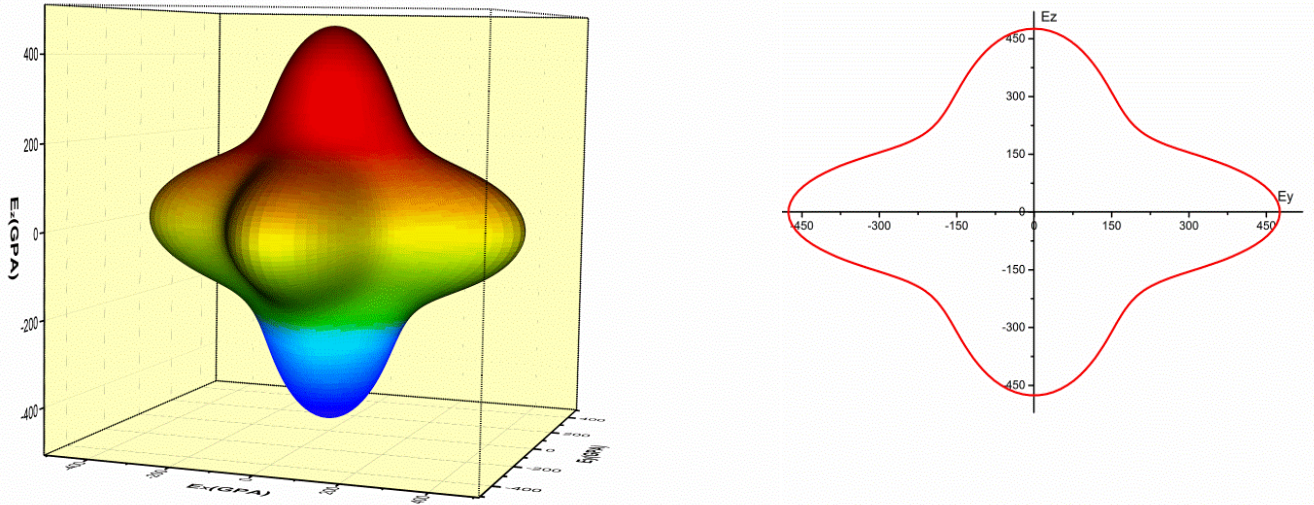


Figure IV.3: Représentations 3D et 2D du module de Young E du LaB_6 .

IV.A.3. 3. Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques

La température de Debye est un paramètre important lié à de nombreuses propriétés physiques des solides, telle que la chaleur spécifique et les caractéristiques thermiques. Une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées.

Une des méthodes standards pour calculer la température de Debye (θ_D) des solides est celle des constantes élastiques. Elle est peut être obtenue à partir de la vitesse moyenne V_m des ondes élastiques en utilisant l'équation suivante [37] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{IV.11})$$

Avec h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité et M est la masse moléculaire.

La vitesse moyenne du son V_m est donnée par [38] :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV.12})$$

où V_t et V_l sont la vitesse d'onde élastique transversale et la vitesse d'onde élastique longitudinale des matériaux respectivement. Elles peuvent être estimées à partir du module de cisaillement G et le module de rigidité B en utilisant l'équation de Navier suivante [38] :

$$V_t = \left(\frac{B + \frac{4G}{3}}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad V_l = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.13})$$

Les valeurs de (V_t, V_l, V_m et Θ_D) sont présentées dans le **tableau (IV.5)** calculées à des pressions nulles pour les trois approximations (GGA, LDA et LDA+U) ainsi que d'autres résultats obtenus par d'autres chercheurs [15, 38-40] pour LaB₆. Il apparaît à partir de ce tableau que :

- les ondes élastiques de compression (ondes longitudinales) se propagent plus vite que les ondes élastiques de cisaillement (ondes transversales).
- LaB₆ est caractérisé par une température de Debye relativement élevée, suggérant une conductivité thermique relativement élevée.
- Une bonne corrélation entre toutes nos valeurs calculées et celles de la littérature [15].
- La température de Debye de lanthane pur [40,38] est très inférieure à la température de Debye de l'hexaborure de lanthane.

Tableau IV.5 : Densité ρ , vitesse du son transversale V_t , longitudinale V_l , moyenne V_m et température de Debye Θ_D à pression nulle pour LaB₆.

Matériau	Méthode	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$V_t(\text{m/s})$	$V_l(\text{m/s})$	$V_m(\text{m/s})$	$\Theta_D(\text{k})$
	GGA	4.7158	5211.3	8437.7	5748.1	786,6
LaB₆	NosCal. LDA	4.8405	5244.2	8611.2	5792.8	798.7
	LDA+U	4.8159	5198.4	8529.4	5741.7	791.3
	autre Exp					(212-885) ^[a]
	calculs Théori	4.72 ^[b]	5230.3 ^[b]	8565.4 ^[b]	5775.4 ^[b]	791 ^[b]
La	Exp					152 ^[c]
	Théori					168.9 ^[d]

^aRéf.[39]; ^bRéf.[15]; ^cRéf.[40] ; ^dRéf.[38] .

IV.A.4. Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'il nous informe à propos de la conductivité électronique et thermique, ils permettent également d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau ; ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

IV.A.4. 1. Structure de bande électronique

Dans un système périodique, les niveaux d'énergie électronique sont décrits en termes de fonctions continues $E_n(k)$ ayant la périodicité du réseau réciproque ; n est l'indice de la bande d'énergie et k est une variable continue de l'espace réciproque limitée à la première zone de Brillouin. Ces fonctions $E_n(k)$ définissent la dispersion des bandes d'énergie (structure de bande). Pour simplifier les calculs, seule la dispersion le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin ($\Gamma(0,0,0)$, $R(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$, $X(0, \pi/a, 0)$ et $M(\pi/a, \pi/a, 0)$) sont traitées. Une illustration de la zone de Brillouin du système cubique est représentée sur la **figure (IV.4)**.

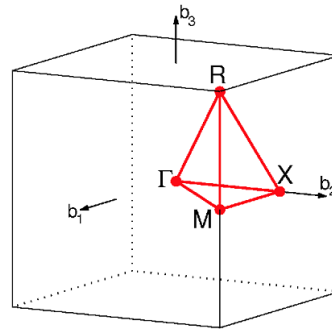
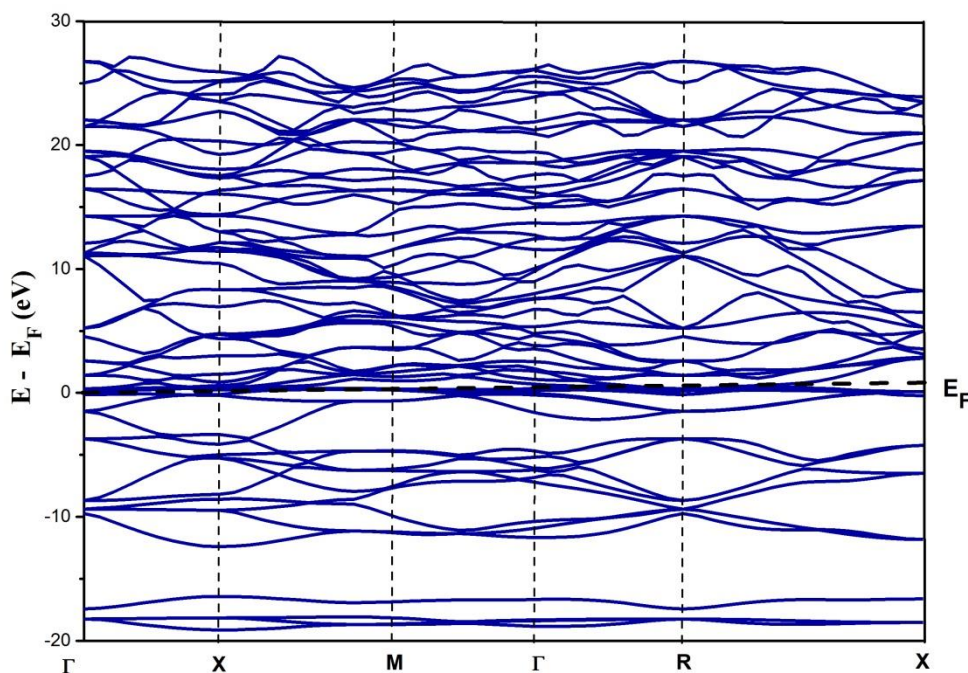


Figure IV.4: Représentation graphique de la première zone de Brillouin d'une structure cubique simple.

La structure de bandes électroniques du LaB_6 est calculée pour les points de haute symétrie de la première ZB (Γ , X , M , Γ , R et X) à pression nulle par GGA, LDA et LDA+U. Nous avons trouvé que les spectres des structures de bandes obtenus par la GGA et ceux obtenus par la LDA (LDA+U) possèdent, en général, la même topologie, donc nous avons présenté dans la **figure (IV.5)** la structure de bandes électroniques calculé par GGA.

Nous pouvons voir clairement que ce matériau a un caractère métallique à cause du chevauchement de la bande de valence avec la bande de conduction et le passage du niveau de Fermi à travers les régions qui se chevauchent (aucun gap n'existe).



Figures.IV.5 : Structure de bande de LaB_6 en utilisant l'approximation GGA.

IV.A.4. 2. Densité d'états électroniques

La densité d'états électroniques (DOS), définie comme étant le nombre d'états par unité d'énergie, elle décrit la distribution des états électroniques du système en fonction de l'énergie. Elle est directement liée à la structure de bandes, on peut la considérer comme un moyen de déchiffrement. La détermination des spectres de densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) nous permet de :

- Mieux comprendre la structure de bande.
- Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- Connaître le type d'hybridation.
- Evaluer la contribution des états électronique des atomes dans chaque bande d'énergie.

A pression nulle en utilisant l'approximation GGA, le spectre de densités d'états électroniques totales (TDOS) et les densités d'états atomiques projetés sur les orbitales électroniques (PDOS) pour LaB_6 sont représentés sur la **figure (IV.6)**. La position 0 eV sur l'axe des énergies indique le niveau de Fermi.

À partir de nos DOS illustrées à la **figure (IV.6)**, nous voyons que la plus basse bande de valence qui est située dans la gamme -17 eV à -16 eV , provient presque entièrement des états de 5p du La , avec une petite contribution d'états 2s de B

Les régions d'énergie située entre -15 à -14 eV et -10 eV jusqu'à niveau de Fermi montrent une hybridation des états 2s-B et 2p-B de l'atome de Bore et les états 5p de l'atome de lanthane. Nous avons également noté que la région située au-dessus de niveau de Fermi est principalement contribué par les états 4d de lanthane avec une légère contribution des états 5p de bore. On note que les états 5s-La sont plus profonds en énergie et ne sont pas représentés dans la **figure (IV.6)**.

L'analyse de DOS indique que les atomes La et B sont liés non seulement par une interaction ionique, mais aussi par une partie importante liaison covalente due à l'hybridation entre les orbitales 5p de La et 2s et 2p de B dans la bande de valence.

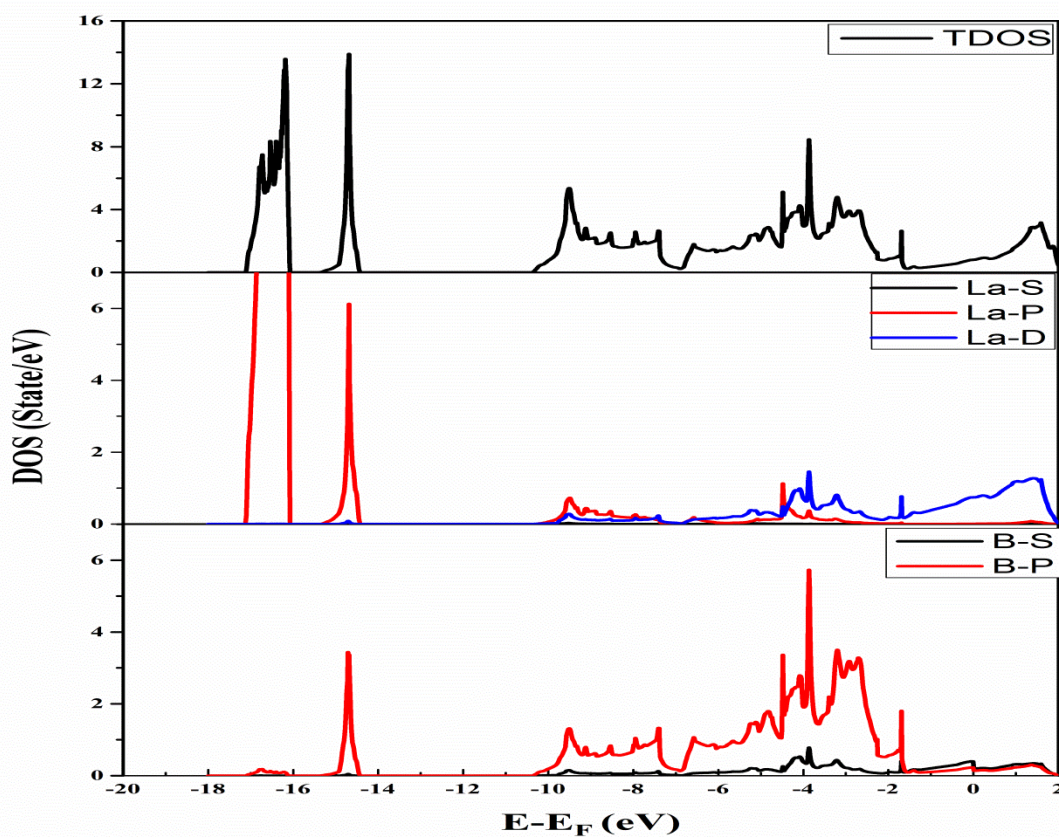


Figure IV.6. Densité d'états totale et partielle du LaB_6 en utilisant l'approximation GGA

IV.A.4. 3. Analyse topologique de la localisation électronique fonction ELF

La fonction « electron localization function » ELF, fournie par une analyse dans l'espace direct et permet de décrire la localisation électronique autour des espèces atomiques, ce que nous permet de connaître la nature et le caractère des liaisons entre les atomes, et d'expliquer le transfert de charge ainsi que les propriétés des liaisons dans les matériaux. La zone bleue correspond à une loca-

lisation électronique très faible voire nulle, tandis que la zone rouge correspond à des densités électroniques fortes. La zone verte correspond à la localisation électronique du gaz d'électrons libres synonyme alors d'une délocalisation importante.

Dans ce chapitre, les fonctions ELF ont été extraites par le code ABINIT. Elles peuvent être projetées sur un plan précis de la structure cristalline considérée. La **figure (IV.7)** présente la carte ELF projetée sur *dans le plan (100)-a et le plan(110)-b*.

La **figure (IV-(b))** montre une forte localisation électronique (couleur rouge) est aperçue autour des atomes de bore. Par opposition, la localisation électronique autour des atomes La et B est un peu faible que celle autour de bore **figure (IV-(b))**. La couleur verte remplissant l'espace entre les espèces atomiques indique que le caractère de la distribution des densités électroniques dans LaB_6 est identique à celui d'un gaz d'électrons libres dans un réseau métallique.

Ces résultats obtenus confirment le caractère métallique de LaB_6 et la nature des liaisons essentiellement covalentes, très apparente entre les atomes de bore B-B. Le caractère iono-covalent est également confirmé dans la liaison La-B. Cette constatation est en très bon accord avec les résultats de DOS.

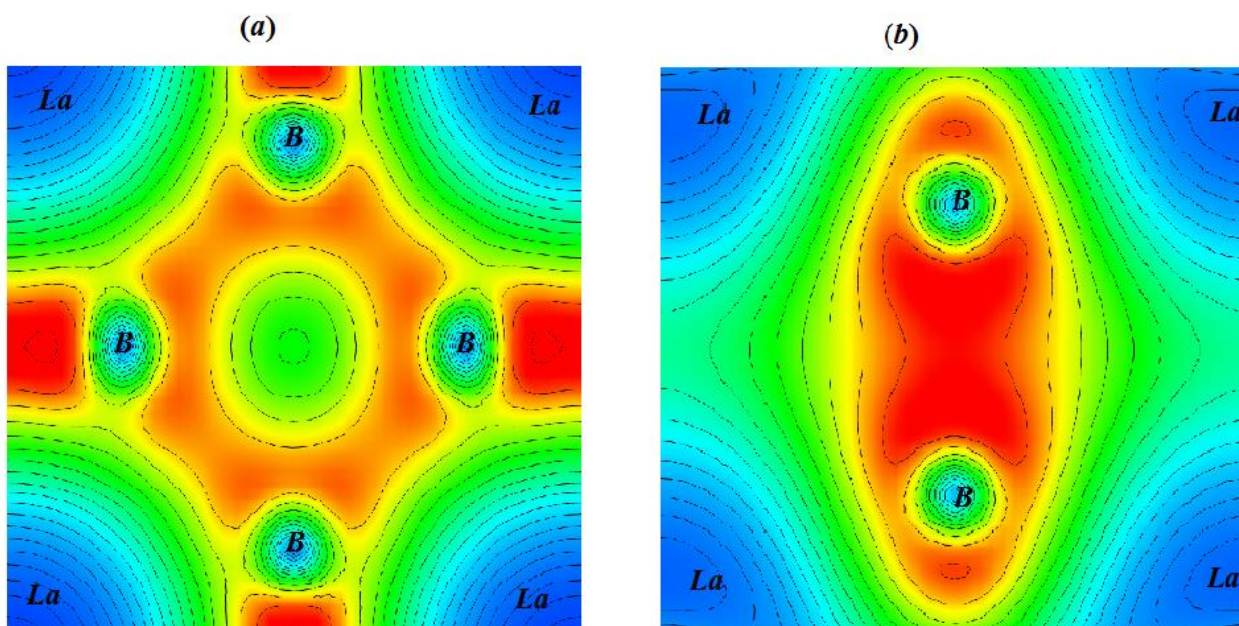


Figure IV.7 : Cartographie de la fonction de localisation électronique (ELF) de LaB_6 dans *dans les plans (100)-a et (110)-b*.

IV.A.5. Propriétés Dynamiques

IVA.5. 1. Dispersion des phonons et la densité des états phononiques

Les phonons sont des excitations élémentaires qui influencent certaines propriétés physiques, en particulier le comportement thermodynamique.

Les spectres des phonons et la densité d'état des phonons sont calculés en utilisant la méthode (DFPT) [7, 41], implémentée dans le code ABINIT. Dans cette méthode, les dérivées secondes de l'énergie de l'état fondamental du système par rapport aux déplacements atomiques, ont été calculées pour obtenir la matrice dynamique. Nous avons calculé la matrice dynamique dans une grille de $6 \times 6 \times 6$, dans la partie irréductible de la zone Brillouin et nous avons utilisé l'interpolation de Fourier pour calculer les phonons dans n'importe quel point q choisi.

Les spectres des phonons d'un solide contenant N atomes dans la maille primitive sont caractérisés par $3N$ modes. Trois des 3 modes sont acoustiques, les autres $3(N - 1)$ sont des modes optiques. Dans notre cas, la maille primitive de la structure cubique de LaB_6 contient sept atomes qui donnent naissance à vingt-un modes de vibrations pour un vecteur d'onde donné ; trois sont des modes acoustiques et dix-huit sont optiques.

Le spectre de dispersion des phonons calculés le long des points de hautes symétries de la zone de Brillouin de LaB_6 ainsi que les densités d'états phononiques totales et partielles (TDOS et PDOS) correspondantes sont représentées sur la **figure (IV.8)** et **(IV.9)** respectivement.

L'analyse de spectre de dispersion des phonons et les densités d'états phononiques totales et partielles calculés, nous permet de tirer les conclusions suivantes:

- Aucun mode imaginaire (fréquences négatives) n'est observé dans l'ensemble de la première zone de Brillouin, prouvant que l'hexaborure de lanthane est dynamiquement stable.
- Les spectres des DOS obtenus sont en accord avec ceux disponibles dans la littérature scientifique [42].
- La présence d'un gap entre les branches acoustiques et les optiques dans le spectre des phonons de LaB_6 . La formation de ce gap est due essentiellement à la différence de masse des atomes. En effet, les fréquences de vibration des phonons ont une dépendance en $\sqrt{k/m}$, k étant les constantes de force et m les masses des atomes. Dans le cas du Lanthane, la différence de masse entre les atomes de Lanthane et les atomes de Bore est grande. Leurs fréquences propres de vibration sont donc éloignées, ce qui participe à la formation du gap. La contribution de chaque atome au spectre des phonons est confirmée à l'aide des densités d'états phononiques (**figure (IV.9)**).

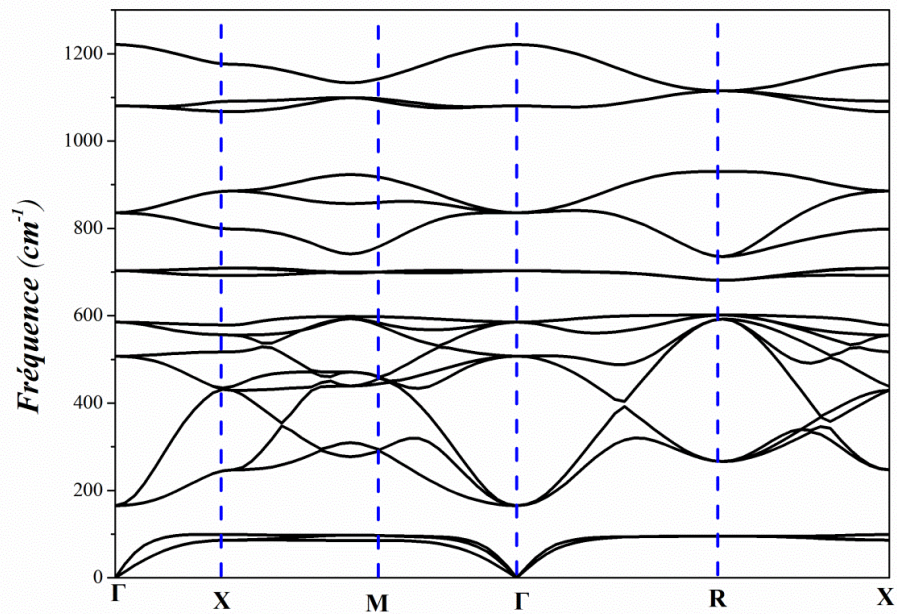


Figure IV.8 : Courbe de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin de LaB6.

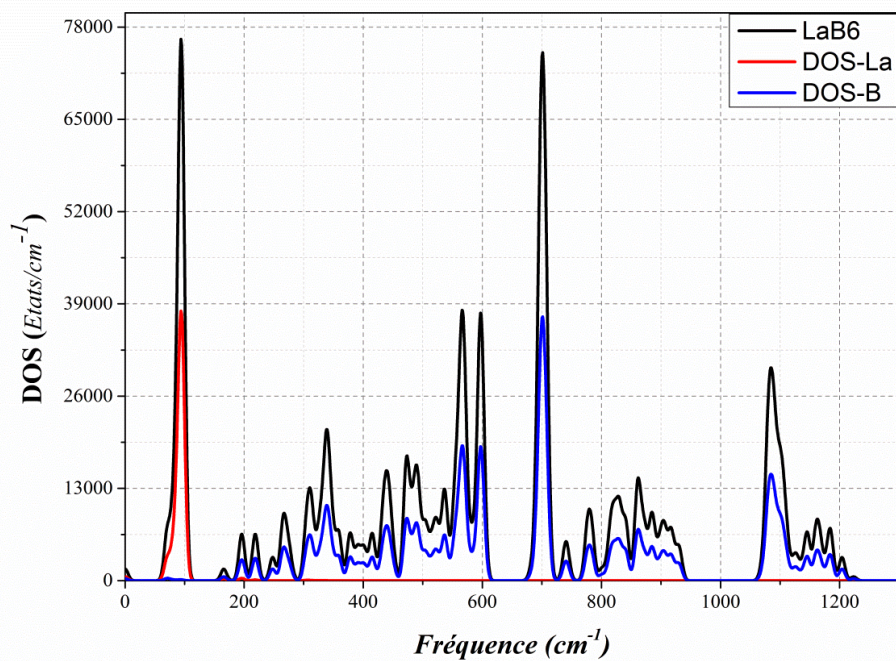


Figure IV.9: la densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé LaB6.

IV.A.5. 2. Propriétés thermodynamiques

Comme nous avons vu dans le chapitre III, il est bien établi que, les propriétés thermodynamiques locales d'un système donné, peuvent être déterminées facilement grâce aux fréquences vibrationnelles des phonons avec leurs densités d'états correspondantes. Dans l'approximation harmonique les propriétés essentielles sont les suivantes [43] :

L'énergie libre de Helmholtz $F(T)$:

$$F(T) = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{max}} \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{IV.14})$$

L'énergie interne $E(T)$:

$$E(T) = 3nN \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{max}} \left[\omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{IV.15})$$

L'entropie $S(T)$ vibrationnel:

$$S(T) = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - \ln \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{IV.16})$$

La capacité calorifique à volume constant $C_V(T)$:

$$C_V(T) = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{IV.17})$$

Où n est le nombre d'atomes par maille élémentaire, N est le nombre de mailles élémentaires, ω_{max} est la plus grande fréquence des phonons, k_B est la constant de Boltzmann, ω est la fréquence des phonons et $g(\omega)$ est la densité d'états des phonons, donnée par :

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega) d\omega = 1 \quad (\text{IV.18})$$

Les valeurs de l'énergie interne et l'énergie libre à la température de 0 K peuvent être calculées à partir de l'expression suivante:

$$F_0 = E_0 = 3nN \int_0^{\omega_{max}} \frac{\hbar\omega}{2} g(\omega) d\omega \quad (\text{IV.19})$$

La **figure (IV.10)** illustre respectivement, la variation de l'énergie libre de Helmholtz F (a), l'énergie interne E (b), de l'entropie S (c) et de la capacité calorifique à volume constant C_V (d) de LaB_6 , en fonction de la température dans l'intervalle de 0 à 2000K.

D'après la **figure (IV.10 (a-b))**, on peut observer que l'énergie libre diminue progressivement avec l'augmentation de la température. L'énergie interne augmente lentement, aux basses températures ($T < 400$ K), au-delà de cette température, elle commence à croître rapidement. La valeur de l'énergie libre d'Helmholtz est égale à l'énergie interne à température nulle et vaut $F_0 = E_0 = 73,842 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, cette valeur est en bon accord avec la valeurs calculée dans le référence [42] .

Pour l'entropie, on peut constater sur la **figure (IV.10 -c)** qu'elle augmente rapidement avec l'augmentation de la température. Donc notre matériau passe d'un état ordonné à un état désordonné.

La variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température pour LaB_6 est illustrée sur la **figure (IV.10-d)**. Pour des températures inférieures à 750K , la capacité calorifique 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 Dulong-Petit[44], est égale à $174.54\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui correspond à $3RN$ où N est le nombre d'atome par cellule unitaire, et R est la constante des gaz parfait et égal à $8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

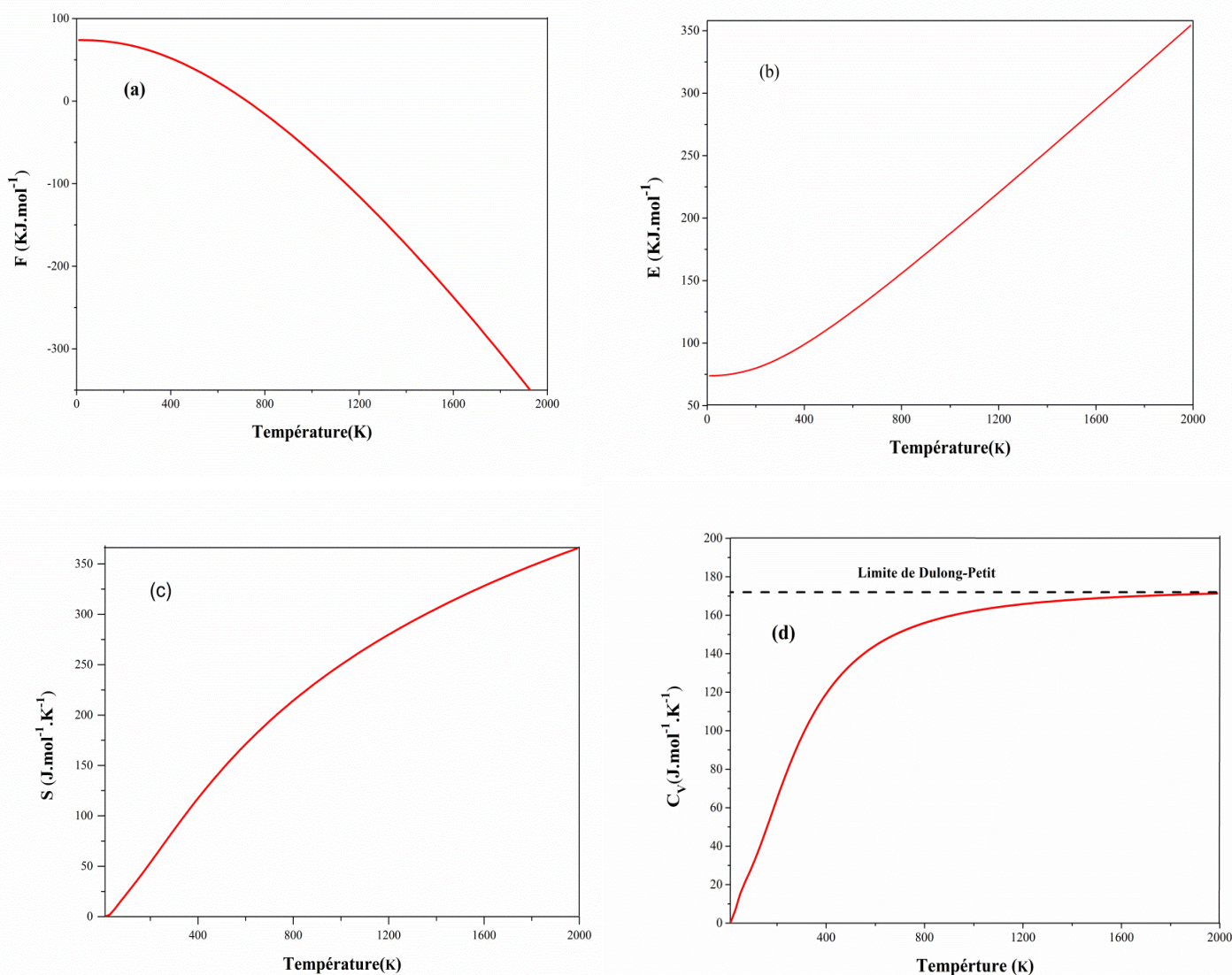


Figure IV.10: Variation de l'énergie libre (a), l'énergie interne (b), l'entropie (c) et la capacité thermique (d) de LaB_6 en fonction de la température.

Partie B : Tétraborure de lanthane LaB_4

IV. B.1. Tests de convergence

La **figure (IV.11)** expose les résultats de l'étude de la convergence de l'énergie critique du LaB_4 par rapport aux deux paramètres : E_{cut} et le nombre des k -points. On voit bien qu'avec les paramètres: 50 Ha pour E_{cut} et $8 \times 8 \times 14$ pour k -points, la variation relative de l'énergie est de l'ordre de 10^{-12} Ha , ce qui justifier notre choix.

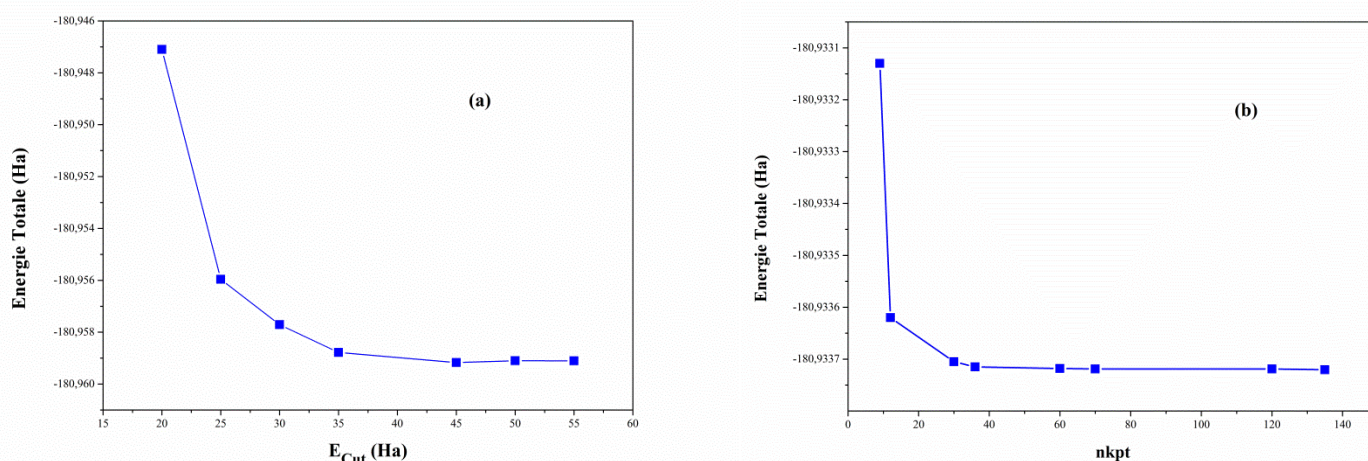


Figure IV.11: Energie totale de LaB_4 en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} des ondes planes(a) et en fonction $nkpt$ (b).

IV. B.2. Propriétés structurales

Tétraborure de Lanthane LaB_4 cristallise dans la structure tetragonal de groupe d'espace $P4/mbm (D_{4h}^5)$, numéro 127 décrite par $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Les paramètres de maille de ce composé sont : $a = 7.324 \text{ \AA}$, $c = 4.181 \text{ \AA}$ [2]. La **figure (IV.12)** illustre la structure tetragonal du composé LaB_4 .

La maille conventionnelle contient quatre motifs LaB_4 . Donc, Il y a quatre atomes de lanthane, seize atomes de bore dans les positions indiquées dans le tableau (IV.6). 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 $d = 2,956 \text{ \AA}$ [2].

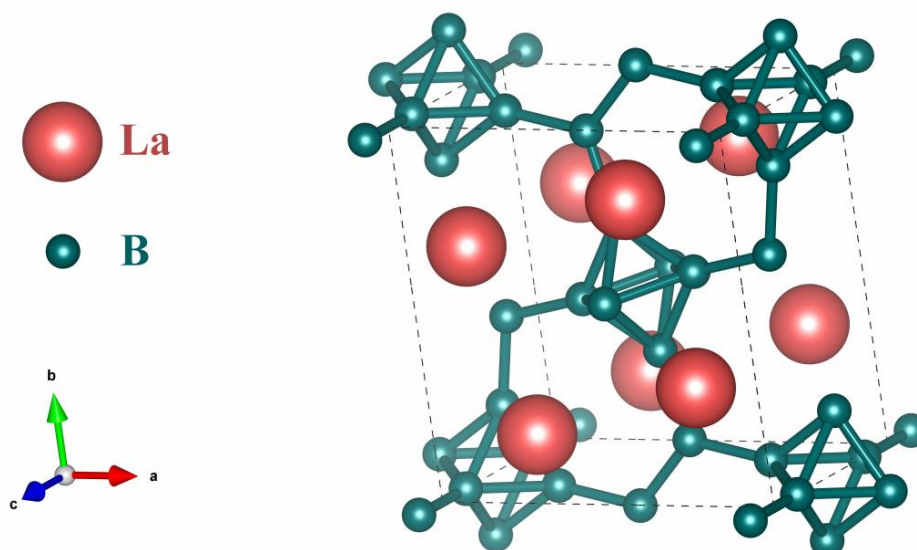


Figure IV.12: Structure cristalline de tétraborure de Lanthane (LaB_4).

Tableau IV.6: Les paramètres du réseau (a et c) calculés par les trois approches pour LaB_4 avec d'autres valeurs expérimentales et théoriques.

	Expt	Other cal.	Nos. cal.		
			GGA	LDA	LDA+U
a (Å°)	7.324 ^[a]	7.112 ^[b] 7.309 ^[c]	7.2904	7.2365	7.2365
c (Å°)	4.181 ^[a]	4.029 ^[b] 4.183 ^[c]	4.1712	4.1367	4.1370

^aRéf.[45]; ^bRéf.[2]; ^cRéf.[46].

Les paramètres structuraux optimisés de LaB_4 obtenus par les trois approximations sont rapportés dans le **tableau (IV.6)** comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature scientifique.

D'après les résultats présentés dans le **tableau (IV.6)**, nous remarquons que les valeurs obtenues soit par GGA ou par LDA (LDA+U) sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales [44] avec des erreurs relatives de 0.45% et 0.23% par GGA et de 1.19% et 1.06% par LDA (LDA+U) pour les paramètres a et c respectivement.

D'autres travaux théoriques sont en bon accord avec nos résultats [2] avec des erreurs qui ne dépassent pas 2 % utilisant les différentes méthodes.

IV. B.3. Propriétés élastiques

IV.B.3.1. Constantes élastiques

Le système tétragonale ($P4/mbm$) comme dans le cas de LaB_4 est caractérisé par six constantes élastiques indépendantes $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}$ et C_{13} . Les critères de stabilité mécanique de Born pour cette structure tétragonale sont exprimés comme [25-17]:

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ (C_{11} - C_{12}) > 0, \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{cases} \quad (IV.20)$$

Les valeurs obtenues des constantes élastiques de LaB_4 à pression nulle pour les trois approximations (GGA, LDA et LDA+U) sont présentées dans le **tableau (IV.7)**.

Tableau IV.7: Les constantes élastiques $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}$ et C_{13} en GPa à pression nulle pour le composé LaB_4 .

Méthode	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	C_{12}	C_{13}
GGA	388.45	397.5	143.22	148.62	61.5	52.81
LDA	416.44	421.35	157.01	157.17	70.19	63.53
LDA+U	403.28	411.05	155.03	153.71	70.8	67.17

L'analyse de ces résultats indique que :

- Les constantes élastiques calculées par GGA, LDA et LDA+U de LaB_4 , satisfont aux critères de Born [25], indiquant que LaB_4 est mécaniquement stable.
- Les valeurs des constantes élastiques obtenues par les calculs LDA (LDA+U) sont relativement supérieures à celles obtenues par les calculs GGA. Ceci s'explique par le fait que les valeurs des paramètres du réseau et les distances interatomiques calculées par la GGA sont relativement supérieures par rapport à celles calculées par LDA; les constantes élastiques sont inversement proportionnelles au paramètre de maille et ainsi les distances entre les atomes.
- La valeur de C_{44} est inférieure à C_{11} , indiquant la faible résistance à la déformation par cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle.

Il est important de souligner qu'à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale ou théorique des constantes élastiques pour LaB_4 , donc on considère ces résultats des constantes élastiques comme une base de référence pour d'autre calcul. Cependant,

le très bon accord entre nos résultats obtenus via trois méthodes de calculs différentes confirme la fiabilité de nos résultats obtenus pour les constantes élastiques.

IV.B.3.2. Propriétés mécaniques

La détermination des constantes élastiques de LaB₄ permet de calculer les différentes propriétés mécaniques de ce matériau telles que le module de compressibilité B et le module de cisaillement G , quelles sont données pour une structure tétragonale par les expressions suivantes (selon l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [26-28]):

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13}) \quad (IV.21)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (IV.22)$$

$$G_V = \frac{1}{30}(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (IV.23)$$

$$G_R = 15/\left(\frac{(18B_V)}{C^2} + \frac{6}{(C_{11}-C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}}\right) \quad (IV.24)$$

où M et C^2 sont donnés par:

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (IV.25)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (IV.26)$$

Nos résultats de modules d'élasticités de LaB₄ calculés à partir des constantes élastiques et par les trois approximations (GGA, LDA et LDA+U) sont listés dans le **tableau (IV.8)**.

Tableau IV.8: Le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le rapport B/G , coefficient de poisson ν , la dureté de Vickers (H_V) et l'indice d'anisotropie universel A^U de LaB₄.

Méthode	B_R (GPa)	B_V (GPa)	B (GPa)	G_R (GPa)	G_V (GPa)	G (GPa)	G/B	E (GPa)	ν	H_V (GPa)	A^U
GGA	167.63	167.63	167.63	153.31	154.16	153.73	0.917	353.22	0.1488	31.379	0.0277
LDA	183.19	183.19	183.19	164.17	164.7	164.43	0.897	379.7	0.15455	31.872	0.0161
LDA+U	180.87	180.87	180.87	159.94	160.25	160.1	0.885	370.87	0.15826	30.776	0.0096

Basant sur le critère de Pugh [33], le tetraborure de Lanthane (LaB₄) se comporte d'une manière fragile, car la valeur du rapport G/B calculée dans le cadre de GGA, LDA et LDA+U (voir **tableau (IV.8)**) est supérieure à la valeur critique proposée par Pugh ($G/B < 0.57$). Ce comportement est confirmé aussi par la valeur du coefficient de Poisson qui est également inférieur à la valeur critique ($\nu < 0.33$).

Afin de prédire la réponse LaB_4 aux déformations permanentes, nous avons calculé la dureté de Vickers (H_V) [30] pour LaB_4 , nous pouvons conclure que notre matériau est classés comme un matériau dur voir que leur dureté ne dépasse pas la valeur de 40 GPa qui définissent matériaux super-durs.

Les propriétés mécaniques obtenues pour LaB_4 sont considérées purement prédictives car aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible dans la littérature. A cet effet, nos résultats permettent de combler le manque d'informations sur ce composé [47].

Enfin, le **tableau (IV.8)** indique clairement que LaB_4 présente une rigidité très élevée par rapport au Lanthane Pur, vue les valeurs élevées de module de Young, module de cisaillement et dureté de Vickers.

Le **tableau (IV.8)** montre également que la valeur de facteur d'anisotropie A^U est éloignée de zéro, ce qui indique que LaB_4 est anisotrope.

Pour mieux illustrer l'anisotropie de notre matériau, on a tracé les surfaces 3D-fermées pour le module de Young et la compression, ainsi que leurs sections transversales. En utilisant les expressions suivantes [36] :

$$\frac{1}{E} = l_1^4 S_{11} + l_2^4 S_{11} + l_3^4 S_{33} + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 + (2S_{13} + S_{44})l_3^2 (1 - l_3^2) \quad (\text{IV.27})$$

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33})l_3^2 \quad (\text{IV.28})$$

Qui décrivent les dépendances de la direction cristallographique du module de Young (E) et de la compression (B) pour un cristal tétragonal.

Les surfaces 3D-fermées obtenues pour le module de Young et la compression sont représentées sur la **figure (IV.13)**. A partir de cette figure, on note les écarts évidents de ces formes par rapport à la sphérique, indiquant la présence d'une anisotropie élastique notable dans le composé considéré. Comme on peut le voir à partir des sections transversales des surfaces 3D du module d'Young et de la compression dans les plans xy , yz et xz représentées sur la **Figure (IV.14)** s'écartent sensiblement de la forme circulaire, confirmant la présence d'une certaine anisotropie élastique dans le cristal étudié.

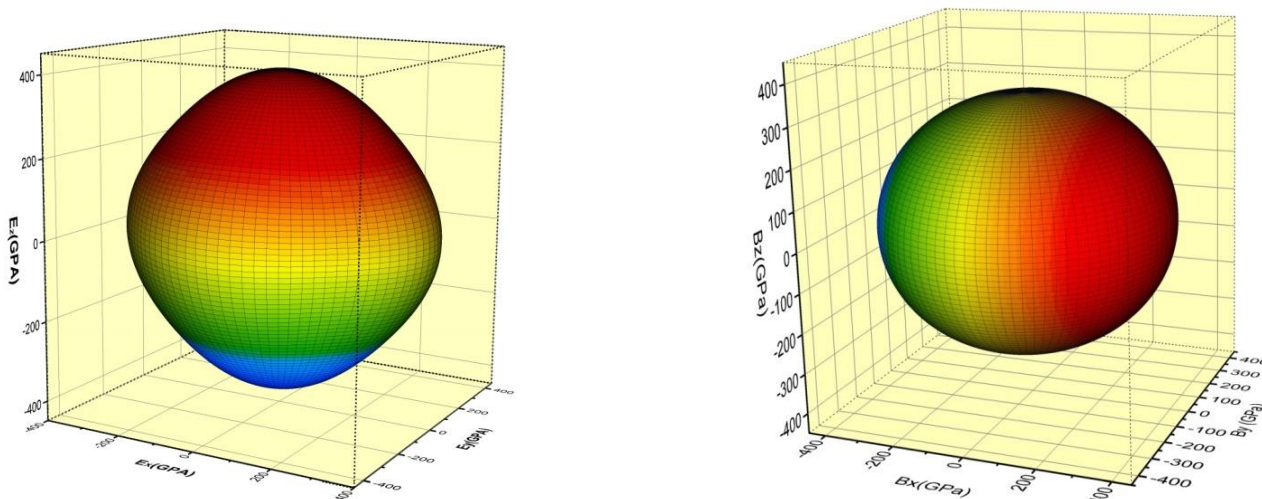


Figure IV.13: Les représentations tridimensionnelles (3D) des dépendances directionnelles de module de Young (E) et de compressibilité (B).

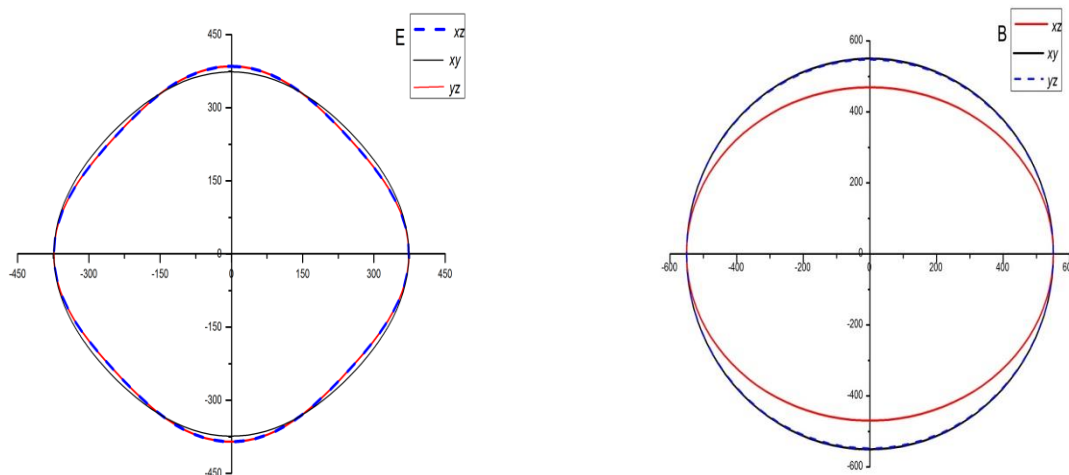


Figure IV.14: Les sections transversales des surfaces 2D du module d'Young et de la compression dans les plans xy , yz et xz .

IV. B.3.3. Température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques

La densité ρ , les vitesses du son transversale V_t longitudinale V_l , la vitesse du son moyenne V_m et la température de Debye θ_D à pression nulle sont regroupés dans le **tableau (IV.9)** de LaB_4 pour les trois approximations (GGA, LDA et LDA+U)[37-38].

Il apparaît à partir de ce tableau que :

- les ondes élastiques de cisaillement (ondes transversales) se propagent plus vite que les ondes élastiques de compression (ondes longitudinales).
- LaB_4 est caractérisé par une température de Debye élevée, suggérant une conductivité thermique élevée.

Malheureusement, à notre connaissance, nous n'avons pas trouvé des données expérimentales ou des calculs théoriques pour faire la comparaison [47].

Tableau IV.9. Densité ρ , vitesse du son transversale V_t , longitudinale V_l , moyenne V_m et la température de Debye Θ_D à pression nulle pour LaB_4 .

Méthode	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$V_t(\text{m/s})$	$V_l(\text{m/s})$	$V_m(\text{m/s})$	$\Theta_D(\text{k})$
GGA	5.4553	8264.451	5308.477	6644.22	887.162
LDA	5.5831	8489.999	5426.912	6803.847	915.513
LDA+U	5.5834	8465.26	5354.837	6737.287	906.563

IV. B.4. Propriétés électroniques

IV. B.4. 1. Structure de bandes électroniques

La **figure (IV.16)** représente la structure de bandes électroniques de LaB_4 calculée à pression nulle avec les paramètres de maille obtenue par la méthode GGA, suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à la structure tétragonale ($\Gamma(0,0,0)$, $X(0, \pi/a, 0)$, $M(\pi/a, \pi/a, 0)$ et $Z(0, 0, \pi/c)$). Une représentation de la zone de Brillouin du système tétragonal est illustrée sur la **figure (IV.15)**.

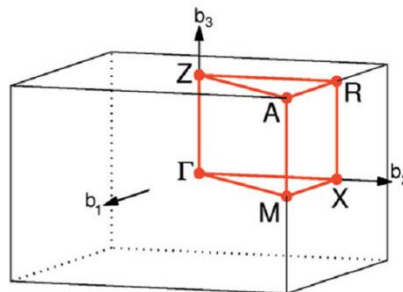
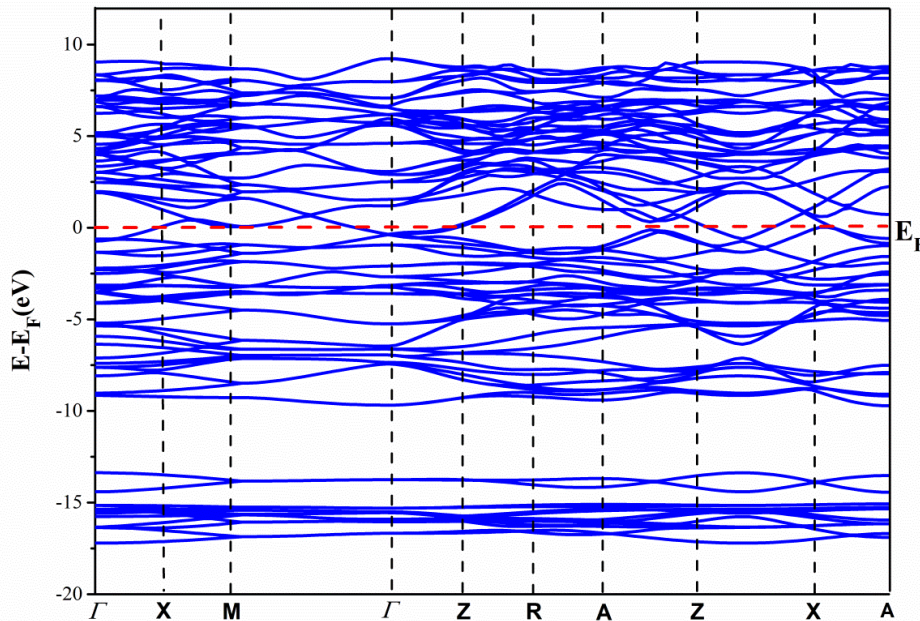


Figure IV.15 : Représentation graphique de la première zone de Brillouin d'une structure tétragonale.

Le niveau de Fermi E_F , représenté par la ligne horizontale de couleur rouge pour $E_F = 0$ eV. Nous pouvons voir clairement que LaB_4 a un caractère métallique à cause du chevauchement de la bande de valence avec la bande de conduction et le passage du niveau de Fermi à travers les régions qui se chevauchent. En conséquence, LaB_4 présente des propriétés métallique, c.-à-d., c'est un conducteur.



Figures.IV.16: Structure de bande de LaB_4 en utilisant l'approximation GGA.

IV.B.4. 2. Densité d'états électroniques

Pour mieux analyser et déterminer le type d'hybridation ainsi que les états responsables des liaisons dans LaB_4 , nous avons représenté les densités d'états total (TDOS) et partielles (PDOS) en fonction de l'énergie sur la **figures (IV.17)**. Nous avons choisi de représenter les densités obtenues par l'approximation GGA car elle a reproduit les paramètres expérimentaux avec succès (voir **tableau (IV.7)**)

Il est clair que le niveau de Fermi est largement dominé par les orbitales 4d des atomes Lanthane. La bande valence est divisée en quatre régions: la première s'étale entre $[-17.2 \text{ eV} \text{ à } -15 \text{ eV}]$, elle est caractérisée par les états 5p-La qui forment un pic étroit et très intense. Entre $[-14.4 \text{ eV} \text{ et } -13.4 \text{ eV}]$ et $[-9.6 \text{ eV} \text{ et } -6.8 \text{ eV}]$, deux autres pics intenses apparaissent, ils correspondent aux états 5p-La et états 2s-B et 2p-B. La quatrième région comprise entre -6.8 eV et le niveau de Fermi est dominée principalement par les états 2p-B qui forment une hybridation avec les états 5p-La aussi présents. Cette

hybridation est responsable de la liaison covalente B-La et B-B. Au-dessus du niveau de Fermi, c'est plutôt les états 4d-La qui contribuent le plus.

Donc la dureté et la stabilité structurale de ce matériau sont obtenues par les larges contributions qui proviennent des fortes interactions covalentes entre B-B et La-B, comme les autres borures ou la bande de valence est constituée essentiellement des états La-5p et B-2p.

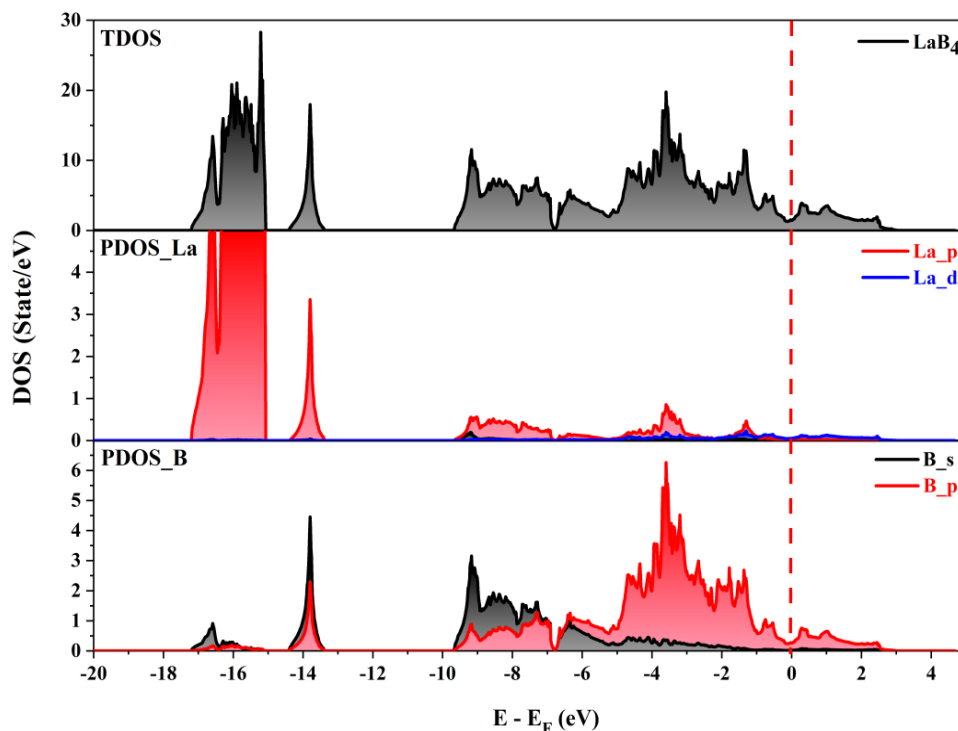


Figure IV.17. Densité d'états totale et partielle du LaB_4 en utilisant l'approximation GGA.

IV.B.4. 3. Analyse topologique de la localisation électronique fonction ELF

La cartographie de la localisation électronique représentée typologiquement par les fonctions ELF est montrée dans la **figure (IV.16)** pour LaB_4 suivant les plans (100) et (001). La couleur verte observée entre les atomes (**figure (IV.16)**) indique que la distribution des densités électroniques dans LaB_4 est similaire à celle d'un réseau métallique, i.e. elle ressemble au caractère d'un gaz d'électrons libres.

Nous observons dans cette **figure (IV.18)**, une localisation forte entre les atomes B (contours rouges). Ceci montre la liaison covalente forte entre ces atomes. La figure illustre également une liaison mixte ionique-covalente entre les atomes de lanthane et les atomes de bores (contours jaunes).

Les résultats de l'analyse topologique de la fonction ELF apportent une confirmation à la prédiction faite dans l'analyse des DOS d'états électroniques.

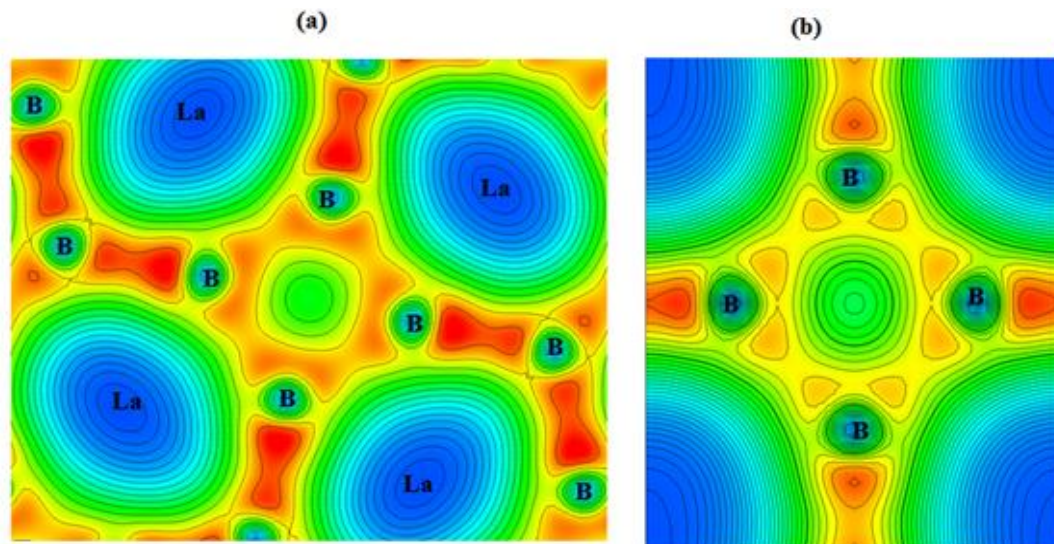


Figure IV.18 : Cartographie de la fonction de localisation électronique (ELF) de LaB_4 dans les plans (001)-a et (100)-b.

IV.B.5. Propriétés Dynamiques

IV.B.5. 1. Dispersion des phonons et la densité des états phononiques

Les courbes de dispersion des phonons calculés le long des lignes de haute symétrie de la zone de Brillouin de LaB_4 , sont illustrées dans la **figure (IV.19)**. Les densités totales et partielles des phonons correspondantes sont également présentées dans la **figure (IV.20)**

Pour le tetraborure de lanthane, il y a vingt atomes pour chaque cellule élémentaire de la structure tetragonal, donc on a à soixante modes de vibrations pour un vecteur d'onde donné, trois sont des modes acoustiques et cinquante-sept sont des modes optiques.

L'analyse des **figures (VI.19)** et **(VI.20)**, montre que :

- Aucune fréquence négative n'est observée dans l'ensemble de la première zone de Brillouin, démontrant que le LaB_4 est dynamiquement stable.
- Le spectre des phonons de LaB_4 est divisé en deux intervalles de fréquences autorisées séparés par une bande interdite. L'intervalle des basses fréquences, contenant uniquement les modes acoustiques [$0 - 184\text{cm}^{-1}$], est attribué aux vibrations de l'atome Lanthane, en raison de sa masse atomique relativement plus lourde que la masse de Bore, tandis que l'intervalle des hautes fréquences ($\omega > 267\text{cm}^{-1}$), contenant uniquement les modes optiques, est due aux mouvements de l'atome Bore.

- Les spectres et les DOS obtenus sont en excellent accord avec les résultats des calculs obtenus par G. Surucu *et al.* [46], cela indique la fiabilité de nos calculs.

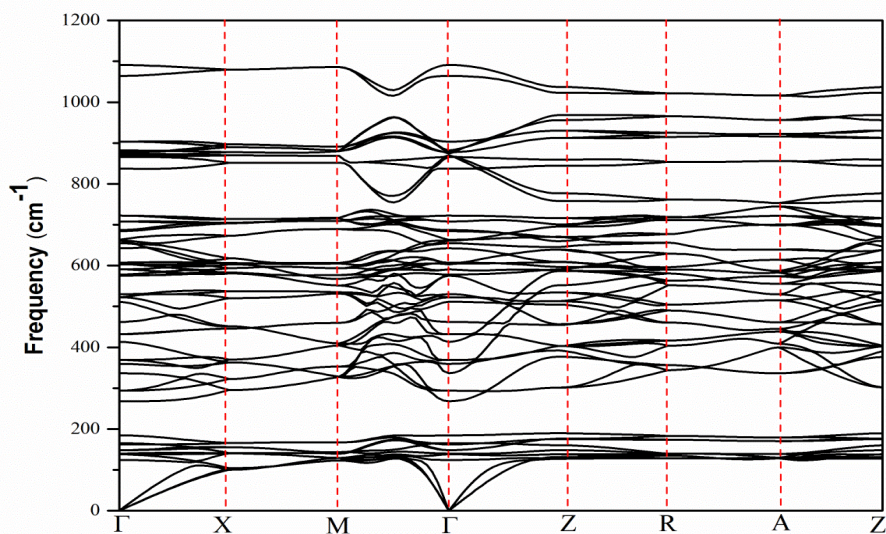


Figure IV.19: Courbe de dispersion de phonons dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin de LaB₄.

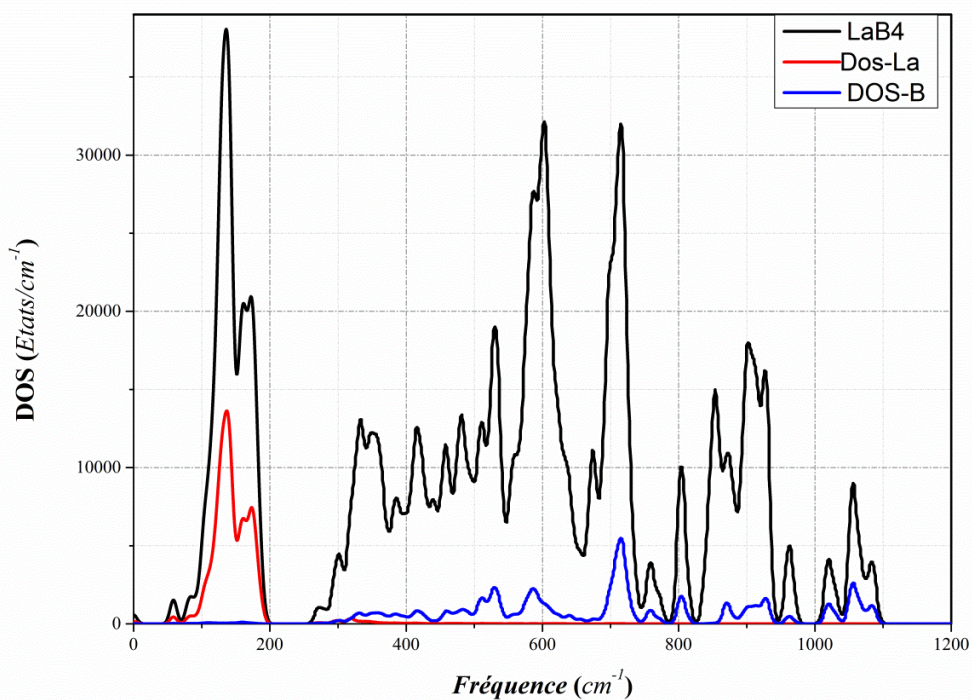


Figure IV.20: La densité d'états de phonons totale et la densité d'états de phonons projetée pour chaque atome du composé LaB_4 .

IV.B.5. 2. Propriétés thermodynamiques

A partir de notre calcul de fréquences vibrationnelles des phonons avec leurs densités d'états correspondantes, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques LaB_4 . Dans la **figures (IV.21)**, nous avons présenté, respectivement, la variation de l'énergie de vibration (ou énergie libre de Helmholtz F), l'énergie interne E , de l'entropie S et de la capacité calorifique à volume constant C_V de LaB_4 , en fonction de la température.

La **figures (IV.21-a)** montre que lorsque la température augmente, l'énergie libre de Helmholtz F diminue progressivement et tend vers zéro et par la suite à des valeurs négatives. Par contre, la **figures (IV.21-b)** illustre que l'énergie interne vibrationnelle E croît avec l'augmentation de la température.

L'analyse générale des deux **figures (IV.21-a)**, et **(IV.21-b)**, présentent des valeurs non nulles de l'énergie libre de Helmholtz F et l'énergie interne E à température nulle ($F_0 = E_0 = 191.73 \text{KJ/mol}$).

D'après la **figure (IV.21-c)**, nous constatons que l'entropie S calculée augmente progressivement avec l'augmentation de la température.

Ce comportement, de l'entropie vibrationnelle, semble être assez logique parce que à zéro température, seul le niveau d'énergie le plus bas est occupé, l'entropie est donc nulle, car il y a très peu de probabilité d'une transition vers un niveau d'énergie plus élevé. Au fur et à mesure que la température augmente, il y a une augmentation de l'entropie puisque la probabilité d'une transition vers un autre niveau d'énergie augmente.

La **figure (IV.21-d)**, indique que aux basses températures, la capacité calorifique à volume constant C_V augmente rapidement avec l'augmentation de la température au-dessous 600K , et est une fonction de T^3 . À des températures supérieures à 600K , C_V tend asymptotiquement vers une constante et se rapproche de l'asymptote de Dulong et Petit autour de $495 \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Ce comportement est logique car l'augmentation de la température entraîne un peuplement des états de phonons, de ce fait, la capacité calorifique va augmenter pour atteindre un maximum lorsque les processus à plusieurs phonons deviennent très importants.

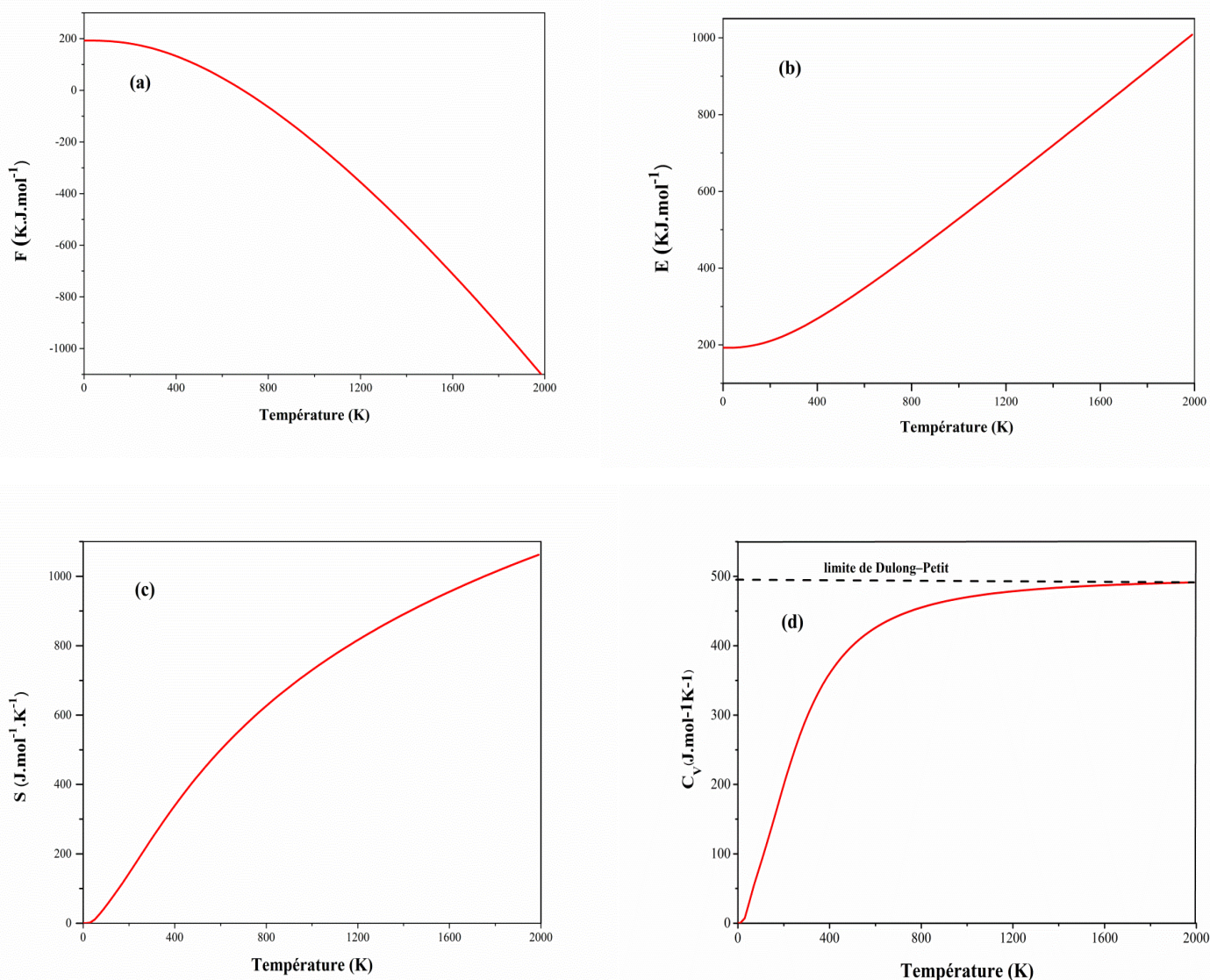


Figure IV.21: Variation de l'énergie libre (a), l'énergie interne (b), l'entropie (c) et la capacité thermique (d) de LaB_4 en fonction de la température.

IV-3 Conclusion

Dans ce chapitre, on a fait l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et dynamiques des composés LaB_6 et LaB_4 .

On peut résumer les résultats obtenus dans les points suivants:

- Les valeurs calculées pour les paramètres de réseau par les trois approches GGA, LDA et LDA+U pour les deux matériaux considérés, s'accordent parfaitement avec les résultats théoriques et expérimentaux.

- Les valeurs obtenues des C_{ij} de composé LaB_6 se comparent bien avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles.
- Les critères de stabilité mécanique obtenus par le calcul des constantes élastiques C_{ij} pour les deux composés LaB_6 et LaB_4 sont bien vérifiés.
- Les résultats obtenus du calcul de B/G indiquent que les LaB_6 et LaB_4 peuvent être classés comme des matériaux fragiles.
- Les valeurs calculées du coefficient de Poisson montrent que la liaison chimique est d'un caractère covalent - ionique entre les atomes de lanthane et les atomes de bore.
- La représentation des surfaces du module de Young et celle de la compressibilité linéaire à 3D des composés étudiés montrent une déviation de la forme sphérique reflétant le degré de l'anisotropie élastique sauf que pour l'anisotropie en compressibilité linéaire pour LaB_6 est sphérique, dû à la structure cubique ce qui possède une compressibilité linéaire isotrope.
- Les deux composés sont dynamiquement stables que montre les courbes de dispersion des phonons et la densité des états de phonons.

Références

- [1] Zeng, X., Ye, Y., Zou, S., Gou, Q., Wen, Y., & Ou, P, "First-Principles Study of the Nonlinear Elasticity of Rare-Earth Hexaborides REB₆ (RE= La, Ce) ", *Crystals*, **2017**, 7(11), 320.
- [2] Inosov, D. S., "*Rare-earth Borides*" (1st ed.), Jenny Stanford Publishing, CRC Press, **2021**.
- [3] Ji, X.H.; Zhang, Q.Y.; Xu, J.Q.; Zhao, Y.M. "Rare-earth hexaborides nanostructures Recent advances in materials, characterization and investigations of physical properties " , *Prog. Solid State Chem*, **2011**, 39, 51–69.
- [4] Pedrini, D., Albertoni, R., Paganucci, F., & Andrenucci, M. "Modeling of LaB₆ hollow cathode performance and lifetime" , *Acta Astronautica* **2015**, 106, 170-178
- [5] Parr. R. G. and Yang. W. "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", (Oxford University Press, New York, **1989**.
- [6] Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P. M., Beuken, J. M., Bottin, F., Boulanger, P., ..& Zwanziger, J. W. "ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties " , *Computer Physics Communications*, **2009**, 180(12), 2582-2615.
- [7] Gonze. X & Lee. C. "Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory", *Physical review*, **1997**, B 55, 10355.
- [8] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Physical review letters*, **1980**, 45(7), 566.
- [9] Perdew J. P, Burke. K, & Ernzerhof. M, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical review letters*, **1996**, 77, 3865.
- [10] Anisimov, V. I., Zaanen, J., & Andersen, O. K. . "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I", *Physical Review B*, **1991**, 44(3), 943
- [11] Wegner, D., Bauer, A., Koroteev, Y. M., Bihlmayer, G., Chulkov, E. V., Echenique, P. M., & Kaindl, G. . " Surface electronic structures of La (0001) and Lu (0001)", *Physical Review B*, **2006**, 73(11), 115403.
- [12] Chen, C. H., Aizawa, T., Iyi, N., Sato, A., & Otani, S. " Structural refinement and thermal expansion of hexaborides", *Journal of Alloys and Compounds*, **2004**, 366(1-2), L6-L8.
- [13] Fischer, T. H., & Almlof, J. "General methods for geometry and wave function optimi-

- zation", *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96(24), 9768-9774.
- [14] Otani, S., Honma, S., Yajima, Y., & Ishizawa, Y. . "Preparation of LaB₆ single crystals from a boron-rich molten zone by the floating zone method ", *Journal of crystal growth*, **1993**, 126(2-3), 466-470.
- [15] Ivashchenko, V. I., Turchi, P. E. A., Shevchenko, V. I., Medukh, N. R., Leszczynski, J., & Gorb, L.. " Electronic, thermodynamics and mechanical properties of LaB₆ from first-principles ", *Physica B: Condensed Matter*, **2018**, 531, 216-222.
- [16] Tuncel, E., Colakoglu, K., Deligoz, E., & Ciftci, Y. O. " A first-principles study on the structural, elastic, vibrational, and thermodynamical properties of BaX (X= S, Se, and Te)", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2009**, 70(2), 371-378.
- [17] Mouhat, F., & Coudert, F. X. " Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems" , *Physical review B*, **2014**, 90(22), 224104.
- [18] Baroni, S., Giannozzi, P., & Testa, A. . "Green's-function approach to linear response in solids", *Physical review letters* **1987**, 58(18), 1861.
- [19] Giannozzi, P., De Gironcoli, S., Pavone, P & Baroni, S, "Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors", *Physical review B* **1991**, 43 : 7231-7242.
- [20] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., & Giannozzi, P. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory", *Reviews of modern Physics*, **2001**, 73(2), 515
- [21] Gonze, X., Allan, D. C., & Teter, M. P. . "Dielectric tensor, effective charges, and phonons in α -quartz by variational density-functional perturbation theory", *Physical Review Letters*, **1992**, 68(24), 3603
- [22] Yoshio, S., Maki, K., & Adachi, K. . " Optical properties of group-3 metal hexaboride nanoparticles by first-principles calculations", *The Journal of Chemical Physics*, **2016**, 144(23), 234702.
- [23] Wróbel, J., Hector Jr, L. G., Wolf, W., Shang, S. L., Liu, Z. K., & Kurzydłowski, K. J. "Thermodynamic and mechanical properties of lanthanum–magnesium phases from density functional theory", *Journal of alloys and compounds*, **2012**, 512(1), 296-310.
- [24] Wei, C , Fan, J. L., & Gong, H. R. "Structural, thermodynamic, and mechanical properties of bulk La and A-La₂O₃", *Journal of alloys and compounds*, **2015**, 618, 615-622
- [25] Born, M. "On the stability of crystal lattices. I", In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press **1940**, 36(2): 160-172.
- [26] Voigt, W. *Lehrbuch der Kristallphysik*; Taubner: Leipzig, Germany, **1928**.

- [27] Reuss, A. "Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals.Z ", *Angewandte Mathematik und Mechanik*, **1929**, 9, 49–58.
- [28] Hill, R. "The elastic behaviour of a crystalline aggregate", *Proceedings of the Physical Society. Section A*, **1952**, 65(5), 349.
- [29] Köster, W. & Franz, H. "Poisson's ratio for metals and alloys", *Metallurgical Reviews* **1961**, 6(1), 1-56.
- [30] Chen, X. Q., Niu, H., Li, D., & Li, Y. "Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses", *Intermetallics*, **2011**, 19(9), 1275-1281.
- [31] Ehrenreich, H. & Turnbull, D. "*Advances in research and applications*", Academic Press, **1994**.
- [32] Wei, C., Fan, J. L., & Gong, H. R. "Structural, thermodynamic, and mechanical properties of bulk La and A-La₂O₃ ", *Journal of alloys and compounds*, **2015**, 618 : 615-622.
- [33] Pugh, S. F.. XCII. "Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **1954**, 45(367), 823-843.
- [34] Frantsevich. I.N. Voronov. F. F & Bokuta. S.A. . "Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators handbook", **1983**, 60.
- [35] Ranganathan, S. I., & Ostoja-Starzewski, M. "Universal elastic anisotropy index", *Physical review letters*, **2008**, 101(5), 055504
- [36] Nye, J. F. "*Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*", Oxford university press, **1985**.
- [37] Anderson, O. L. "A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1963**, 24(7): 909-917.
- [38] Schreiber, E., Anderson. O.L. & N. Soga, "*Elastic Constants and their Measurements*", New York: McGraw-Hill, **1973**.
- [39] Korsukova, M. M., Lundström, T., Tergenius, L. E., & Gurin, V. N. . "The X-ray Debye temperature of LaB₆", *Solid state communications*, **1987**, 63(3), 187-189.
- [40] Johnson, D. L. & Finnmöre. D. K. "Law of Corresponding States for fcc and d-hcp La" , *Physical Review*, **1967**,158(2), 376.
- [41] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., & Giannozzi, P. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory", *Reviews of modern Physics* **2001**, 73(2), 515.
- [42] Gürel, T., and Resul E. "Ab initio lattice dynamics and thermodynamics of rare-earth

hexaborides LaB_6 and CeB_6 ", *Physical Review B* **2010**,82.10 : 104302.

- [43] Fu, L. "*Thermodynamics of Interacting Phonons*", Columbia University, **2021**
- [44] Petit, A. T., & Dulong, P. L. "Study on the measurement of specific heat of solids", *Ann. Chim. Phys.*, **1819**,10, 395.
- [45] Kato, K.; Kawada, I.; Oshima, C. & Kawai, S. "Lanthanum tetraboride", *Acta Cryst. B*, **1974**, B30, 2933–2934.
- [46] Surucu, G., Ozisik, H., Deligoz, E., Shein, I. R., Matovnikov, A. V., Mitroshenkov, N. V., & Novikov, V. V. "Electronic and thermodynamic properties of lanthanum tetraboride on low-temperature experimental and ab-initio calculation data ", *Journal of Alloys and Compounds*, **2021**, 862, 158020.
- [47] Hamdi, R., Lagoun, B., Benhorma, H. A., Khenchoul, S., Fekieur, B., Cheriet, A., & Alhussein, A. "Theoretical investigation of structural, electronic and mechanical properties of the hard LaB_4 material", *Computational Condensed Matter*, **2022**, e00664

Chapitre V

Résultats et discussions - II

La structure la plus stable de $\mathcal{L}a_2\mathcal{B}$

Chapitre V : La structure stable de La_2B

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la prédiction de la structure cristalline la plus stable mécaniquement et dynamiquement du composé La_2B , parmi plusieurs structures de type RX_2 .

Afin d'identifier la structure la plus stable de La_2B , nous devons optimiser en premier lieu la géométrie du cristal pour les différentes structures considérées.

La deuxième étape consiste à calculer les constantes élastiques et la dispersion des phonons tout au long de la zone de Brillouin pour étudier la stabilité mécanique et dynamique de ce matériau pour les différentes structures considérées. Dans la dernière partie, on va étudier les propriétés thermodynamiques pour la structure la plus stable.

V.2. Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué une étude ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[1] et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT) [2], en utilisant la méthode du pseudo potentiel avec les ondes planes (PP-PW), implémentée dans le code ABINIT[3]. Le potentiel d'échange-corrélation (XC) est traité par l'approximation du gradient généralisé paramétrée par Perdew-Burk-Ernzerhof (GGA-PBE) [4], 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 premier lieu, nous avons choisi les structures les plus simples de type RX_2 qui ne nécessite pas un temps de calcul très long et une capacité de mémoire élevée, pour cela nous avons opté aux structures suivantes : Fe_2B , Cr_2B , Be_2B , Ag_2Te , Zn_2Mg , Al_2Cu , Cu_2Mg , Ag_2O , AlB_2 , FeS_2 [5].

En second lieu, nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} de composé La_2B pour les différentes structures, en fonction du nombre de points k dans la première zone de Brillouin, afin d'assurer des calculs suffisamment précis.

Pour toutes les structures que nous avons étudiées, le rayon de coupure de la base d'ondes planes utilisé pour les fonctions d'onde sera fixé à 60 Hartree (1632 eV). Cette valeur a été déterminée en effectuant une étude de convergence sur la valeur de l'énergie totale, de manière à garantir une précision de 10^{-8} Hartree. Elle est relativement élevée pour un calcul s'effectuant dans l'approche pseudo-potentiel.

V.3. Propriétés structurales

Pour accéder aux propriétés mécaniques et dynamiques de notre matériau, il est indispensable de passer par l'optimisation de la géométrie qui consiste à l'évaluation des paramètres structuraux correspondants à chaque structure considéré.

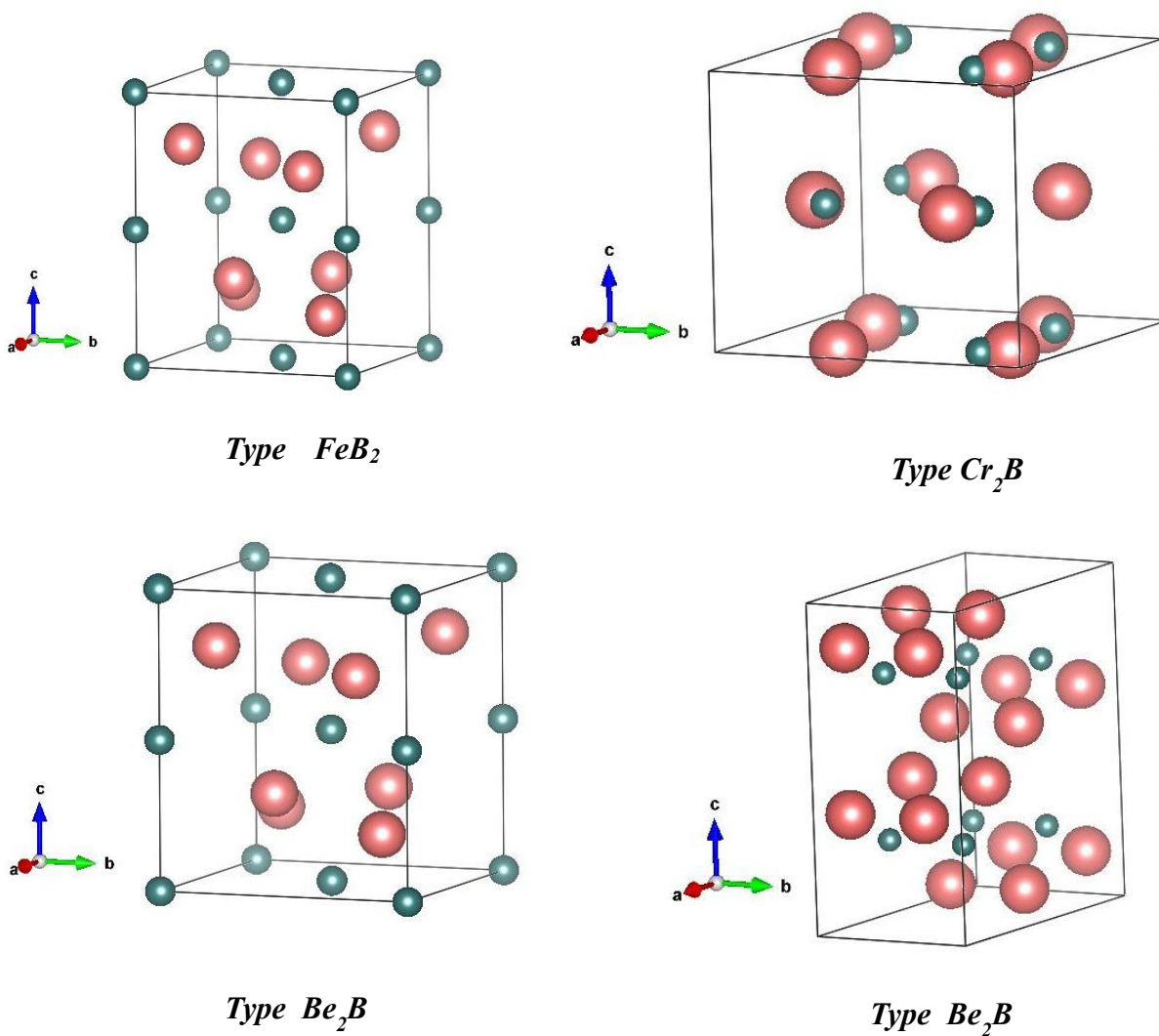
La technique ou l'algorithme utilisé pour la détermination des propriétés structurales au voisinage de l'équilibre, est l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (**BFGS**) [6], implémenté dans le code ABINIT [3].

Tableau V.1: Les Paramètre du réseau optimal et les distances interatomiques du La_2B dans les différentes structures cristallines de type RX_2 .

Prototypes	Groupe d'espace (N^*)	Système cristalline	Paramètre de maille optimale(Å)	$d_{\text{La-B}}$ (Å)	$d_{\text{La-La}}$ (Å)	$d_{\text{B-B}}$ (Å)	Multipllicité de Z
Fe_2B	$I-42m(121)$	Tétragonal	$a= 3.447$ $c= 4.050$	1.147 2.029	1.861	2.437	2
Cr_2B	$I4/m\ c\ m\ (140)$	Tétragonal	$a=6.868$ $c=5.870$	0.631 4.897 3.021	3.548 3.195	2.935 4.856 3.434	2
Be_2B	$Fm-3m(225)$	Cubique	$a= 4.803$	2.080	2.401 3.396 4.160	3.39667 4.803	1
Ag_2Te	$Pc(7)$	Monoclinique	$a=8.522$ $b= 4.644$ $c= 9.208$	2.011 2.281	2.322 2.276	2.322	4
MgZn_2 (C14)	$P6_3/mmc(194)$	Hexagonal	$a= 9.988$ $c= 6.296$	2.609	3.148	1.588	4
Al_2Cu (C16)	$I4/mcm(140)$	Tétragonal	$a= 6.951$ $c= 5.938$	0.657	3.246	2.969	2
Cu_2Mg (C15)	$Fd-3m(227)$	Cubique	$a= 9.087$	3.767 1.967	3.934	2.271	2
$\text{Ag}_2\text{O}(C3)$	$Pn-3m(224)$	Cubique	$a= 5.984$	2.591	4.231	5.182	2
AlB_2 (C32)	$P6/mmm(191)$	Hexagonal	$a=4.400$ $c=5.167$	3.623	4.400	2.540	1
$\text{FeS}_2(C2)$	$Pa - \bar{3}(205)$	Cubique	$a= 5.417$	2.263	2.161	3.830	4

Les résultats de l'optimisation géométrique (les paramètres de réseau et les distances interatomique) de composé La_2B relatifs à chaque structure sont rapportés dans le **tableau (V.1)**.

Les différentes structures cristallines de type RX_2 utilisées dans notre calcul, sont illustrées sur la **figure (V.1)**. Il est important de noter que nous n'avons pas trouvé aucunes données expérimentales ou des calculs théoriques des paramètres de réseau de La_2B dans aucune structure pour faire la comparaison.



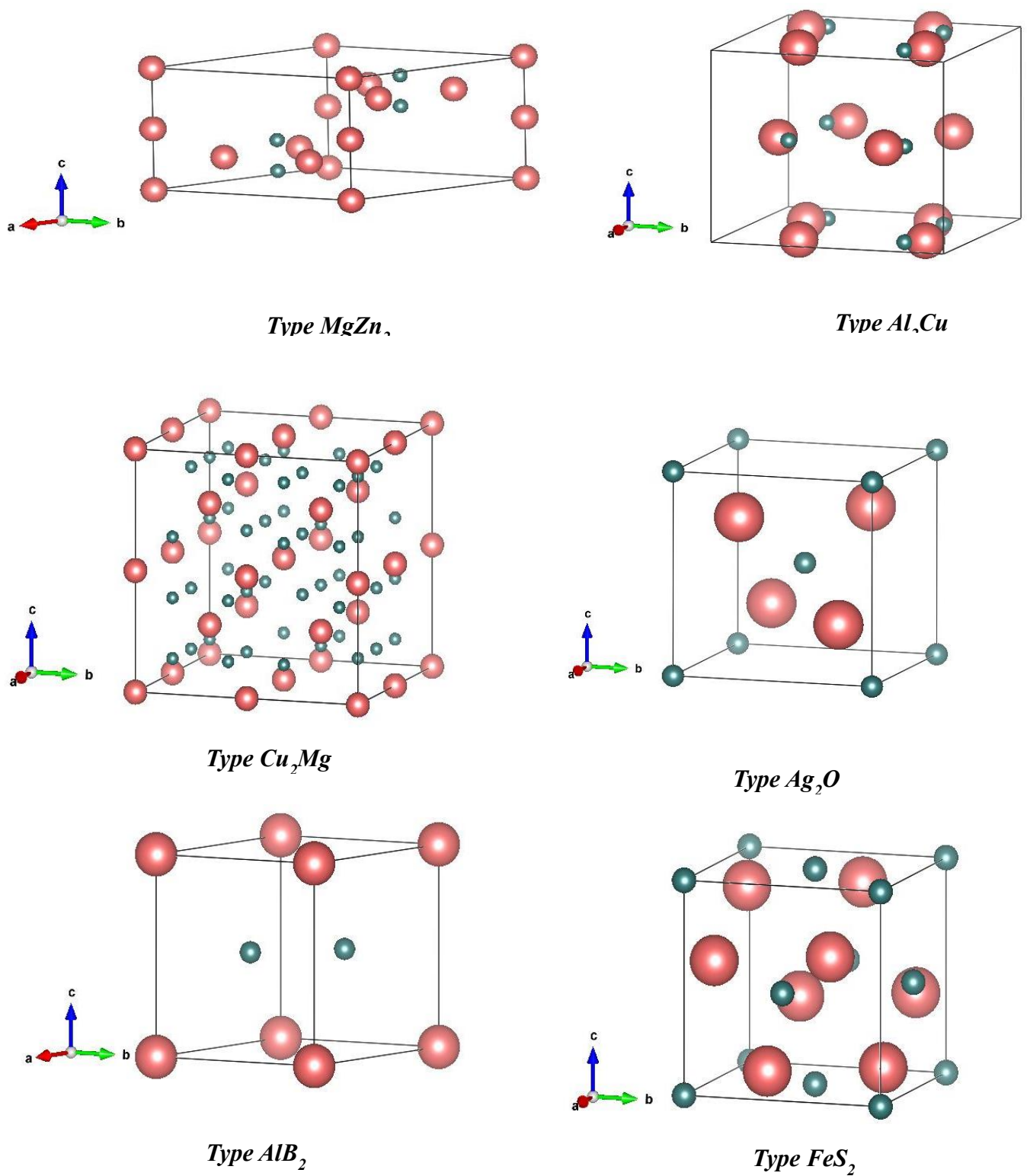


Figure V.1: Les différentes phases cristallines de type RX_2 utilisées dans notre calcul, (La (rose), B (bleu)).

V.4. Stabilité mécanique et dynamique

Les constantes mécaniques et la dispersion des phonons sont indispensables afin d'affirmer si le composé est mécaniquement et dynamiquement stable ou pas, pour cela, nous avons calculé les constantes élastiques ainsi que la dispersion des phonons tout au long de la zone de Brillouin de composé La_2B pour les différentes structures de type RX_2 , en utilisant la DFPT [2] implémentée dans le code ABINIT [3].

V.4.1. Stabilité mécanique

La considération de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement formulée par M. Born et K. Huang [7-8], qui ont montré qu'en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances dans la contrainte imposée et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité 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). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs.

Les critères de stabilité mécanique diffèrent d'un système cristallin à un autre comme suit :

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 :

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

Les critères de stabilité de Born pour un système cubique sont donnés par l'ensemble des relations suivantes [9]:

$$\begin{cases} C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases} \quad (\text{V.2})$$

Système hexagonal et tétragonal

La forme de la matrice élastique d'un système hexagonal ou d'un système tétragonal (I) est la même, elle est donnée comme suit

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

Les cristaux de la classe tétragonale (I) ont six constants élastiques indépendants, alors que ceux avec un système cristallin hexagonal n'en ont que cinq, en raison de la relation ajoutée [9]:

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

Les critères de stabilité mécanique de Born pour la structure hexagonale et la structure tétragonale (I) sont exprimés par les équations suivantes [9] :

$$\begin{cases} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ (C_{11} - C_{12}) > 0, \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \\ [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{cases} \quad (V.5)$$

Système monoclinique

Les constantes élastiques pour le système monoclinique sont constituées de treize constantes élastiques 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 :

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

Les critères de stabilité de Born pour les cristaux monoclinique sont donnés par les équations suivants [9] :

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

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

Les valeurs obtenues des constantes élastiques de La_2B dans les différentes structures sont présentées dans les **tableaux (V.2) et (V.3)**.

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

constantes élastiques	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Fe_2B	-572.35	3276.79	3353.21	-612.01	-1979.37	-1945.42
Cr_2B	-868.00	6578.24	7330.25	-1485.72	-4401.55	-4312.53
Be_2B	367.37	3989.19			-2653.90	
Zn_2Mg	30.97	15.83	6.706	26.78	-22.80	7.55
Al_2Cu	-228.91	380.67	20.33	114.17	40.19	41.65
Cu_2Mg	59.85	21.51			37.69	
Ag_2O	55.03	32.53			23.89	
AlB_2	237.80	15.41	-13.09	166.33	98.32	111.27
FeS_2	81.78	31.49			27.79	

Tableau V.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}	
-432.90	-451.37	-452.66	-1437.23	-1421.93	-1436.2	
C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{15}	C_{25}	C_{35}	C_{46}
2422.56	2425.19	2427.95	14.15	-1.82	6.01	0.69

On peut constater à partir de ces tableaux que :

- Les constantes élastiques de composé La_2B dans les structures **Ag_2O , Cu_2Mg , FeS_2** , et **AlB_2** sont positives et satisfont les critères de Born ((**V.2**) et (**V.5**), ce qui confirme la stabilité mécanique de notre matériau dans ces structures.
- Les constantes élastiques de composé La_2B dans les structures **Fe_2B , Cr_2B , Be_2B , Ag_2Te , Al_2Cu** et **MgZn_2** ne vérifient pas les critères de Born ((**V.2**), (**V.5**) et (**V.7**), ce qui indiquant l'instabilité mécanique de La_2B dans ces structures.

V.4.2. Stabilité dynamique

Afin d'étudier la stabilité dynamique de notre composant, nous avons calculé d'abord les modes de phonons seulement au centre de la première zone de Brillouin, pointe Γ pour les différentes structures. Ensuite, nous avons calculé la dispersion des phonons de notre matériau, le long des points de hautes symétries de la zone de Brillouin. Le calcul de ces courbes offre une vue complète de la stabilité dynamique.

Les résultats obtenus de calcul des modes des phonons au point Γ , sont illustrés dans les **tableaux (V.4) et (V.5)**.

L'analyse de ces **tableaux**, illustre l'existence de plusieurs modes imaginaires (fréquences négatives) pour La_2B dans structures **Cr_2B , Zn_2Mg , Cu_2Mg et AlB_2** . Cela indique que notre matériau ne peut être stable dynamiquement dans ce type de structures.

Pour le reste des structures (**Fe_2B , Be_2B , Ag_2Te , Al_2Cu , Ag_2O et FeS_2**), les fréquences des phonons au point Γ sont tous positives, Cela ne peut pas être considéré comme une preuve de la stabilité dynamique du composant La_2B dans ces structures. Donc pour confirmer la stabilité dynamique de composant La_2B , nous avons calculé la dispersion des phonons de ce matériau, le long des points de hautes symétries de la zone de Brillouin uniquement pour les structures mécaniquement stables c-à-d : **Ag_2O , AlB_2 et FeS_2** en utilisant la méthode (DFPT) [3, 10], implémentée dans le code ABINIT. .

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

Neméro de mode	Fe_2B	Cr_2B	Be_2B	Ag_2Te	Zn_2Mg	FeS_2
1	0	-9.57	0	0	-41.63	0.00
2	0,18	-0.13	0,00	0,00	-29.77	0.00
3	0,18	0.02	0,00	0,01	-0.09	0.00
4	51,83	0.02	450,91	31,25	-0.09	39,30
5	86,79	61.31	450,91	33,893	0.00	39,30
6	88,27	75.30	450,91	38,66	13.95	39,30
7	90,49	97.08	807,44	39,11	13.95	64,06
8	109,37	112.30	807,44	41,30	18.50	72,75
9	112,45	112.30	807,44	62,44	18.50	72,75
10	112,45	114.62		63,58	23.88	72,75
11	113,45	114.62		70,35	23.88	79,23
12	113,45	127.85		71,03	30.00	87,61
13	293,36	201.60		80,87	30.00	87,61
14	303,83	201.60		81,16	38.60	93,08
15	333,59	201.60		84,03	41.94	93,08
16	333,59	253.39		84,64	43.44	100,23
17	353,47	253.39		86,34	43.44	100,23
18	353,47	265.75		90,13	59.44	100,23
19				96,68	59.44	114,72
20				106,96	90.25	114,72
21				107,24	90.25	114,72
22				109,87	121.42	122,26
23				113,96	122.76	122,26
24				116,23	136.53	122,26
25				198,57	137.92	215,72
26				204,95	144.08	215,72
27				208,28	241.29	215,72
28				208,59	241.29	254,89
29				211,52	261.45	297,05
30				217,75	261.45	297,05
31				231,29	363.65	309,98
32				234,66	363.65	309,98
33				348,15	365.14	309,98
34				351,09	365.14	341,09
35				351,55	940.56	341,09
36				378,68	943.34	341,09

Tableau V.1: Les fréquences des phonons au point Γ de différentes structures (la suite).

<i>Numéro de mode</i>	Al₂Cu	Cu₂Mg	Ag₂O	AlB₂
1	0	-136.77	0	-50.03
2	0	-136.77	0	412.88
3	0	-136.77	0	412.88
4	10.85	-136.30	35,73	469.95
5	62.74	-136.30	35,73	523.11
6	79.18	-136.30	35,73	523.11
7	101.95	-88.46	68,58	1015.11
8	118.75	-88.46	68,58	1026.96
9	118.75	-88.46	68,58	1026.96
10	119.08	-35.50	90,18	
11	119.08	-35.50	90,18	
12	139.55	-35.50	145,25	
13	201.34	66.02	348,57	
14	240.63	66.02	348,57	
15	243.47	145.25	348,57	
16	243.47	145.25	372,82	
17	256.50	145.25	372,82	
18	256.50	220.71	372,82	

Les figures (V.2), (V.4) et (V.6) représentent les courbes de dispersion des phonons le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin de La₂B dans les phases Ag₂O, AlB₂ et FeS₂ respectivement. Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des phonons, correspondante à chaque phase, sont également présentées dans les figures (V.3), (V.5) et (V.7).

Les principales caractéristiques des spectres de dispersion des phonons obtenus pour La₂B dans les trois phases sont les suivantes :

Les spectres de phonons de composé La₂B dans les structures Ag₂O et AlB₂ possèdent des fréquences imaginaires (fréquence imaginaire est représentée par la présence de fréquence négative

sur les **figures (V.2) et (V.4)**, ce qui implique que La_2B dans deux phases Ag_2O et AlB_2 est dynamiquement instable.

D'après la **figure (V.6)**, le spectre de dispersion des phonons de La_2B dans la structure FeS_2 , ne manifeste aucune fréquence négative. L'absence de fréquences imaginaires confirme donc leur stabilité dynamique, en plus de leur stabilité mécanique de notre matériau dans cette structure cubique FeS_2 de groupe d'espace ($\text{Pa}\bar{3} (T_6^h N^\circ 205)$).

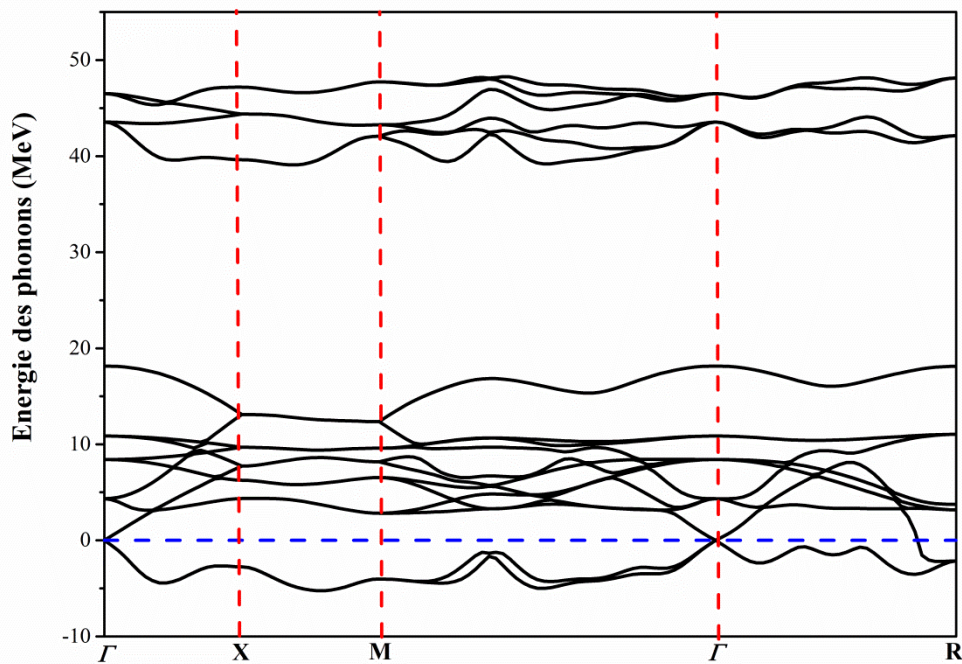


Figure V.2: Le spectre de phonons du composé La_2B dans la structure Ag_2O .

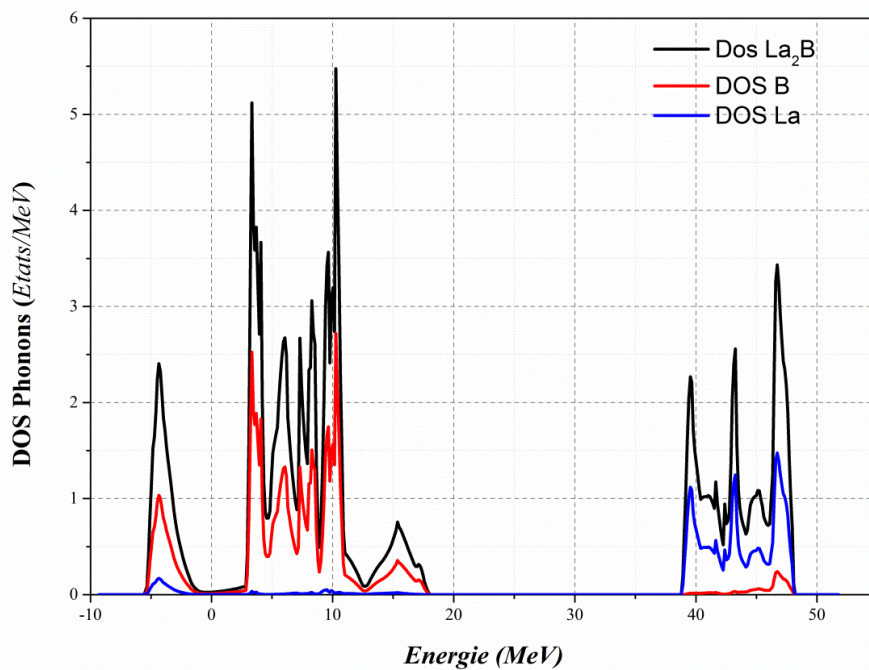


Figure V.3 : La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La_2B dans la structure Ag_2O .

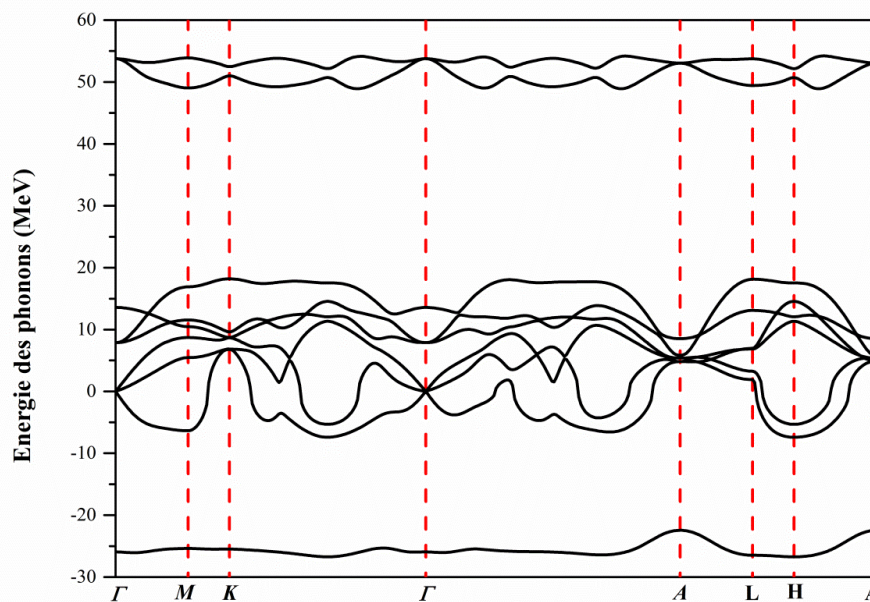


Figure V.4: Le spectre de phonons du composé La_2B dans la structure AlB_2 .

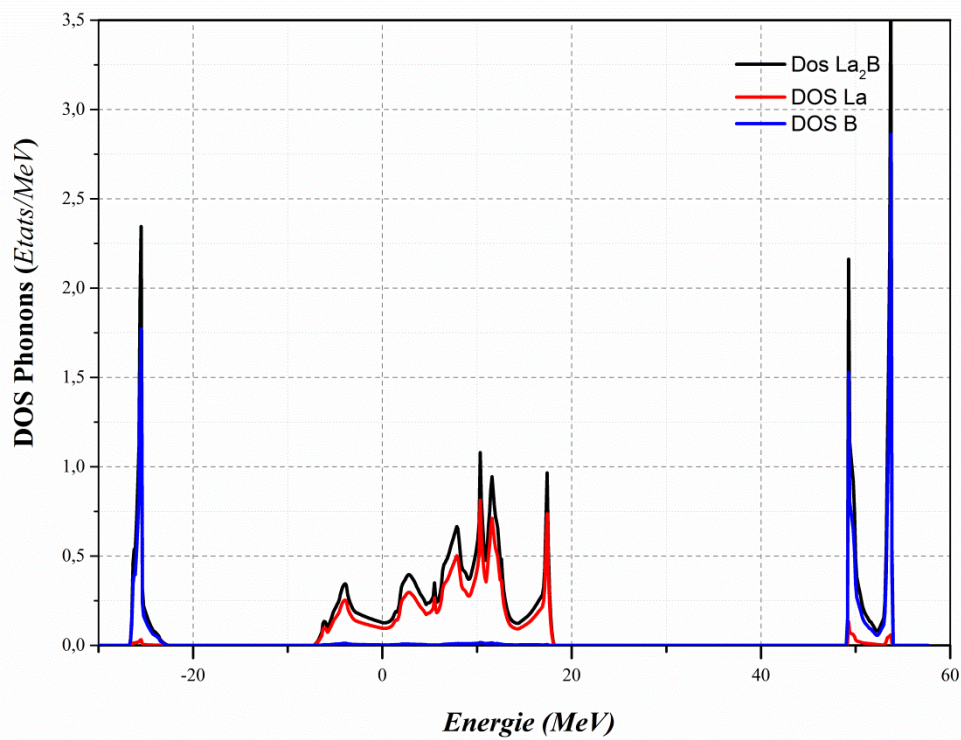


Figure V.5: La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La_2B dans la structure AlB_2 .

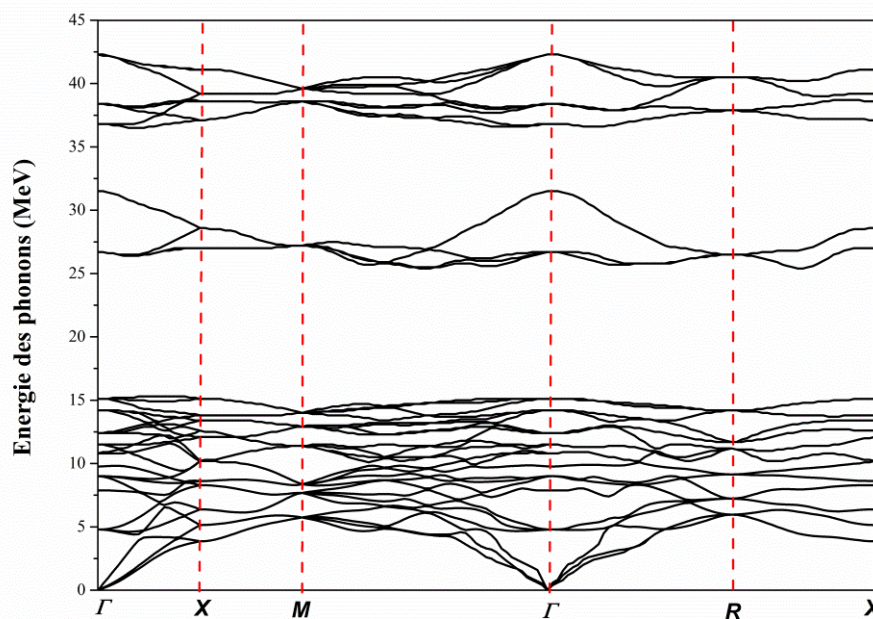


Figure V.6 : Le spectre de phonons du composé La_2B dans la structure FeS_2 .

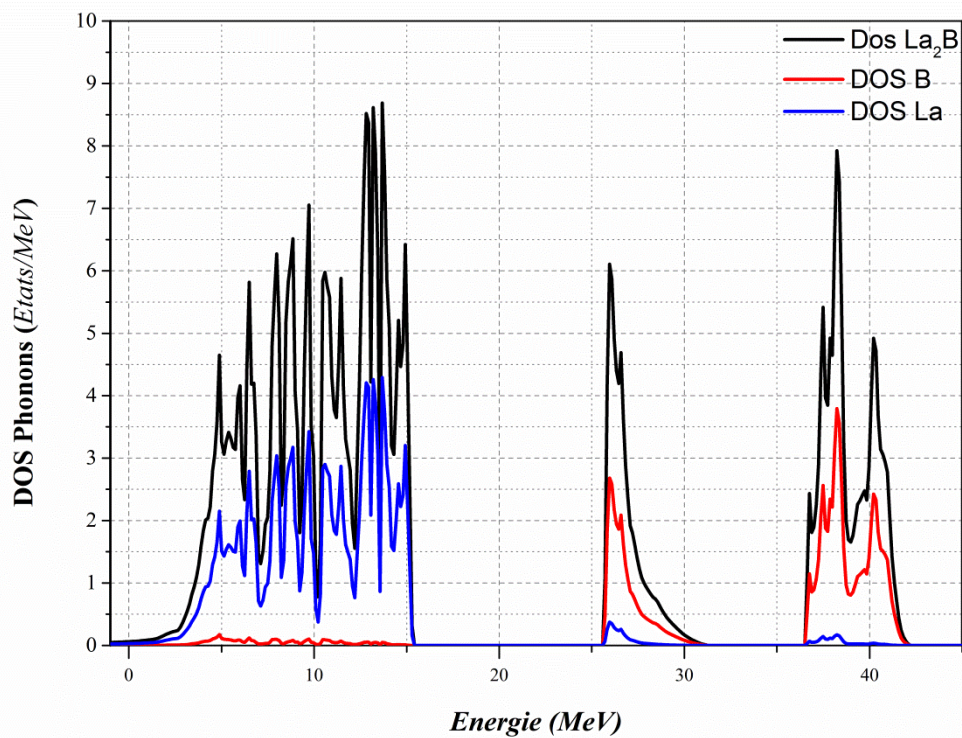


Figure V.7: La densité d'états totale (DOS) et partielle des phonons du composé La_2B dans la structure FeS_2 .

L'analyse des densités d'états totales (TDOS) et partielles des phonons (PDOS) (voir la **figure V.7**), de La_2B dans la structure FeS_2 indique 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 dominé par le mouvement des atomes de bore, avec une faible contribution de l'atome de lanthane. 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 la différence entre les modes optiques longitudinales et les modes optiques transversales de l'atome de B.

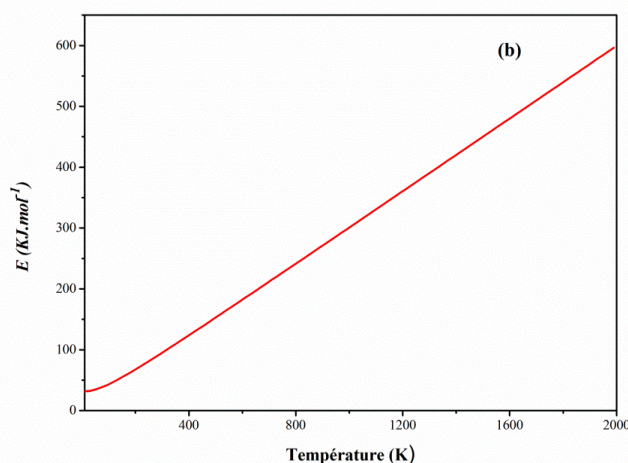
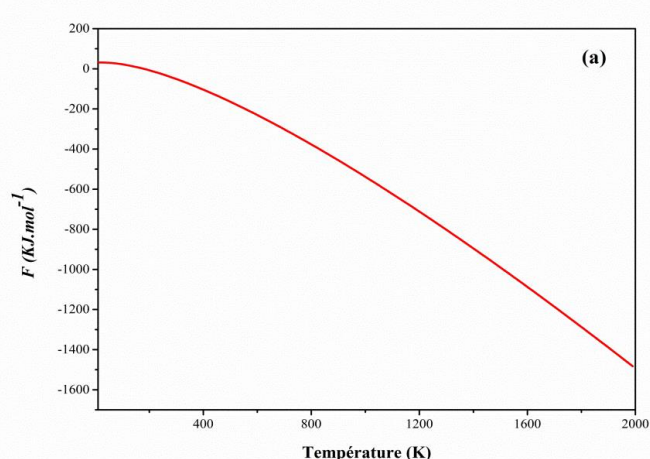
V.5. Propriétés Thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques du composé La_2B dans la structure stable FeS_2 sont évaluées à partir des fréquences vibrationnelles des phonons avec leurs densités d'états correspondantes dans le cadre de l'approximation harmonique [11], en fonction de la température dans l'intervalle de 0 à 2000K. Dans la **figure (V.8)**, nous présentons la variation de l'énergie libre d'Helmholtz $F(a)$, l'énergie interne $E(b)$, l'entropie $S(c)$ et la capacité calorifique à volume constant $C_v(d)$, en fonction de la température.

D'après la **figure (V.8 (a et b))**, nous remarquons que l'énergie interne augmente linéairement avec l'augmentation de la température alors que l'énergie libre diminue. On constate que à $t = 0\text{K}$, l'énergie interne et l'énergie libre prennent la valeur: $F_0 = E_0 = 31.71\text{KJ/mol}$.

D'après la **figure (V.8-c)**, on voit que l'entropie s'approche d'une valeur très petite quand la température tend vers zéro, et elle augmente avec l'augmentation de la température (c'est la loi d'accroissement de l'entropie qui correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système (second principe de la thermodynamique)).

A partir de la figure **(V.8-d)**, nous constatons que la chaleur spécifique C_v augmente rapidement avec la température, pour des températures inférieures à 200K, au-delà de cette valeur elle augmente lentement avec la température et converge vers la limite de Dulong-Petit[12], 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 où $R = 8,314\text{J/K.mol}$ est la constante des gaz parfait.



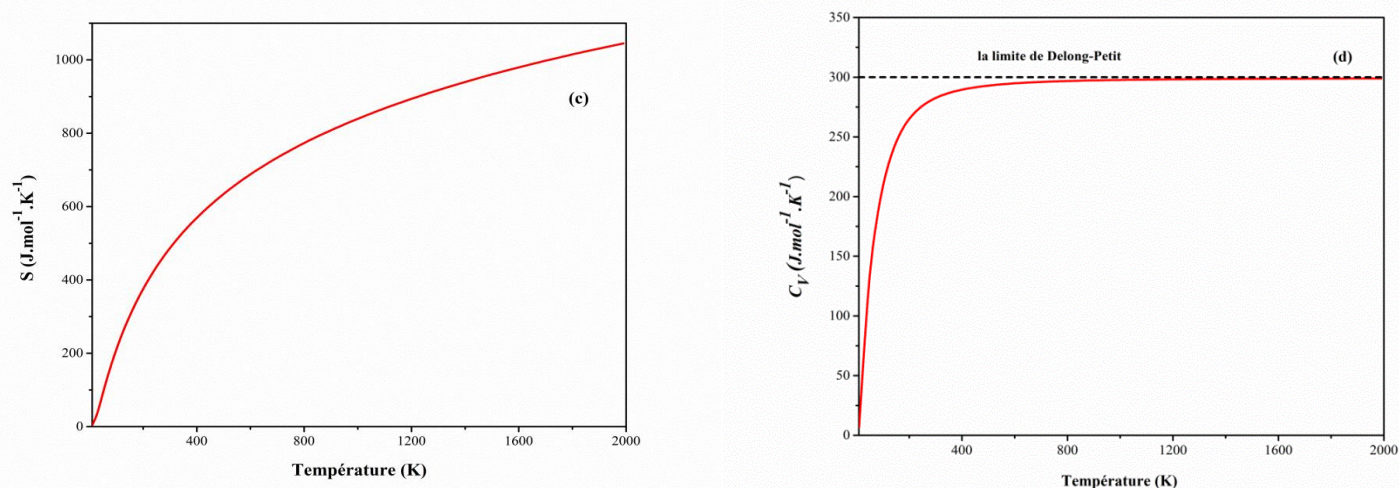


Figure V.8: Variation de l'énergie libre (a), l'énergie interne (b), l'entropie (c) et la capacité thermique (d) de La_2B dans la structure FeS_2 en fonction de la température.

V.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons entamé une étude théorique basée sur des calculs ab-initio, pour trouver la structure la plus stable mécaniquement et dynamiquement du composé La_2B parmi dix structures de type RX_2 . Nos principaux résultats peuvent être résumés comme suit:

- Les propriétés structurales de l'état fondamental pour les dix différentes structures ont été déterminées.
- Les calculs des constantes élastiques ont révélé que les structures **Ag_2O** , **Cu_2Mg** , **FeS_2** , et **AlB_2** sont les plus stables mécaniquement parmi les structures considérées.
- La présence de modes imaginaires (fréquences négatives) au point Γ de La_2B dans la structure **Cu_2Mg** est indicative de l'instabilité dynamique de notre matériau dans cette structure.
- Les courbes de dispersion phonons et des densités d'états des phonons montrent que le composé dans les structures **Ag_2O** et **AlB_2** sont instables dynamiquement en raison de la présence de modes imaginaires (fréquences négatives) dans toutes les directions de la zone de Brillouin.
- L'absence des modes imaginaires dans les courbes de dispersion phonons et des densités d'états des phonons de La_2B dans la structure **FeS_2** , indique que structure est plus stable dynamiquement.
- L'étude montre que le composé La_2B est stable mécaniquement et dynamiquement uniquement dans la structure **FeS_2** .

Références

- [1] Parr. R. G. and Yang. W., "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York, **1989**, 1-352.
- [2] Gonze. X. and Lee. C. "Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory", *Physical review B* **1997**, 55, 10355
- [3] Gonze, X., Amadon, B., Anglade, P. M., Beuken, J. M., Bottin, F., Boulanger, P., ... & Zwanziger, J. W. " ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties ", *Computer Physics Communications* **2009**, 180(12), 2582-2615.
- [4] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. "Generalized gradient approximation made simple", *Physical Review Letters*, **1996**, 77(18), 3865.
- [5] Wyckoff, R. W. G. "*The structure of crystals*", Chemical Catalog Company, Incorporated, **1935**.
- [6] Fischer, T. H., & Almlöf, J. " General methods for geometry and wave function optimization " , *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96(24), 9768-9774.
- [7] Born, M. "On the stability of crystal lattices. I." *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, **1940**, 36(2), 160-172.
- [8] Born, M., and K. Huang. "Dynamical Theory of Crystal Lattices", édité par Clarendon, **1956**.
- [9] Mouhat, F., & Coudert, F. X. "Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems", *Physical review B* **2014**, 90(22), 224104.
- [10] Baroni, S., De Gironcoli, S., Dal Corso, A., & Giannozzi, P. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory " , *Reviews of modern Physics* **2001**, 73(2), 515.
- [11] Fu, L. "*Thermodynamics of Interacting Phonons*" , Columbia University, **2021**
- [12] Petit, A. T., & Dulong, P. L. "Study on the measurement of specific heat of solids", *Ann. Chim. Phys*, **1819**, 10, 395.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Dans ce travail de recherche, nous avons présenté une étude théorique basée sur des calculs du premier-principes, implémentée dans le code de calcul ABINIT. Nous avons utilisé les méthodes du Pseudopotentiel - Ondes Planes (PP-PW), basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie des perturbations pour la fonctionnelle de la densité (DFPT)

Dans la première partie notre travail, nous avons effectué les calculs de propriétés structurales, électroniques, élastiques, dynamiques des composés binaires LaB_6 et LaB_4 .

En utilisant les trois approximations (GGA, LDA et LDA+U), on a pu déterminer les propriétés structurales de ces composés ainsi que les constantes élastiques.

Les paramètres du réseau obtenus pour les deux composés sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques.

Le calcul des modules élastiques tels que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , et la dureté de Vickers H_v de ces matériaux montre clairement que la présence de l'atome de bore contribue de manière significative dans l'amélioration des propriétés mécaniques de lanthane pur: la dureté et la rigidité, par contre il diminue leur ductilité.

La représentation des surfaces du module de Young et celle de la compressibilité linéaire à 3D des composés étudiés montrent une déviation de la forme sphérique reflétant le degré de l'anisotropie élastique sauf que pour l'anisotropie en compressibilité linéaire pour LaB_6 est sphérique, dû à la structure cubique ce qui possède une compressibilité linéaire isotrope.

Les températures de Debye de LaB_6 et LaB_4 calculées sont beaucoup plus élevées par rapport à la température de Debye de lanthane pur.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, actuellement il n'existe aucun travail théorique ou expérimental dans la littérature scientifique déterminant les propriétés élastiques de composé LaB_4 pour une telle comparaison.

L'analyse des structures de bande et les densités d'états électroniques de LaB_6 et LaB_4 montre le caractère métallique de ces matériaux ainsi que la présence de la liaison covalente entre les atomes de bore et la contribution des liaisons covalentes et ioniques entre les atomes Lanthane et Bore.

Les courbes de dispersion des phonons montrent aussi que les composés étudiés sont dynamiquement stables. Les densités calculées des phonons révèlent que les modes acoustiques sont principalement dus à la vibration de l'atome de La et que les modes optiques sont dus à la vibration de l'atome B.

Le calcul du DOS du phonon est utilisé pour évaluer les propriétés thermodynamiques de ces composés. Afin d'explorer le comportement thermodynamique des composés LaB_6 et LaB_4 , nous avons étudié la variation de l'énergie interne, l'énergie libre de vibration, la capacité thermique à volume constante, l'entropie, en fonction de la température. En effet à basse température, la capacité thermique croît linéairement en fonction des valeurs croissantes de la température, tandis qu'à haute température elle converge vers la limite de Dulong-Petit. L'énergie interne augmente linéairement avec l'augmentation de la température alors que l'énergie libre diminue. De plus, l'entropie croît en fonction des valeurs croissantes de la température, et devient positive. Ces résultats confirment de plus en plus la stabilité thermodynamique de ces composés.

La stabilité du La_2B dans 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 , fait l'objet d'une étude dans la deuxième partie.

Pour vérifier la stabilité mécanique, dynamique du La_2B dans les différentes structures, nous avons calculés les constantes élastiques et les fréquences des phonons.

A travers les résultats obtenus, nous pouvons conclure que la structure cubique FeS_2 est la structure la plus stable parmi toutes les structures envisagées.

Les propriétés thermodynamiques du La_2B dans la structure FeS_2 sont prédites par le DOS du phonon, dans la gamme de température de 0 à 2000 K.

En termes des perspectives, il serait intéressant d'étudier :

- L'effet de pression sur les propriétés mécaniques et dynamiques de tetraborure de lanthane.
- L'effet de dopage de nos matériaux (LaB_6 et LaB_4) par d'autres matériaux de transitions, pour améliorer ces propriétés.
- Etudier la stabilité de composé La_2B dans d'autres structures de type RX_2 .

Nous espérons que ce travail constituera un support de base et une modeste contribution à la recherche scientifique.

Résumé

Dans la première partie de ce travail, les propriétés structurales, élastiques, électroniques, dynamiques des composés binaires LaB_6 et LaB_4 ont été étudiées via la méthode des pseudopotentiels et ondes planes (PP-PW) basée sur la DFT et la DFPT, en utilisant les trois approximations (GGA, LDA et LDA+U) implémentée dans le code ABINIT. Les paramètres du réseau obtenus pour les deux composés sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques. Le calcul des constantes élastiques, les modules d'élasticité (B, G et E) et le coefficient de poisson (ν) montrant que les deux composés sont mécaniquement stables, anisotropes et fragiles. L'analyse des bandes d'énergie et les densités d'états des composés binaires LaB_6 et LaB_4 montre le caractère métallique de ces matériaux ainsi l'existence d'une liaison à double caractère covalente-ionique entre les atomes Lanthane et Bore. Les courbes de dispersion des phonons illustrent la stabilité dynamique de ces composés. Les densités calculées des phonons révèlent que les modes acoustiques sont principalement dus à la vibration de l'atome de lanthane et que les modes optiques sont dus à la vibration de l'atome de bore. Les propriétés thermodynamiques ont été déterminées à partir des densités d'états des phonons calculées.

L'étude par la méthode ab-initio de la stabilité du La_2B dans 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) fait l'objet de la deuxième partie. Afin de vérifier la stabilité mécanique, dynamique du La_2B dans ces différentes structures, un calcul des constantes élastiques et les dispersions des phonons est effectué. L'analyse des résultats obtenus, prouve la stabilité de La_2B dans la structure cubique FeS_2 .

Mots Clés: Borure de lanthane, DFT, DFPT, ABINIT, Élastiques, Phonons, Propriétés et Thermodynamiques.

Abstract

In the first part of this work, the structural, elastic, electronic and dynamic properties of the binary compounds LaB_6 and LaB_4 were studied employing the pseudopotentials and plane waves (PP-PW) method based on DFT and DFPT, performed with the three approximations (GGA, LDA and LDA+U), implemented in the ABINIT code. The obtained lattice constants for the two compounds are in good agreement with the experimental and theoretical data. The calculation of the elastic constants, the moduli of elasticity (B, G and E) and the Poisson's ratio (ν) showing that the two compounds are mechanically stable, anisotropic and brittle. The analysis of the energy bands and the state densities of the binary compounds LaB_6 and LaB_4 show the metallic character of these materials and the existence of a double covalent-ionic bond between the Lanthanum and Boron atoms. The dispersion curves of the phonons illustrate the dynamic stability of these compounds. The calculated densities of the phonons reveal that the acoustic modes are mainly due to the vibration of the lanthanum atom and that the optical modes are due to the vibration of the born atom. The thermodynamic properties were determined from the calculation of the density of phonon states.

The study of the stability of the La_2B by the ab-initio method in several RX_2 structures (Fe_2B , Cr_2B , Be_2B , Ag_2Te , Zn_2Mg , Al_2Cu , Cu_2Mg , Ag_2O , AlB_2 and FeS_2) is the subject of the second part. In order to check the mechanical and dynamic stability of the La_2B in these different structures, a calculation of the elastic constants and the dispersions of the phonons are carried out. Analysis of the results obtained proves the stability of La_2B in the cubic structure FeS_2 .

Keywords: Lanthanum boride, DFT, DFPT, ABINIT, Elastic, Phonons and Thermodynamics Proprieties.

ملخص

في الجزء الأول من هذا العمل، تمت دراسة الخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والديناميكية للمركبات الثنائية LaB_6 و LaB_4 . باستخدام التقريبات أشباه الكمون والموجات المستوية (PP-PW) في إطار نظرية الكثافة الوظيفية DFT و DFPT، أجريت بالتقديرات الثلاثة GGA، LDA، LDA+U، وهذا في برنامج ABINIT. تتوافق الثوابت الشبكية التي تم حسابها للمركبين بشكل جيد مع البيانات التجريبية والنظرية. يوضح حساب الثوابت المرنة ومعاملات المرونة (E، G، B) نسبة بواسون (ν) أن المركبين مستقران ميكانيكياً ومتباين الخواص وهشة يُظهر تحليل نطاقات الطاقة وكثافة الحالة للمركبات الثنائية LaB_6 و LaB_4 الطابع المعدني لهذه المواد ووجود رابطة تساهمية أيونية مزدوجة بين ذرات اللانثانوم والبيرون. تبين منحنيات التشتت للفونونات الاستقرار الديناميكي لهذه المركبات. تكشف الكثافة المحسوبة للفونونات أن الأوضاع الصوتية ترجع أساساً إلى اهتزاز ذرة اللانثانوم وأن الأوضاع البصرية ناتجة عن اهتزاز ذرة البيرون. تم تحديد الخصائص الديناميكية الحرارية من حساب كثافة حالات الفونون. تم تحديد الخصائص الديناميكية الحرارية من كثافات الحالات للفونون المحسوبة.

في عدة هياكل (Fe_2B , Cr_2B , Be_2B , Ag_2Te , Zn_2Mg , Al_2Cu , Cu_2Mg , Ag_2O , AlB_2 et FeS_2) هي موضوع الجزء الثاني. من أجل التحقق من الاستقرار الميكانيكي والديناميكي La_2B في هذه الهياكل المختلفة، يتم إجراء حساب الثوابت المرنة وتشتت الفونونات. يثبت تحليل النتائج التي تم الحصول عليها استقرار La_2B في FeS_2 الهيكل المكعب.

الكلمات المفتاحية: بوريد اللانثانوم، DFT، DFPT، ABINIT، مرونة، فونونات و الخصائص الديناميكية الحرارية.