

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Amar Telidji - Laghouat



THÈSE

PRESENTÉE AU
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

Par Mourad ROUGAB

POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE
DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : génie mécanique

Étude théorique des solutions solides de quelques
métalloïdes, métaux de transition et terres rares

Présentée et soutenue le : 12/06/2022

Devant la commission d'examen formée de :

Mr Ahmed YOUSFI	Pr. à l'Université de Laghouat	Président
Mr Kamel BENYELLOUL	D.R. au CDER/URAER Ghardaïa	Examineur
Mr Youcef BOUHADDA	D.R. au CDER/URAER Ghardaïa	Examineur
Mr Sami ZIDELMAL	MCA à l'Université de Laghouat	Examineur
Mr Tahar DAHAME	MCA à l'Université de Laghouat	Examineur
Mr Ahmed GUEDDOUH	MCA à l'Université de Laghouat	Encadrant
Mr Djamel SAHEL	MCA à l'Université de Laghouat	Co-Encadrant

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"يأبى الله العصمة لكتابٍ غير كتابه، والمنصف من
اغترق قليل خطأ المرء في كثير صوابه"
ابن رجب الحنبلي

ملخص

تعلق هذه الأطروحة بدراسة نظرية باستعمال طرق المبادئ الأولى (ab-initio) والتي تم إجراؤها باستخدام مقاربات (Supercell) و (VCA) وكذا طريقة أشباه الكمونات (pseudopotential) ضمن نظرية الكثافة الدالية (DFT) باستخدام تقرب التدرج المعمم (GGA-PBE) و (GGA+U) الموجودين في برنامج CASTEP. الهدف من هذا العمل هو إلقاء الضوء على تأثير المعادن الانتقالية والعناصر الأرضية النادرة على الخصائص المختلفة لفئتين من المواد، وهما ثنائي بوريد التيتانيوم (TiB_2) و نتريد الألومنيوم (AlN) ذو بنية الملح الصخري. يختلف هذان العنصران عن بعضهما البعض من حيث الطبيعة ومجال التطبيق في الصناعة.

الأول هو عضو من فئة المواد الخزفية التي تسمى السيراميك شديد الحرارة (UHTC)، إنها مادة مثيرة للاهتمام للغاية لها مزيج ممتاز من الخصائص، بما في ذلك نقطة انصهار وصلابة عاليتين ومقاومة للتآكل. الثاني هو من أشباه النواقل ذات فجوة النطاق الواسعة والذي يمتلك خصائص واعدة للغاية مثل التوصيل الحراري العالي، مقاومة الإشعاع العالية، الاستقرار الكيميائي الكبير، المقاومة الكهربائية ودرجة حرارة الانصهار العاليتين، والاستقرار الحراري الجيد.

في سياق فهم تأثير المعادن الانتقالية والعناصر الأرضية النادرة على خصائص العنصرين السابقين الذكر، قمنا بحساب وتحليل الخصائص المختلفة، الهيكلية، الإلكترونية، البصرية، الميكانيكية، الديناميكية الحرارية والمرنة. تم التركيز في هاتين الدراستين بشكل خاص على نتريد الألومنيوم حيث أدى الاستبدال بالمعادن الانتقالية والعناصر الأرضية النادرة إلى تغيرات كبيرة خاصة في الخصائص الإلكترونية والبصرية.

الكلمات المفتاحية: نظرية الكثافة الدالية (DFT)، ثنائي بوريد التيتانيوم، نتريد الألومنيوم، أشباه النواقل، المحاليل الصلبة.

Résumé

Cette thèse porte sur une étude théorique ab-initio qui a été effectuée avec les approches de supercellule et VCA et la méthode de pseudo-potentiels au sein du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA-PBE et l'approximation GGA+U implémentées dans le code CASTEP.

L'objectif de ce travail est d'apporter un éclaircissement sur l'effet du dopage aux métaux de transition et terres rares sur les différentes propriétés de deux classes de matériaux à savoir le diborure de Titane TiB_2 et le nitrure d'Aluminium AlN dans la phase rocksalt. Ces deux matériaux diffèrent l'un de l'autre par leur nature et leur domaine d'application dans l'industrie.

Le premier est un membre de la classe des matériaux céramiques dites céramiques ultrahauts températures (Ultra-High Temperature Ceramics ou UHTC). C'est un matériau très intéressants qui possède une excellente combinaison de propriétés, notamment un point de fusion élevé, une dureté et une résistance à l'abrasion élevées. Le deuxième est un semi-conducteur à bande interdite ultra-large possédant des propriétés très prometteuses à savoir une conductivité thermique élevée, haute résistance aux radiations, une stabilité chimique élevée, résistivité électrique élevée, température de fusion élevée, et stabilité thermique élevée. Dans le cadre de comprendre cet effet de dopage, nous avons calculé et analysé divers propriétés à savoir les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécaniques, thermodynamiques et élastiques. Un accent particulier a été mis sur le nitrure d'Aluminium où le dopage a induit des changements significatifs notamment au niveau des propriétés électroniques et optiques.

Mots clés : CASTEP ; DFT ; diborure de Titane ; le nitrure d'Aluminium ; semi-conducteur ; dopage ; solutions solides.

Abstract

This thesis concerns an ab-initio theoretical study that was carried out using both the supercell and VCA approaches and the method of pseudo-potentials within the density functional theory (DFT) formalism using the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof GGA-PBE and the GGA+U approximation implemented in the CASTEP code.

The objective of this work is to shed light on the effect of doping with transition metals and rare earths on the different properties of two classes of materials, namely Titanium diboride TiB_2 and Aluminum nitride AlN in the rocksalt phase. These two materials differ from each other in their nature and field of application in industry.

The first is a member of the class of ceramic materials known as ultra-high temperature ceramics (UHTC). It is a very interesting material which has an excellent combination of properties including high melting point, high hardness and abrasion resistance.

The second is an ultra-wide bandgap semiconductor possessing very promising properties namely high thermal conductivity, high radiation resistance, high chemical stability, high electrical resistivity, high melting temperature, and high thermal stability.

In order to understand this doping effect, we calculated and analyzed various properties, namely structural, electronic, optical, mechanical, thermodynamic and elastic properties.

Particular emphasis was placed on Aluminum nitride where the substitution induced significant changes, particularly in electronic and optical properties.

Keywords : CASTEP; DFT; Titanium diboride; Aluminum nitride; semiconductor; doping; solid solutions.

Remerciements

Au terme de ce travail je tiens à remercier en premier lieu "*ALLAH*", le tout puissant, qui m'a donné la force pour mener à bien l'étude de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et reconnaissances à mon Encadrant Monsieur Ahmed GUEDDOUH, Maître de Conférences à l'université de Laghouat, pour sa patience et ses qualités scientifiques et humaines dont il a fait preuve. Je le remercie vivement pour son soutien et sa disponibilité et d'avoir contribué à me transmettre son savoir scientifique.

Je tiens à exprimer également mes vifs remerciements à mon Co-Encadrant Monsieur Djamel SAHEL, Maître de Conférences à l'université de Laghouat, pour sa participation à l'encadrement de ma thèse.

Je remercie Monsieur Ahmed YOUSFI professeur à l'université de Laghouat qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur Kamel BENYELLOUL Directeur de recherche au CDER/URAER Ghardia, Monsieur Youcef BOUHADDA Directeur de recherche au CDER/URAER Ghardia, Monsieur Sami ZIDELMAL Maître de conférences à l'Université de Laghouat et Monsieur Tahar DAHAME Maître de conférences à l'Université de Laghouat pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour les discussions constructives dont ils ont bien voulu me faire profiter.

Je remercie vivement Monsieur Said MAABED Maître Assistant à l'université de Laghouat pour ses conseils et l'aide précieuse qu'il m'a apportée sans aucune réserve.

Merci à Monsieur Abdelkader BENALI Maître de conférences à l'Université de Laghouat pour son relecture et ses corrections linguistiques.

Je voudrais aussi remercier Monsieur Benchaa BENABED professeur à l'université de Laghouat pour son aide et son encouragement.

Je suis aujourd'hui convaincu que l'entourage et le soutien humain jouent un rôle très important dans la réussite de n'importe quel travail. C'est pourquoi je voudrais exprimer ici ma reconnaissance et mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail par leurs aide, leurs précieux conseils et leurs encouragements.

*À mes parents,
À tous ceux qui me sont chers.*

Table des matières

Résumé	ii
Remerciements	v
Dédicaces	vi
Table des matières	ix
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xii
Liste des abréviation et des symboles	xiv
Introduction générale	1
Références de l'introduction	4
1 Métaux de transition, terres rares et métalloïdes	5
1.1 Le tableau périodique des éléments chimiques	5
1.1.1 Élément chimique	5
1.1.2 Classification périodique des éléments	6
1.2 Description de la classification périodique des éléments	6
1.2.1 Le numérotage des colonnes	6
1.2.2 La structure en bloc du tableau périodique	6
1.2.3 Groupes naturels d'éléments chimique	7
1.3 Les métaux de transition	10
1.3.1 Généralités	10
1.3.2 Structure électronique des métaux de transition	10
1.3.3 Structure cristalline des métaux de transition	11
1.3.4 Complexes des métaux de transition	11
1.4 Les terres rares (TR)	12
1.4.1 Introduction	12
1.4.2 Classification de terres rares	12
1.4.3 Minerais de terres rares	12
1.4.4 L'importance des terres rares	12
1.5 Les métalloïdes	13
1.5.1 L'importance des métalloïdes	13
1.6 Solutions solides	14
1.6.1 Solutions solides de substitution	14

1.6.2	Solutions solides d'insertion	15
1.7	L'ordre dans les solutions solides	15
Références du chapitre 1		17
2	Aspect théorique des méthodes de calcul	19
2.1	Introduction	19
2.2	Les méthodes <i>ab-initio</i>	20
2.2.1	Modélisation de la matière à l'échelle moléculaire	20
2.2.2	Équation de Schrödinger	20
2.2.3	Approximation de Born-Oppenheimer	22
2.2.4	L'Approximation Hartree-Fock	23
2.2.5	Au-delà de Hartree-Fock : effets de corrélation	28
2.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	28
2.3.1	La densité électronique	28
2.3.2	La densité de paire	29
2.3.3	Modèle de Thomas-Fermi-Dirac	30
2.3.4	Théorèmes de Hohenberg-Kohn	31
2.3.5	Formulation de Kohn-Sham	33
2.3.6	Énergie d'échange et de corrélation	36
2.3.7	L'interactions de type Hubbard : DFT+ <i>U</i>	41
2.4	Résolution des équations KS	42
2.4.1	La première zone de Brillouin	42
2.4.2	Potentiel periodique	44
2.4.3	Théorème de Bloch et ondes planes	45
2.4.4	Énergie de coupure E_{cut}	46
2.4.5	Intégration sur la zone de Brillouin et les points- <i>k</i>	47
2.4.6	Méthodes générales de calcul de la structure de bande	49
2.5	Méthodes d'obtention des solutions solides	52
2.5.1	L'approximation de cristal virtuel	52
2.5.2	La Supercellule	52
2.5.3	L'approximation du potentiel cohérent	52
2.6	Le code de calcul CASTEP	53
Références du chapitre 2		62
3	Calcul DFT des propriétés de $Ti_{1-x}Sc_xB_2$	63
3.1	Introduction	63
3.2	Méthodes de calcul	64
3.3	Propriétés structurales et stabilité	65
3.4	Structure électronique	67
3.5	Propriétés élastiques et mécaniques	69
3.5.1	Constantes élastiques	69
3.5.2	Stabilité mécanique	72
3.5.3	L'anisotropie élastiques	76
3.6	Propriétés thermodynamiques	78
3.6.1	Température de Debye	79
3.6.2	Température de fusion T_m	80
3.6.3	Coefficient de dilatation thermique α	81

3.6.4	conductivité thermique minimale K_{min}	81
3.7	Conclusion	81
Références du chapitre 3		85
4	Calcul DFT des propriétés de nitrure d'Aluminium dopé	86
4.1	Introduction	86
4.2	Méthodes de calcul	87
4.3	Stabilité et propriétés structurales	88
4.4	L'effet du dopage sur les propriétés de l' <i>AlN</i>	89
4.4.1	Propriétés électroniques	89
4.4.2	Propriétés optiques	95
4.4.3	Propriétés élastiques et mécaniques	98
4.4.4	Propriétés anisotropiques	101
4.4.5	Propriétés thermodynamiques	102
4.5	Conclusion	104
Références du chapitre 4		107
Conclusion générale		108

Table des figures

1.1	Groupes et blocs du tableau périodique	9
1.2	Schéma à deux dimensions d'une solution solide de substitution de B dans A	15
1.3	Schéma à deux dimensions d'une solution solide d'insertion de B dans A	15
1.4	Représentation schématique de l'ordre dans les solutions solides	16
2.1	Schéma de la procédure auto-cohérente pour résoudre les équations KS	36
2.2	Représentation schématique de l'approximation de densité locale	39
2.3	Illustration schématique de la première zone de Brillouin	43
2.4	Construction des zones de Brillouin en deux dimensions	43
2.5	Potentiel cristallin typique le long d'une rangée d'ions	44
2.6	Échantillonnage et Troncature de l'espace réciproque avec l'énergie de coupure	47
2.7	Grilles d'intégration pour un réseau carré 2D	49
2.8	Illustration de la différence entre la fonction d'onde all-electron et pseudo et leurs potentiels correspondants.	50
3.1	Cellule unitaire hexagonale de structure de type AlB_2	65
3.2	Paramètres de maille optimisés par la VCA et SC en fonction de x	66
3.3	Densités d'état totale et partielle de $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ (par la SC).	68
3.4	Densité d'état électronique au niveau de Fermi "N(EF)" en fonction de x , pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ (approche SC).	69
3.5	Tracés des constantes élastiques de $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ en fonction de x	72
3.6	La variation des modules B , G , E et de la dureté Vickers en fonction de x pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ par les approches VCA et SC.	74
3.8	La projection sur les plans XY et XZ des modules de Young E et de compression B des composés $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ (SC).	76
3.9	Propriétés thermiques en fonction de x pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ par les deux approches VCA et SC.	80
4.1	Maille conventionnelle de AlN et Supercellule de $Al_{0.75}M_{0.25}N$	88
4.2	Structure de bandes du composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Lu, Y, Cr, Ti$ et La).	92
4.3	Densités d'états électroniques totale et partielle de spin majoritaire et minoritaire pour les composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Lu, Y, Ti$ et La).	93
4.4	Densités d'états électroniques totale et partielle par la GGA+ U ($U = 3$ eV) pour le composé $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ et par la GGA pour les composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc$ et La).	94

4.5	Fonction diélectrique en fonction de la fréquence des composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr, Y$ et Lu)	96
4.6	L'indice de réfraction en fonction de la fréquence de l' AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr, Y$ et Lu)	97
4.7	(a) La variation de la réflectivité $R(\omega)$, (b) Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de la fréquence des composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr, Y$ et Lu).	98
4.8	Projections en 2D sur les plans XY et XZ de E et de B des composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$	102

Liste des tableaux

1.1	Configuration électronique dans le bloc d	10
1.2	Les trois séries de métaux de transition	11
1.3	Structure cristalline des métaux de transition	11
2.1	Les unités atomiques (u.a.)	22
2.2	Les énergies d'échange E_x (en u.a.) d'atomes neutres avec des densités Hartree-Fock non relativistes	41
3.1	Paramètres de maille, rapport c/a et énergie de formation de $Ti_{1-x}Sc_xB_2$	66
3.2	Nombre de constantes élastiques indépendantes des différents systèmes cristallins.	70
3.3	Constantes élastiques C_{ij} (GPa) de $Ti_{1-x}Sc_xB_2$	71
3.4	Modules élastiques (Hill) E , B et G (GPa), coefficient de Poisson, rapport de Pugh (B/G) et la dureté Vickers (GPa) pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$	73
3.5	Les facteurs d'anisotropie de cisaillement (A_1 et A_3), l'indice universel d'anisotropie élastique (A_U) et les pourcentages d'anisotropie de compressibilité (A_{comp}) et de cisaillement (A_{shear}) calculés pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$	77
3.6	La densité ρ ($g.cm^{-3}$), les vitesses d'onde v_l , v_t , v_m ($km.s^{-1}$) et les paramètres thermiques Θ_D (K), α (K^{-1}), T_m (K), K_{min} ($w/m.K$) du $Ti_{1-x}Sc_xB_2$	78
4.1	Paramètres de maille (a), volume de la maille (V), la densité (ρ) et l'énergie de formation (E_f) à l'équilibre de AlN et AlN dopés.	88
4.2	La densité d'état des spin up et down des orbitales de l'atome de Cr et le moment magnétique	91
4.3	Constantes élastiques C_{ij} (GPa), modules élastiques (Hill) B , G et E (GPa), coefficient de Poisson ν , rapport de Pugh (B/G) et la dureté Hv (GPa) pour AlN et AlN dopés.	99
4.4	L'indice universel d'anisotropie élastique (A_U), le facteur d'anisotropie pour le plan de cisaillement (100) (A_1) et le pourcentage d'anisotropie de cisaillement (A_{shear}) pour l' AlN et AlN dopés.	101
4.5	La vitesse moyenne d'onde acoustique v_m ($km.s^{-1}$), la température de Debye Θ_D (K), la température de fusion T_m ($\pm 300K$), la conductivité thermique minimale K_{min} (W/mK) et le coefficient de dilatation thermique α de l' AlN et AlN dopés.	103

Liste des abréviations et des symboles

α	thermal expansion coefficient (Coefficient de dilatation thermique)
Θ_D	Debye temperature
<i>AE</i>	All-Electrons (tous-électron)
<i>APW</i>	Augmented Plane Waves (ondes planes augmentées)
<i>B88</i>	becke'88
<i>BCC</i>	Body Centered Cubic
<i>BCNO</i>	Boron, Carbon, Nitrogen, Oxygen
<i>BFGS</i>	Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno
<i>BZ</i>	Brillouin Zone (la zone de Brillouin)
<i>CASTEP</i>	CAMbridge Serial Total Energy Package
<i>CFC</i> ou <i>FCC</i>	Cubique à Faces Centrées ou Face Centered Cubic
<i>CMC</i>	Composites à Matrice Céramique
<i>CPA</i>	Coherent Potential Approximation (L'approximation du potentiel cohérent)
<i>DFT</i>	Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité)
<i>DMS</i>	Diluted Magnetic Semiconductor (semi-conducteur magnétique dilué)
<i>DOS</i>	Density Of State (Densité d'état)
E_f	Énergie de formation
<i>GEA</i>	Gradient Expansion Approximation (l'approximation d'expansion de gradient)
<i>GGA</i>	Generalized Gradient Approximation (Approximation du Gradient Généralisé)
<i>HF</i>	Hartree-Fock
<i>HK</i>	Hohenberg et Kohn
<i>IBZ</i>	Irreducible Brillouin Zone (la zone de Brillouin irréductible)
K_{min}	minimum thermal conductivity (Conductivité thermique minimale)
<i>KKR</i>	Korringa-Kohn-Rostoker
<i>KS</i>	Kohn-Sham
<i>LDA</i>	Local Density Approximation (l'approximation de la densité locale)

<i>LSDA</i>	Local Spin Density Approximation
<i>MS</i>	Material Studio
<i>NC</i>	The Norm-Conserving pseudopotential
<i>OPW</i>	Orthogonalized Plane Waves (ondes planes orthogonalisées OPO)
<i>OTFG</i>	On-The-Fly Generated
<i>PAW</i>	Projector Augmented Wave
<i>PBE</i>	Perdew, Burke et Ernzerhof
<i>PP</i>	Pseudo-Potentiel
<i>PW91</i>	Perdew-Wang'91
r_c	rayon de cœur ou coupure
<i>RPA</i>	Random Phase Approximation (l'approximation de phase aléatoire)
<i>SC</i>	SuperCell (Supercellule)
<i>SCF</i>	Self-Consistent Field
<i>SD</i>	Slater Determinant (Determinant de Slater)
T_m	melting temperature (Température de fusion)
<i>TF</i>	Thomas-Fermi
<i>TFD</i>	Thomas-Fermi-Dirac
<i>TMB</i>	Transition Metal Boride (Borures de métaux de transition)
<i>TR</i>	Terres Rares
<i>TRLE</i>	Terres rares légères
<i>TRLO</i>	Terres rares lourdes
<i>UHF</i>	Unrestricted Hartree-Fock
<i>UKS</i>	Unrestricted Kohn-Sham
<i>US</i> ou <i>PPUS</i>	Ultra-Soft pseudopotential (Pseudopotentiel ultra-doux)
<i>VCA</i>	Virtual Crystal Approximation (L'approximation de cristal virtuel)
<i>VWN</i>	Vosko-Wilk-Nisair
xc	exchange-correlation (échange-corrélation)

Introduction générale

“Apprendre n’est pas savoir il y a les sachants et les savants : c’est la mémoire qui fait les uns, c’est la philosophie qui fait les autres”

Alexandre Dumas

Les matériaux purs ont souvent des propriétés technologiques peu intéressantes qui, généralement, ne satisfont pas aux exigences de l’industrie moderne et limitent le développement technologique.

Ces propriétés peuvent être modifiées de manière significative si l’on combine plusieurs éléments. Cette opération consiste en l’incorporation d’un élément simple ou de plusieurs éléments, métalliques ou non à un métal pour obtenir un alliage. C’est par cette incorporation qu’on peut améliorer certaines propriétés du métal initial (propriétés mécaniques, électroniques, optiques, etc.) ou obtenir, dans certains cas, des nouveaux matériaux qui offrent un niveau de performance élevé. Par exemple, les semi-conducteurs, comme le silicium, n’acquièrent des propriétés intéressantes pour l’électronique que par l’introduction contrôlée de petites quantités d’un élément dopant étranger, sans celui-ci, le Silicium se comporte comme un matériau isolant [1, 2], la supraconductivité découverte en 2001 par Akimitsu et al. [3] dans le composé binaire de diborure de magnésium (MgB_2) ou encore la découverte très importante des alliages ferromagnétiques $Fe - Ni$ (*cfc*) ayant des concentrations d’environ 35 à 36% en Ni qui se place en substitution du fer pour former l’alliage $Fe_{0.65}Ni_{0.35}$. Cet alliage, dit *alliage Invar* (*Invar alloys*), présente une dilatation thermique presque constante "*Invariant*" (un coefficient de dilatation thermique extrêmement faible ou nul) sur une large plage de températures autour de la température ambiante.

Les alliages Invar trouvent des applications dans la fabrication d’instruments de précision et d’appareils sismographiques, de montres (spiraux des montres), de pièces d’ingénierie aérospatiale et dans le domaine de stockage cryogéniques [4, 5].

L’étude microscopique et submicroscopique d’un alliage montre que, dans certains cas, on obtient un système homogène appelé : *solution solide*. Elle résulte d’une véritable dissolution d’un ou plusieurs métaux ou non-métaux dans un métal de base qui joue le rôle d’un solvant [2].

La recherche de nouvelles applications de matériaux connus ou le développement de nouveaux matériaux possédant des propriétés remarquables obtenus avec un faible coût d'investissement représente un défi majeur pour la communauté scientifique et pour tous les acteurs de l'industrie moderne. Dans ce contexte, la simulation numérique apparaît alors comme un outil incontournable permettant l'étude théorique de nombreux composés simples ou complexes.

L'étude modélisatrice au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est considérée, à l'heure actuelle, comme un outil puissant et efficace qui produit des résultats précis et permet de calculer et de prédire les propriétés de ces composés (propriétés structurales, électroniques, mécanique, etc.). Elle est largement utilisée en physique de la matière condensée, sciences des matériaux, chimie, biologie, etc.

Le dopage forme habituellement des solutions solides qui ont un grand nombre de propriétés exceptionnelles et un intérêt certain pour des applications industrielles. C'est donc dans une perspective d'étudier des solutions solides ternaires à base de diborure de Titane TiB_2 et de nitrure d'Aluminium AlN que s'inscrit ce travail de thèse.

Dans la littérature on trouve un nombre important d'études expérimentale et théorique sur les propriétés de diborure de Titane et de nitrure d'Aluminium. Néanmoins, très peu d'études ont été menées auparavant sur ces deux alliages dopés aux métaux de transition et terres rares, malgré leur grand intérêt dans les applications industrielles.

Dans ce contexte, ce manuscrit se donne pour objectif principal de mener une étude théorique au sein de la DFT pour mieux comprendre l'effet du dopage aux métaux de transition et terres rares sur les différentes propriétés de deux alliages binaires : le diborure de Titane dans la structure hexagonale de type AlB_2 et le nitrure d'Aluminium dans sa phase rocksalt.

Pour y parvenir, nous avons réalisé une série de calculs théoriques basées sur la DFT en adoptant la méthode de pseudopotentiel, les approches de supercellule et VCA ainsi que les approximations GGA et GGA+ U implémentées dans le code CASTEP.

Par ailleurs, il faut souligner que, jusqu'à présent, très peu de travaux expérimentales ou théoriques ont été réalisés voire inexistant dans la littérature sur les propriétés des solutions solides étudiées dans ce manuscrit. C'est pour cette raison que les comparaisons avec d'autres données n'a pas été faite dans la plupart des cas.

Le diborure de Titane TiB_2 est un membre de la classe de matériaux céramiques dites céramiques ultra-hautes températures (*ultra-high temperature ceramics* ou UHTC). C'est un matériau très intéressants qui possède une excellente combinaison de propriétés, notamment un point de fusion élevé, une excellente conductivité électrique et thermique, une bonne résistance aux chocs thermiques, un coefficient de dilatation thermique relativement faible, une inertie chimique et une stabilité considérables, une résistance élevée à la corrosion et aux certains sels fondus, un module d'élasticité, une dureté et une résistance à l'abrasion élevés. Ces propriétés font de TiB_2 un candidat approprié pour différentes applications industrielles et plus généralement là où des températures très élevées sont présentes telles que les centrales solaires, les échangeurs de chaleur, les engins spatiaux de rentrée hypersonique, les aubes de stator de turbine à gaz et les creusets. Il est également utilisé dans les pièces résistantes à la corrosion et à l'usure, les revêtements conducteurs, les outils de coupe, etc [6-8].

Le nitrure d'Aluminium AlN , quant à lui, est un semi-conducteur à bande interdite ultra-large (*large band gap* : 6.2 eV) [9-12], il est en termes de propriétés très prometteurs. En effet, il possède une conductivité thermique élevée, haute résistance aux radiations [13], une bonne transmittance aux ultraviolets, une stabilité chimique élevée [9, 14], une bonne résistance à la corrosion [15], résistivité électrique élevée, faible constante diélectrique [16], température de fusion élevée, faible coefficient de dilatation thermique et stabilité thermique élevée [17]. L' AlN est un composé très intéressants du fait de ses applications dans les dispositifs optoélectroniques (LED et LASER) [18, 19], acoustiques [20] et pour les revêtements durs protecteurs [21, 22].

Le travail que nous présentons dans ce manuscrit s'organise autour de quatre chapitres ; les deux premiers sont introductifs et présentent une étude bibliographique : le chapitre 1 sur les éléments chimiques, leurs familles, leurs classification dans le tableau périodique des éléments et expose, également, des notions de bases sur les solutions solides, le second chapitre, quant à lui, est consacré à la description des méthodes de calcul *ab-initio* et DFT, ainsi qu'aux fondements théoriques de ces méthodes. Dans ce chapitre, l'accent a été mis également sur les différentes approches utilisées pour la résolution des équations de Kohn-Sham et les approximations traitons l'énergie d'échange-corrélation, en particulier l'approximation GGA-PBE et GGA+ U ainsi que la méthode de pseudopotentiel avec lesquelles se sont effectués les calculs de ce travail au sein du code de calcul CASTEP.

Le chapitre 3 a pour objet la présentation et l'interprétation des résultats de calcul DFT des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, thermodynamiques et élastiques des composés $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

De manière analogue, le quatrième chapitre expose les résultats de calcul effectué sur le nitrure d'Aluminium AlN dopé aux Cr, Ti, Sc, Lu, Y et La avec une concentration de 0.25. Les résultats obtenus nous ont permis d'étudier l'influence du dopage sur les différentes propriétés de l' AlN .

Cette thèse s'achève par une conclusion générale qui reviendra sur l'ensemble de résultats obtenus.

Références de l'introduction

1. ↑ MERCIER, J., ZAMBELLI, G. & KURZ, W. *Introduction à la science des matériaux* (Presses polytechniques et universitaires romandes, 1999).
2. ↑^{a b} BONNARDET, J.-L. & PAPIN, G. *L'indispensable en état solide* (Bréal, 2003).
3. ↑ NAGAMATSU, J. *et al. nature* **410**, 63-64 (2001).
4. ↑ WASSERMAN, E. *Handbook of Ferromagnetic Materials* **5**, 237-322 (1990).
5. ↑ SAHOO, A. & MEDICHERLA, V. *Materials Today : Proceedings* **43**, 2242-2244 (2021).
6. ↑ VAJDI, M. *et al. Ceramics International* **45**, 8333-8344 (2019).
7. ↑ FATTAHI, M. *et al. Ceramics International* **46**, 14787-14795 (2020).
8. ↑ MOGHANLOU, F. S. *et al. Ceramics International* **46**, 11622-11630 (2020).
9. ↑^{a b} WANG, K. *et al. Journal of Electronic Materials* **48**, 5135-5142 (2019).
10. ↑ XU, R. L. *et al. Journal of Applied Physics* **126**, 185105 (2019).
11. ↑ CHENG, Z. *et al. Physical Review Materials* **4**, 044602 (2020).
12. ↑ WANG, Z. *et al. Materials Research Express* **4**, 016303 (2017).
13. ↑ ZHANG, Z. *et al. Materials* **13**, 3212 (2020).
14. ↑ YIN, L.-J. *et al. Journal of the American Ceramic Society* **102**, 310-319 (2019).
15. ↑ SUN, S. *et al. Surface and Interface Analysis* **52**, 167-173 (2020).
16. ↑ KALEMTAS, A. *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **23**, 1304-1313 (2013).
17. ↑ GUIBBIERS, G. & BUCHAILLOT, L. *Journal of Physics D : Applied Physics* **41**, 172001 (2008).
18. ↑ JAIN, S. *et al. Journal of Applied Physics* **87**, 965-1006 (2000).
19. ↑ ZORODDU, A. *et al. Physical Review B* **64**, 045208 (2001).
20. ↑ TURNER, R. *et al. Applied acoustics* **41**, 299-324 (1994).
21. ↑ MAYRHOFER, P. H. *et al. Applied Physics Letters* **83**, 2049-2051 (2003).
22. ↑ HOLEC, D. & MAYRHOFER, P. H. *Scripta materialia* **67**, 760-762 (2012).

Chapitre 1

Métaux de transition, terres rares et métalloïdes

*“On fait la science avec des faits,
comme on fait une maison avec des
pierres ; mais une accumulation de faits
n’est pas plus une science qu’un tas de
pierres n’est une maison”*

Henri Poincaré

1.1 Le tableau périodique des éléments chimiques

1.1.1 Élément chimique

Un élément chimique peut se présenter sous différentes formes (atome, ion...). On peut le trouver dans des molécules, des composés ionique ou dans des solides [1]. Pour les chimistes, l'ensemble des atomes de même numéro atomique " Z " constitue un élément chimique [2].

Dans la nature, un élément chimique est souvent formé à partir d'un mélange d'atomes de même charges électriques et de masse atomiques " A " différentes. Ces atomes ayant le même numéro atomique et une masse atomique différente sont appelés des *isotopes*, ce terme a utilisé pour la première fois par le physicien anglais F. Soddy. Les isotopes d'un élément chimique sont tous les nucléides associés à cet élément. Ce sont donc des nucléides caractérisés par le même nombre atomique " Z ". Les isotopes possèdent, donc, le même nombre de protons et d'électrons mais un nombre de neutrons différent. Étant donné qu'un élément chimique naturel est un mélange d'isotopes, sa masse atomique est la masse atomique apparente du mélange et ce n'est donc pas un nombre entier [2, 3].

Les éléments chimiques sont représentés par des symboles constitués d'une lettre majuscule suivie ou non d'une minuscule ; en règle générale cette ou ces lettres représentent les premières lettres du nom de l'élément [3].

1.1.2 Classification périodique des éléments

a) Classification de Mendeleïev

En 1869, le chimiste russe Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907) montre que si l'on classe les éléments par ordre de masse atomique croissante, leurs propriétés chimiques se retrouvent périodiquement. Il regroupe donc la série des éléments en tranches horizontales (les périodes) et place celles-ci les unes sous les autres, de telle façon que dans chaque colonne (les groupes) se trouvent les éléments aux propriétés chimiques analogues, il constate pourtant de nombreuses anomalies qu'il corrige en laissant des cases vides.

Les lacunes disparaissent ainsi peu à peu avec la découverte de nouveaux éléments [4].

b) Classification moderne

Les hypothèses concernant la structure des atomes amènent à l'idée que les propriétés chimiques des éléments sont dues, non pas à leur masse mais au nombre de leurs électrons. C'est pourquoi, le physicien anglais H.G.J Moseley (1887-1915) confirme l'ordre et les lacunes du tableau périodique de Mendeleïev. Il montre qu'en ordonnant les éléments par ordre croissant du nombre de leurs protons, les inversions que Mendeleïev a dû faire se justifient tout naturellement [4].

1.2 Description de la classification périodique des éléments

Il existe plusieurs façons de présenter la classification périodique, où nous distinguons essentiellement :

- Des lignes horizontales appelées *périodes* dans lesquelles les éléments sont disposés de gauche à droite selon l'ordre de leur numéro atomique Z .
- Des colonnes verticales qui correspondent à des "familles" ou des *groupes* chimiques. En effet, les éléments définis par une colonne ont la configuration électronique identique de leur couche externe [5].

1.2.1 Le numérotage des colonnes

Dans sa forme actuelle, dite longue, le tableau périodique comprend 18 colonnes qui englobent des éléments doués de propriétés similaires (congénères). Divers systèmes sont couramment utilisés pour désigner les groupes verticaux du tableau périodique. L'un d'eux consiste à les identifier par chiffre romain allant de I à VIII suivi d'une lettre majuscule A ou B, selon qu'il s'agisse d'éléments des groupes principaux (A) ou d'éléments transitionnels (B) [6].

1.2.2 La structure en bloc du tableau périodique

Le bloc est le regroupement des éléments dont une même sous-couche est en cours de remplissage ou complète. La seule exception dans ce découpage en bloc est l'Hélium que l'on place au-dessus de la colonne des gaz nobles [7].

Pour des raisons liées à la structure atomique, les blocs sont nommés s , p , d et f [8].

- Bloc s : constitué des éléments de configuration électronique externe de type ns ,
- Bloc p : comprend les éléments de configuration électronique externe de type np ,

- Bloc d : bloc de transition. Regroupe les éléments de transition,
- Bloc f : $4f$: série des lanthanides,
 $5f$: série des actinides [9].

Les membres du bloc d , à l'exception des éléments du groupe 12 (le groupe du zinc), sont appelés *métaux de transition*. Ce nom indique que ces métaux ont un caractère intermédiaire entre les métaux extrêmement réactifs du bloc s et les métaux moins réactifs du bloc p . Les membres du bloc f sont les *métaux de transition interne*. La rangée supérieure de ce bloc, qui commence par le *lanthane*, constitue les *lanthanoïdes* (appelés plus couramment et traditionnellement "*lanthanides*"), et la rangée inférieure, qui commence par *l'actinium*, constitue les *actinoïdes* (plus communément appelés "*actinides*") [8].

Certains groupes d'éléments du tableau périodique portent des noms collectifs : [9]

- Groupe 1 : les métaux alcalins,
- Groupe 2 : les métaux alcalino-terreux,
- Groupes 3-12 : les métaux de transition,
- Groupes 13-16 : famille BCNO (Boron, Carbon, Nitrogen, Oxygen) (par fois les groupes 15 et 16 sont appelés respectivement pnictogènes et chalcogènes),
- Groupe 17 : les halogènes,
- Groupe 18 : les gaz nobles [8-10].

1.2.3 Groupes naturels d'éléments chimique

a) Les métaux alcalins

Ce sont les éléments ayant une configuration électronique externe en ns^1 (Li, Na, K ...). L'électron ns^1 est faiblement lié au noyau : son départ est facile, ainsi les alcalins ont une énergie d'ionisation faible [10].

Tous les métaux de ce groupe sont des métaux blancs argentés mous à bas points de fusion. Ces métaux, ainsi que l'hydrogène, sont extrêmement réactifs. On ne les trouve jamais sous leurs formes pures dans la nature, ils sont faciles à identifier car ils dégagent chacun une couleur différente lorsqu'ils brûlent [11].

b) Les métaux alcalino-terreux

Ce sont les éléments ayant une configuration électronique externe en ns^2 (Be, Mg, Ca ...). Les alcalino-terreux sont des métaux réducteurs qui perdent facilement deux électrons pour donner des composés ioniques ($MgCl_2$, $CaCO_3$...). Dans ce groupe le magnésium se comporte un peu différemment, il peut utiliser des orbitales d pour former des liaisons [10].

Les métaux de cette famille sont tous mous et de couleur blanc argenté. Ils ont des points de fusion élevés et des densités élevées. Ils sont utilisés dans les feux d'artifice en raison de leurs couleurs vives lorsqu'ils brûlent [11].

c) Les métaux de transition

Ils sont caractérisés par une sous-couche *d* incomplète. Ils cherchent à acquérir des électrons supplémentaires afin d'atteindre la configuration électronique des gaz rare qui se situe à la fin de la période considérée [10].

d) La famille BCNO

La famille BCNO est parfois divisée en deux, voire en quatre familles distinctes. Les membres de cette famille sont des métaux, des non-métaux, des métalloïdes et certains sont des gaz à température ambiante (azote et oxygène), mais la plupart sont des solides. Il n'y a pas de règles strictes qui conviennent à tous les éléments de cette famille.

Il existe une grande variété d'utilisations pour la famille BCNO, beaucoup sont essentielles à la vie (carbone, oxygène, azote et phosphore), Les métaux sont utilisés dans l'industrie électronique, et les non-métaux sont utilisés comme isolants sur les fils car ils ne conduisent pas l'électricité [11].

e) Les halogènes

Ils ont tendance à acquérir un électron supplémentaires pour obtenir une configuration électronique du type gaz rare. Ce sont des oxydants (gain d'électrons) (F, Cl, Br, I, At). Ils forment soit des composés covalents (HF, PCl₅), soit des composés ioniques avec de nombreux métaux (KBr, CrCl₃).

On les trouve également à l'état de molécules : Cl₂, Br₂...

f) Les gaz rares (nobles)

Ils sont chimiquement inertes : leurs couches et sous-couches sont complètes. Ils existent sous forme de gaz atomique (He, Ne, Ar) [10].

Tous les membres de la famille des gaz rares sont des gaz sans couleur, sans goût et sans odeur, ils sont extrêmement non réactifs [11].

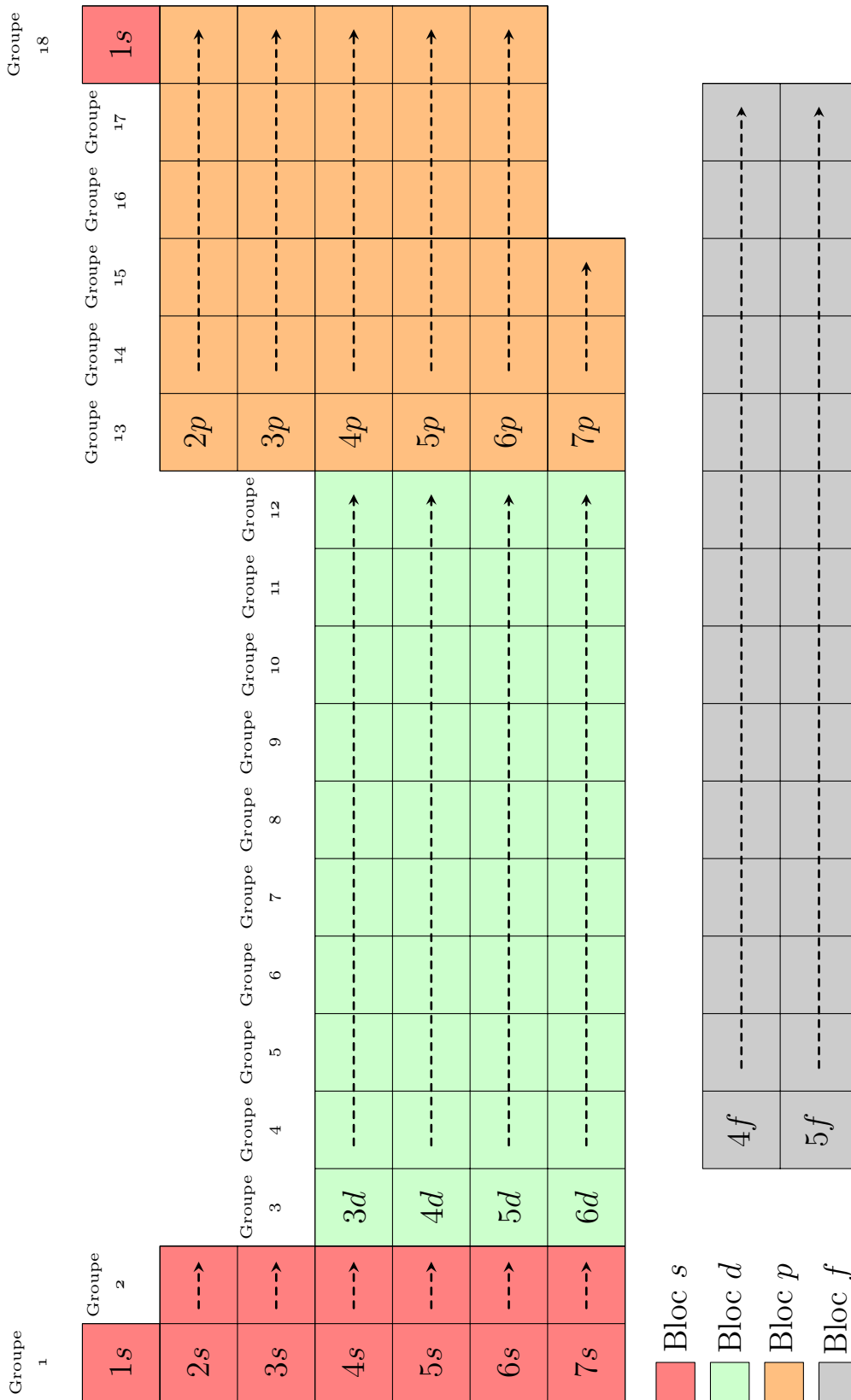


Fig. 1.1 – Groupes et blocs du tableau périodique

1.3 Les métaux de transition

1.3.1 Généralités

Les métaux de transition, appelés également éléments de transition, se trouvent au milieu du tableau périodique dans les groupes 3-12 [11]. Ils sont tous des métaux et représentent une transition entre les métaux très réactifs du bloc s et les métaux beaucoup moins réactifs du bloc p [8] (d'où le nom métaux de transition).

Ces éléments sont généralement caractérisés par des sous-couches d partiellement remplies (à l'exception de celles du groupe 12, qui ont des sous-couches d remplies mais présentent un comportement chimique similaire aux autres éléments de transition) [12].

Les métaux de transition forment une famille importante par leurs application. C'est parmi eux que l'on trouve les métaux les plus réfractaires (tungstène, rhénium, platine, tantale) et les plus rigides. Par ailleurs, les éléments de la triade du fer (Fe, Co, Ni) ont des propriétés magnétiques remarquables qui sont utilisées dans l'industrie. La quasi-totalité des propriétés physiques de ces métaux de transition sont dues à la présence d'une bande d'énergie dite *bande d* , car issue, d'un processus de sauts électronique de site à site, des niveaux atomiques de symétrie d des atomes constituant le solide [13].

1.3.2 Structure électronique des métaux de transition

La structure électronique des métaux de transition, faite d'une bande d étroite superposée à une bande s large, est d'une grande importance pour l'explication d'un très grande nombre de propriétés de ces métaux [13].

La configuration électronique des métaux de transition est caractéristique : ils possèdent en général 2 électrons s dans la couche externe et un nombre croissant d'électrons dans une sous-couche d interne [14] (Tab. 1.1).

Tab. 1.1 – Configuration électronique dans le bloc d [15]

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

Dans la première série des éléments de transition, l'occupation de la sous-couche d débute avec le Scandium ; elle est complète dans le Cuivre.

Étant donné qu'en passant d'un métal de transition à un autre, ce n'est pas la couche externe mais une couche interne qui se modifie. Les différences entre les propriétés d'un élément et celles de ses voisins sont moins marquées que dans les groupes principaux.

En toute rigueur, le terme élément de transition devrait être réservé aux éléments dont les atomes possèdent une sous-couche d qui n'est pas complètement occupée par des électrons. Dans ce cas, la première série des métaux de transition irait du Scandium au Nickel. En chimie cependant, on convient d'inclure le Cuivre et le Zinc dans la première série d'éléments de transition, l'Argent et le Cadmium dans la seconde et l'Or et le Mercure dans la troisième (Tab. 1.2) ; leurs propriétés chimiques et en particulier celles de leurs ions, sont en effet caractéristiques des métaux de transition [14].

Tab. 1.2 – Les trois séries de métaux de transition [13]

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 ^{re} série	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2 ^e série	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd
3 ^e série	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

1.3.3 Structure cristalline des métaux de transition

Les métaux de transition se cristallisent dans la structure cubique à face centrée (*cfc*), hexagonale compacte (*hc*) ou cubique centrée (*cc*). Quand on compare la structure cristalline des métaux des trois séries de transition, on note que les métaux de début et de fin de série ont tendance à choisir des structures compactes (*hc* ou *cfc*), alors que les éléments de milieu de série ont plutôt tendance à cristalliser dans le système *cc*, comme l'indique le [Tableau 1.3](#).

Tab. 1.3 – Structure cristalline des métaux de transition [13]

Structure	hc	cc	hc	cfc
1 ^{re} série	Sc Ti	V Cr	(Mn, Fe) Co	Ni Cu
2 ^e série	Y Zr	Nb Mo	Tc Ru	Rh Pb Ag
3 ^e série	(La) Hf	Ta W	Re Os	Ir Pt Au

Le Mn est *cc* à haute température; Fe est *cc* à basse et haute température, et *cfc* à température intermédiaire; Co est *hc* à basse température et *cfc* à haute température (d'après Ducastelle [16]).

1.3.4 Complexes des métaux de transition

Les métaux de transition peuvent donner des composés interstitiels : dans ces composés, de petits atomes de non-métaux se placent entre les atomes métalliques du réseau sans le déformer d'une manière importante. Ainsi, l'hydrogène, l'azote, le carbone donnent avec les métaux de transition des hydrures, des nitrures et des carbures. Ces composés interstitiels sont souvent des composés non-stoechiométriques. La formation de composés interstitiels peut avoir des conséquences importantes : ainsi, lorsque le fer contient du carbone interstitiel, il devient plus dur et plus résistant ; il a été transformé en acier [14].

Un Complexe est formé d'un ion métallique (rarement d'un atome) entouré d'un petit nombre de molécules ou d'anions. La plupart des métaux des complexes sont des métaux de transition. Les molécules ou les anions qui entourent l'ion métallique et lui sont directement attachés sont appelés **ligands**, ce nom vient du verbe latin *ligare* qui signifie lier [17]. Les ligands peuvent être des anions simples comme OH^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , F^- , ... ou des molécules simples comme H_2O , CO , NH_3 , N_2 , ..., mais aussi de grosse molécules à caractère biologique. Exemple : CoF_6^{3-} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $(\text{Co}(\text{NH}_3)_4)^+$, ... [18].

Le nombre d'atomes liés au cation (ou atome) métallique central est appelé le **nombre (ou indice) de coordination**. Les complexes des métaux de transition sont souvent nommés *composés de coordination*. Cette appellation est établie pour insister sur le fait que la liaison entre le ligand et le métal est une liaison de coordination [17].

1.4 Les terres rares (TR)

1.4.1 Introduction

La dénomination "Terres Rares" est évidemment des plus intrigantes. Les terres rares ne sont pas des terres et ne sont pas des métaux rares. C'est plutôt leur connaissance ou leur extraction métallurgique récente datant XIX^e et XX^e siècles et leurs disséminations dans des minerais hôtes, eux-mêmes en quantité non économiquement exploitable et que l'on retrouve que dans certains endroits du globe, qui a fait que ces métaux soient qualifiés de métaux de terres rares depuis cette époque là [19].

Les terres rares sont un groupe de métaux comprenant 15 éléments de la série des lanthanides (lanthane, ceryum, praséodyme, neodym, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erdium, thulium, ytterbium, lutetium) et l'yttrium, auquel le scandium est régulièrement ajouté [20, 21].

1.4.2 Classification de terres rares

Les terres rares peuvent être classées en deux catégories : légères (TRLE) et lourdes (TRLO). Les TRLE sont les plus abondantes et possèdent un numéro atomique de 57 à 63 tandis que les TRLO qui sont les moins abondantes ont un numéro atomique entre 64 à 71. La classification des TR en légers ou lourds est souvent considérée comme arbitraire [22].

1.4.3 Minerais de terres rares

Dans la réalité, les terres rares se retrouvent dans une grande variété de dépôts, avec des concentrations qui peuvent largement varier de l'un à l'autre [22]. Ils peuvent être trouvés dans plus de 250 différents minerais, et les seuls minerais à partir desquels sont actuellement extraites les terres rares à l'échelle commerciale sont la bastnaésite, la monazite et le xénotime [23].

La bastnaésite et la monazite contiennent principalement des TRLE avec une concentration plus élevée de TRLO dans la monazite, tandis que le xénotime est la plus grande source de TRLO dans le monde (ex. dysprosium, erbium, holmium, ytterbium et yttrium) [22].

Les minerais de terres rares, peuvent être exploiter en utilisant des techniques de séparation par gravité, magnétique, électrostatique et par flottation. La chaîne de production des TR est longue, complexe et en raison du faible teneur en minerai de la plupart des gisements de TR et de la complexité de la séparation, l'extraction n'est rentable que dans quelques endroits, principalement en tant que sous-produit de l'extraction d'un autre métal [22, 24].

1.4.4 L'importance des terres rares

Les terres rares sont indispensable pour un grande nombre applications telles que les aimants permanents à haute résistance, les catalyseurs pour le raffinage du pétrole, les additifs pour métaux et verre et les luminophores utilisés dans les écrans électroniques [21].

En plus, les TR représentent l'un des enjeux géopolitiques majeurs du 21^e siècle. Elles constituent la nouvelle dynamique de l'organisation des rapports de force entre pays industrialisés et pays émergents, mettant notamment en opposition les politiques de pouvoir déve-

loppées conjointement par les États-Unis et par la Chine.

Les terres rares ont une importance considérable sur quatre axes principaux dans l'avenir (à l'horizon 2030-2050) à savoir :

- L'économie,
- La stratégie politique de puissance,
- Les données contemporaine et prospectives de la nécessité d'une refondation écologique de nos modes de fonctionnement énergétique sont liées à la détention et à l'utilisation de ces terres rares,
- Enfin, stratégiquement, la conduite d'une politique militaire autonome, axiome essentiel de la maîtrise tactique de toute opération de défense ou d'intervention, est liée elle aussi à la possession des ces terres rares [25].

1.5 Les métalloïdes

Le tableau périodique est divisé en trois types d'éléments : métaux, non-métaux et métalloïdes [26]. Métalloïde est un terme fréquemment utilisé pour regrouper des éléments possédant des caractéristiques physiques et chimiques intermédiaires entre celles des métaux et celles des non-métaux [27, 28]. Par exemple, les métalloïdes purs forment des cristaux covalents comme les non-métaux, mais ils ne forment généralement pas d'anions monatomiques comme les métaux [29].

Les six éléments communément appelés métalloïdes sont le Bore (B), le Silicium (Si), le Germanium (Ge), l'Arsenic (As), l'Antimoine (Sb) et le Tellure (Te) (Certaines classifications incluent également le le polonium (Po) et l'Astatine (At)). Ces éléments forment une ligne diagonale, au côté droit du tableau périodique, séparant les métaux des non-métaux [26-30].

Les métalloïdes ont des propriétés à la fois métalliques et non métalliques, ils sont donc également connus comme semi-métaux. Par exemple, ils conduisent mieux la chaleur et l'électricité que les non-métaux mais pas aussi bien que les métaux, ils sont donc des semi-conducteurs. Ce sont des semi-conducteurs car leurs électrons sont plus étroitement liés à leurs noyaux que ceux des conducteurs métalliques [26, 27, 29].

Malgré leurs similitudes dans les caractéristiques chimiques et physiques, les métalloïdes affichent une différence dans leur abondance dans l'environnement. Par exemple, le Si est le deuxième élément le plus courant dans la croûte terrestre (le premier étant l'Oxygène), en revanche, l'isotope naturel le plus long de l'Astatine (^{210}At) a une demi-vie de seulement 8,3 heures. Par conséquent, cet élément, qui est produit par la décomposition de l'Uranium et du Thorium 1, est le plus rare des éléments naturels sur terre avec seulement environ 25g présents sur la planète entière à un moment donné. La même variabilité entre métalloïdes observée en termes d'abondance naturelle s'étend également à leurs interactions avec les organismes vivants [27].

1.5.1 L'importance des métalloïdes

Les composés métalloïdes génèrent divers effets biologiques sur les cellules et les tissus. Leurs utilisations thérapeutiques a évolué au cours des siècles, en commençant, par exemple,

par l'utilisation empirique de l'Arsenic dans l'antiquité jusqu'à l'approbation actuelle par la "Food and Drug Administration" d'As₂O₃ pour le traitement de la leucémie promyélocytaire aigüe chez l'homme. Des composés contenant des métalloïdes ont été utilisés comme médicaments antiprotozoaires. Médicaments à base de bore, les benzoxaboroles ont été exploités comme traitements potentiels pour les maladies tropicales négligées. L'Arsenic a été utilisé comme agent médicinal et l'arsphénamine était le principal médicament utilisé pour traiter la syphilis [26].

Les gens savent que l'Arsenic est un poison et que le Silicium est important dans les implants chirurgicaux, mais la plupart des gens ne savent pas que le Silicium, est également le principal matériau du sable et du verre, sans Silicium, à partir duquel les puces informatiques sont fabriquées, notre société informatique ne pourrait tout simplement pas exister [28].

Le Bore est reconnu comme un élément essentiel pour les plantes, tandis que le Silicium est considéré comme "agronomiquement essentiel" pour des cultures spécifiques telles que le riz, en revanche, il existe de plus en plus de preuves que le Bore, le Silicium et l'Arsenic peuvent être indispensables pour les animaux [27].

1.6 Solutions solides

L'expérience quotidienne permet de comprendre, de manière intuitive, le phénomène de dissolution des substances solides dans les solvants. Quoique plus difficile à saisir, la notion de solubilité d'un solide dans un autre solide est un cas entièrement analogue. Le mélange de deux éléments A et B à l'état solide forme une *solution solide* dont l'élément mineur est le *soluté*. Dans le cas de solution solide *crystalline*, on parle de solution si la structure de la phase formée par le constituant principal A n'est pas modifiée par l'adjonction du soluté B, bien que la composition chimique globale soit différente. L'intervalle de concentration dans lequel la solution est stable est appelé *domaine de solubilité* [31].

Les solides A et B peuvent être des atomes métalliques ou non-métalliques. Dans le premier cas, le mélange donne des alliages monophasés ou polyphasés. Cela peut être également des molécules de composés organiques ou de polymères. Enfin il existe des solutions de composés minéraux complexes.

Dans certain cas, les deux constituants A et B peuvent réagir entre eux, cette réaction donne un composé chimique différent appelé *composé défini* de formule A_aB_b . [32].

Les solutions solides peuvent être divisées en deux types : les solutions solides de *substitution* et les solutions solides *d'insertion*.

1.6.1 Solutions solides de substitution

Si les rayons atomiques des deux constituants A et B sont voisins ($r_B \approx r_A$), les atomes B prennent la place d'atomes A dans le réseau cristallin de A ; on obtient une *solution solide de substitution* (Fig. 1.2) [33]. Autrement dit, il y a une substitution partielle d'atomes du solvant A par des atomes du soluté B, qui occupent de façon aléatoire certains nœuds de la maille cristalline de A. Il est possible d'observer dans certains cas une distribution homogène des deux atomes dans la maille, on dit alors qu'on a une *surstructure* [34].

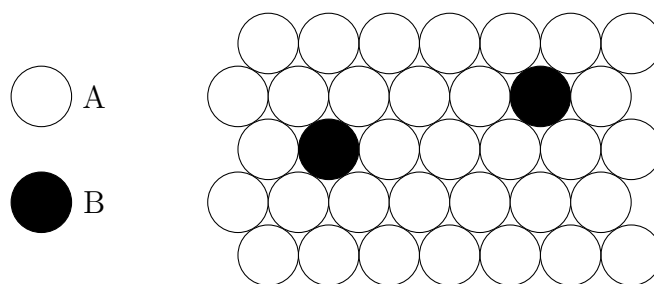


Fig. 1.2 – Schéma à deux dimensions d'une solution solide de substitution de B dans A [33].

a) Limite de solubilité

On dit que les deux constituants A et B sont miscibles en toutes proportions si la solution peut être de n'importe quelle composition entre A pur et B pur. Dans d'autres cas, on dit que la limite de solubilité de B dans A est atteinte si le solide A n'admet, au plus, qu'une certaine proportion de B. Le réseau de la solution solide est celui du solide A pur. De manière symétrique le solvant peut être B qui n'admet, au plus, qu'une certaine proportion de A qui est alors la limite de solubilité de A dans B.

Il existe plusieurs facteurs qui contribuent à définir les domaines de stabilité des solutions solides. Ainsi, une solution solide en toute proportion n'est possible que si les éléments ont :

- le même réseau cristallin ;
- des tailles voisines ;
- des électronégativités peu différentes [34].

1.6.2 Solutions solides d'insertion

Les réseaux métalliques présentent des sites interstitiels dans lesquels est possible de placer des atomes de taille compatible avec celle du site [34]. Si $r_B \ll r_A$, les atomes B peuvent s'insérer dans les interstices ou sites interstitiels du réseau A, entre les atomes A en place ; on obtient une *solution solide d'insertion* (Fig. 1.3). Les atomes de petite taille (H, B, C, N ...) peuvent facilement se placer en solution solide d'insertion dans de nombreux réseaux cristallins [33].

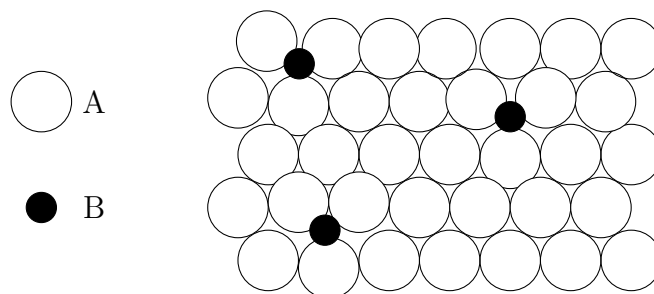


Fig. 1.3 – Schéma à deux dimensions d'une solution solide d'insertion de B dans A [33].

1.7 L'ordre dans les solutions solides

Dans le cas d'une solution solide de substitution, les atomes du soluté B peuvent avoir plusieurs positions par rapport aux atomes de solvant A.

Les atomes de solvant et les atomes de soluté peuvent être répartis complètement au hasard sur les divers sites du réseau et la solution est dit *désordonnée*. C'est le cas quand les deux éléments constituants sont parfaitement équivalents (même structure cristalline et dimensions atomiques voisines). La [Figure 1.4-\(a\)](#) donne un schéma plan d'une telle solution complètement désordonnée.

Dans d'autre cas, il y a une tendance plus ou moins marquée à l'acquisition d'un ordre. Ce peut être une position ordonnée du soluté par rapport au solvant par exemple un atome de solvant qui a plutôt tendance à s'entourer d'atomes de soluté. On aura alors un *ordre à courte distance*. Ce peut être aussi une position systématique des atomes de soluté par rapport aux atomes de solvant avec une périodicité spatiale de cette disposition. On aura alors un *ordre à longue distance* comme schématisé sur la [Figure 1.4-\(a\)](#). On dit que l'on a alors une *solution ordonnée*. On peut également rencontrer des rassemblements d'atomes du même type conduisant à des *clusters* c'est-à-dire à des zones de l'espace qui apparaissent comme des phases à un seul constituant ([Fig. 1.4\(c\)](#)). Cet ordonnancement conduit souvent à la démixtion de la solution solide en deux phases distinctes [32].

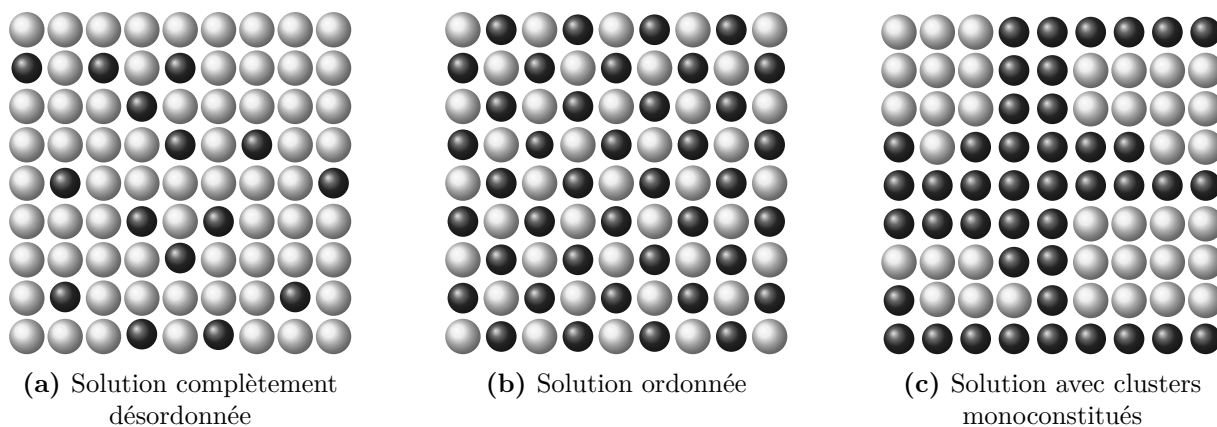


Fig. 1.4 – Représentation schématique de l'ordre dans les solutions solides

Références du chapitre 1

1. ↑ PIERRE GOUDET, A. K. *Physique et Chimie 2^{de} Bac Pro* (Educagri, Dijon, France, 2010).
2. ↑^{a b} WOUTERS, J. *Concentré de chimie* (Presses universitaires de Namur, 2014).
3. ↑^{a b} CHARPENTIER, B. *et al. Guide du préparateur en pharmacie* (Elsevier Masson, 2008).
4. ↑^{a b} REBSTEIN, M. & SOERENSEN, C. *Chimie : préparation au bac et à la maturité* (PPUR presses polytechniques, 2007).
5. ↑ GERMAIN, G., MARI, R. & BURNEL, D. *Chimie générale* (Masson, 2001).
6. ↑ DEPOVERE, P. *La classification périodique des éléments : la merveille fondamentale de l'univers* (De Boeck Supérieur, 2002).
7. ↑ VALLS, R. *Chimie inorganique : de la classification périodique au cristal* (ISTE Group, 2018).
8. ↑^{a b c d} ATKINS, P. W., JONES, L. & LAVERMAN, L. *Principes de chimie* (De Boeck Supérieur, 2017).
9. ↑^{a b c} HOUSECROFT, C. E. & SHARPE, A. G. *Chimie inorganique* (De Boeck Supérieur, 2010).
10. ↑^{a b c d e} MOLLARD, C. *Réussir son DEUG de sciences* (Studyrama, 2003).
11. ↑^{a b c d e} ABBGY, T. S. *USA : Mark Twain Media, Inc* (2001).
12. ↑ D, M. & P, M. *The Periodic Table I : Historical Development and Essential Features* (Springer, 2020).
13. ↑^{a b c d} GERL, M. & ISSI, J.-P. *Physique des matériaux* (PPUR presses polytechniques, 1997).
14. ↑^{a b c} de AGUIRRE, I. & VAN DE WIEL, M.-A. *Introduction à la chimie générale : Vol. 2-Chimie minérale* (De Boeck Supérieur, 1987).
15. ↑ CHAPMAN, B. & JARVIS, A. *Transition Metals, Quantitative Kinetics and Applied Organic Chemistry* (Nelson Thornes, 2004).
16. ↑ DUCASTELLE, F. & DUCASTELLE, F. (1991).
17. ↑^{a b} REBSTEIN, M. & SOERENSEN, C. *Chimie avancée. Préparation au bac et à la maturité* (PPUR Presses polytechniques, 2011).
18. ↑ BONARDET, J. & FRAISSARD, J. *Natalie Legros, Bréal* (2003).
19. ↑ RUMBU, R. *Introduction a la metallurgie extractive des terres rares* (Lulu. com, 2012).

20. ↑ DEGEORGES, D. *Terres rares : enjeu géopolitique du XXIe siècle—Chine, États Unis, Europe, Japon, Groenland* (Paris : L’Harmattan, 2012).
21. ↑^{a b} CLAMADIEU, J.-P. & BUTSTRAEN, E. in *Annales des Mines-Responsabilité et environnement* (2010), 92-98.
22. ↑^{a b c d} NGUIMGOU SIGNING, B. *Évaluation de la toxicité de deux lanthanides (La et Ce) chez les algues vertes unicellulaires à l’aide d’une source organique de phosphore*. thèse de doct. (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 2017).
23. ↑ JORDENS, A., CHENG, Y. P. & WATERS, K. E. *Minerals Engineering* **41**, 97-114 (2013).
24. ↑ WÜBBEKE, J. *Resources Policy* **38**, 384-394 (2013).
25. ↑ DU CASTEL, V. *Les terres rares : entre défis géopolitiques et dépendance géostratégique : France, Union européenne, Groenland, Chine, Russie, États-Unis* (Editions L’Harmattan, 2015).
26. ↑^{a b c d} SEKHON, B. *Research in pharmaceutical sciences* **8**, 145 (2013).
27. ↑^{a b c d e} LOMBI, E. & HOLM, P. E. *Metalloids, soil chemistry and the environment in MIPs and Their Role in the Exchange of Metalloids* 33-44 (Springer, 2010).
28. ↑^{a b c} *Metalloids. Science of Everyday Things | Encyclopedia.com* <https://www.encyclopedia.com/science/news-wires-white-papers-and-books/metalloids>. Accessed : 2020-06-12.
29. ↑^{a b c} FLOWERS, P. & THEOPOLD, K. [*eTextbook*] *Chemistry-2e* (OpenStax, 2019).
30. ↑ SEAGER, S. L. & SLABAUGH, M. R. *Introductory Chemistry for Today* (Cengage Learning, 2013).
31. ↑ MERCIER, J., ZAMBELLI, G. & KURZ, W. *Introduction à la science des matériaux* (Presses polytechniques et universitaires romandes, 1999).
32. ↑^{a b} SOUSTELLE, M. *Modélisation des phases solides* (ISTE/Hermès Science Publishing, 2015).
33. ↑^{a b c d} DUPEUX, M. *Aide-mémoire de science des matériaux - 2ème édition* (Dunod, 2008).
34. ↑^{a b c} BONNARDET, J.-L. & PAPIN, G. *L’indispensable en état solide* (Bréal, 2003).

Chapitre 2

Aspect théorique des méthodes de calcul

“Un expert est un homme qui a fait toutes les erreurs qui peuvent être commises dans un domaine très restreint”

Niels Bohr

2.1 Introduction

Dans le passé, les études expérimentales ont toujours été la principale méthode de recherche sur les matériaux puisqu'ils possèdent une nature complexe qui a rendu leur étude théorique très difficile [1]. Les matériaux sont constitués d'atomes, qui, à leur tour, sont constitués d'électrons et de noyaux. Par conséquent, toutes les propriétés des matériaux peuvent être attribuées au comportement complexe des électrons et des noyaux en interaction les uns avec les autres [2]. Les électrons et les noyaux sont les particules fondamentales qui déterminent la nature de la matière tandis que les excitations électroniques déterminent le vaste éventail de propriétés électriques, optiques et magnétiques des matériaux [3]. Pour décrire théoriquement les propriétés des matériaux à partir de méthodes *ab-initio* (de premiers principes), nous devons régulièrement résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps : $\widehat{H}\Psi = E\Psi$ pour un grand nombre d'électrons et de noyaux en interaction. C'est une tâche impossible et trop compliquée pour être résolus sans approximations même pour des systèmes relativement petits. Par conséquent, la plupart des calculs effectués en physique computationnelle impliquent un certain degré d'approximation [4, 5].

Il existe de nombreux domaines des sciences physiques et de l'ingénierie où la clé du progrès scientifique et technologique est de comprendre et de contrôler les propriétés de la matière au niveau des atomes et des molécules. Aujourd'hui, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche extrêmement réussie [6]. Elle donne une base de mécanique quantique à la plupart des méthodes *ab-initio* utilisées. Ces méthodes ont permis d'étudier des matériaux solides complexes d'une grande pertinence industrielle. Les principaux objectifs de

ces applications sont la compréhension au niveau atomique des propriétés et la prédiction de nouvelles données pour le développement de matériaux à hautes performances [5].

Dans ce chapitre, nous allons décrire les méthodes *ab-initio* ainsi que les principes fondamentaux de la DFT en exposant les différentes approches conduisant à sa formulation et passant en revue les approximations les plus importantes qui ont contribué à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons.

2.2 Les méthodes *ab-initio*

2.2.1 Modélisation de la matière à l'échelle moléculaire

Il existe un grand nombre de modèles qu'on peut utiliser pour décrire la matière à l'échelle moléculaire. Généralement, ces modèles sont classés en trois catégories par ordre de précision décroissante à savoir :

1. les modèles *ab initio* ;
2. les modèles semi-empiriques ;
3. les modèles empiriques.

Les modèles *ab initio*, dont l'archétype est le modèle de Hartree-Fock, sont des modèles quantiques dérivés directement de l'équation de Schrödinger. Ils ne font intervenir que des constantes fondamentales de la physique et ne comportent aucun paramètre empirique. Les modèles *ab initio* permettent aujourd'hui de simuler des systèmes moléculaires complexes comportant un nombre énorme d'atomes.

Les modèles semi-empiriques sont des modèles quantiques simplifiés comportant un certain nombre de paramètres empiriques.

Les modèles empiriques ne sont pas des modèles quantiques. Ils présentent plusieurs inconvénients majeurs [7].

Dans la grande majorité des cas, le comportement d'un système moléculaire est complètement décrit avec une excellente précision par l'équation de Schrödinger qui lui est associée. Savoir exploiter cette équation permet donc en théorie de calculer, hors réactions nucléaires et phénomènes relativistes, toutes les propriétés (chimique, mécanique, optiques, magnétiques,...) de ce système [7, 8].

2.2.2 Équation de Schrödinger

L'apport le plus marquant des travaux de Schrödinger réside dans la construction d'une équation d'onde régissant le comportement d'une particule placée dans un potentiel (ou champ de forces) [9].

La mécanique quantique repose sur l'équation d'évolution de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \widehat{H} \Psi \quad (2.1)$$

faisant intervenir l'Hamiltonien \widehat{H} ; cet opérateur décrit l'énergie en fonction de la position et de l'impulsion.

Où $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ est la constante de Planck réduite et h la constante de Planck.

Dans presque toutes les applications, ce n'est pas l'Équation 2.1 qu'on cherche à résoudre mais l'équation aux valeurs propres associée à l'Hamiltonien :

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

La valeur propre E est l'énergie totale du système décrit par l'Hamiltonien \widehat{H} . On appelle l'Équation 2.2 l'équation de Schrödinger indépendante du temps [10].

Les molécules obéissant aux lois de la physique quantique, le calcul de la fonction d'onde d'une molécule devrait consister à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un système à M noyaux et N électrons [11].

Considérons un système composé de N_n noyaux de masse M_I et N_e électrons de charge e et de masse m_e . On désigne par \mathbf{R}_I et \mathbf{r}_i l'ensemble des coordonnées des N_n noyaux et N_e électrons respectivement.

Sans tenir compte des effets relativistes, l'Hamiltonien \widehat{H} de ce système s'écrit :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{U}_{n-e} + \widehat{U}_{n-n} + \widehat{U}_{e-e} \quad (2.3)$$

Avec :

- $\widehat{T}_n = - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$: l'opérateur énergie cinétique nucléaire (des noyaux).
- $\widehat{T}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$: l'opérateur énergie cinétique électronique (des électrons).
- $\widehat{U}_{n-e} = - \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}$: l'opérateur énergie potentielle de l'interaction coulombienne électron-noyau (interaction attractive).
- $\widehat{U}_{n-n} = - \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J>I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$: l'opérateur énergie potentielle de l'interaction coulombienne noyau-noyau (interaction répulsive).
- $\widehat{U}_{e-e} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$: l'opérateur énergie potentielle de l'interaction coulombienne électron-électron (interaction répulsive).

Où :

- ▶ $|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|$, $|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$ et $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ sont respectivement les distances : entre le noyau I et l'électron i , entre les noyaux I et J et entre les électrons i et j .
- ▶ Z_I , Z_J : représentent, respectivement, les nombres atomiques des noyaux I et J .
- ▶ ∇_I^2 et ∇_i^2 sont les Laplaciens du $I^{\text{ième}}$ noyau et celui du $i^{\text{ième}}$ électron, respectivement.
- ▶ ϵ_0 est la permittivité du vide.

Afin de simplifier l'écriture des équations, il est astucieux d'utiliser un système d'unités spéciales dit *système d'unités atomiques*, adapté aux atomes et molécules. La masse d'un électron m_e , le module de sa charge $|e|$, la constante de Planck h divisée par 2π , \hbar et $4\pi\epsilon_0$, la permittivité du vide, sont tous fixés à l'unité. La masse, la charge, l'action, etc. sont alors

exprimées en multiples de ces constantes, qui peuvent donc être supprimées de toutes les équations. L'utilisation de ces unités nous permet d'obtenir des équations sous forme très compact. Toutes les unités de ce système sont abrégées (*u.a.*), à l'exception du H et a_0 . Le [Tableau 2.1](#) donne les définitions des unités atomiques utilisées dans cette thèse et leurs relations avec les unités *SI* correspondantes.

Tab. 2.1 – Les unités atomiques (u.a.) [12]

Grandeur	Unité atomique	Valeur en SI d'unités	Symbole (Nom)
Masse	masse de l'électron au repos	$9,1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$	m_e
Charge	charge élémentaire	$1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$	e
Action	constante de Planck/ 2π	$1,0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$	\hbar
Longueur	$4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5,2918 \times 10^{-11} \text{ m}$	a_0 (Bohr)
Énergie	$\hbar/m_e a_0^2$	$4,3597 \times 10^{-18} \text{ J}$	E_H ou H (Hartree)

Malgré que l'équation de Schrödinger est suffisamment puissante pour décrire presque toutes les propriétés des systèmes moléculaires, elle est trop complexe à résoudre pour les systèmes ayant plus d'un électron et elle devient de plus en plus complexes avec la taille du système. Seulement quelques systèmes simples peuvent être résolue avec précision comme des particules dans une boîte unidimensionnelle, l'atome d'hydrogène et l'ion de la molécule d'hydrogène.

Une approche pour surmonter le problème consiste à introduire quelques approximations raisonnables pour réduire sa complexité [13-17].

2.2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Connue également sous le nom de l'approximation adiabatique, l'approximation de Born-Oppenheimer [18] est l'une des premières simplifications proposées et la plus importante pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes moléculaires. Elle consiste à découpler les mouvements des électrons de ceux des noyaux. Autrement dit, l'approximation de Born-Oppenheimer suppose qu'un solide peut être traité comme étant composé de deux sous-systèmes distincts (l'un des électrons et l'autre des noyaux).

Étant donné qu'un électron est beaucoup plus léger qu'un noyau, les vitesses des électrons sont beaucoup plus élevées que celles des noyaux que l'on peut considérer comme fixes (stationnaires par rapport aux électrons). Ainsi, les électrons peuvent s'adapter presque instantanément à la nouvelle configuration atomique. De ce fait, l'opérateur énergie cinétique nucléaire est nul et l'opérateur énergie potentielle d'interaction noyau-noyau est considéré constant [19-27].

L'approximation introduite par Born et Oppenheimer permet d'écrire la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ du système à N_n noyaux et N_e électrons comme étant le produit de deux fonctions d'ondes, électronique et nucléaire :

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = \Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \Psi_n(\{\vec{R}_I\}) \quad (2.4)$$

Où : $\Psi_n(\{\vec{R}_I\})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\Psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ est la fonction d'onde électronique qui dépend paramétriquement des positions nucléaires R_I et qui est déterminé

comme une solution de la partie électronique de l'équation de Schrödinger [26, 27] :

$$\widehat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.5)$$

Dont l'Hamiltonien défini à l'Équation 2.3 se réduit à l'Hamiltonien électronique \widehat{H}_e :

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{U}_{n-e} + \widehat{U}_{e-e} \quad (2.6)$$

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer apporte une simplification majeure au problème complexe à plusieurs corps en le transformant en solution de la dynamique électronique dans une configuration figée des noyaux, la résolution d'un tel problème reste difficile à cause des interactions électron-électron, d'où la nécessité d'introduire d'autres approximations pour effectuer des calculs efficaces et précis de l'énergie totale [19].

2.2.4 L'Approximation Hartree-Fock

a) L'approche de Hartree

Pour réduire la complexité de l'Équation 2.5, Hartree [28] proposa en 1928 sa méthode d'approximation qui consiste à exprimer la fonction d'onde multiélectroniques (à N_e électrons) comme un produit de N_e fonctions d'ondes monoélectroniques [13, 17, 29-33].

L'expression de la fonction d'onde (fonction de Hartree) Ψ_H , constituée d'un produit de N_e spinorbitales (§ b)) monoélectroniques, est donnée par le produit de Hartree [14] :

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.7)$$

Dans cette approximation, l'Hamiltonien s'écrit comme une somme de termes à un seul électron (somme d'Hamiltonien monoélectronique \widehat{H}_i) :

$$\widehat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \widehat{H}_i \quad (2.8)$$

et l'énergie totale est donnée par la somme des énergies monoélectroniques ε_i à savoir :

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i \quad (2.9)$$

ainsi les équations à résoudre s'écrivent :

$$\widehat{H}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.10)$$

b) Les spinorbitales

Pour qu'une fonction d'onde électronique soit complètement décrite, elle doit être défini, non seulement par sa fonction d'espace de l'électron (orbitale spatiale), mais aussi par une fonction de spin de l'électron (orbitale de spin). Nous devons, donc, combiner les deux fonctions d'électron (spatiale et de spin) pour obtenir ce que l'on appelle une *spinorbitale*.

Une spinorbitale $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ est un produit de la fonction $\phi(x, y, z)$ de coordonnées spatiales habituelles x, y et z (en supposant que le système de coordonnées est cartésien) et de la fonction de spin α ou β , de nombre quantique $m_s = 1/2$ et $m_s = -1/2$ respectivement [14, 34, 35].

Les spinorbitales correspondant à une orbite spatiale donnée sont :

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = \phi(x, y, z) \times \alpha(s) \text{ notée } \phi_i \text{ (spin up)} \quad (2.11)$$

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = \phi(x, y, z) \times \beta(s) \text{ notée } \bar{\phi}_i \text{ (spin down)} \quad (2.12)$$

c) Principe d'exclusion de Pauli

La symétrie ou l'antisymétrie d'une fonction d'onde d'un système à plusieurs particules (N particules) dépend de la nature des particules formant ce système [36]. La fonction d'onde symétrique est attribuée aux bosons¹, tandis que la fonction d'onde antisymétrique est attribuée aux fermions². Des preuves expérimentales dans les années 1920 ont établi que les électrons sont des fermions et qu'ils obéissent au principe dit d'exclusion qui a été proposé par W. Pauli [39] en 1925 (*Principe d'exclusion de Pauli*³). Initialement proposé pour les électrons, ce principe s'applique à tous les fermions. Pour une fonction d'onde électronique, on s'attend à ce qui suit [29, 41] :

$$\Psi(1, 2, \dots, \mathbf{n}, \dots, \mathbf{m}, \dots, N) = -\Psi(1, 2, \dots, \mathbf{m}, \dots, \mathbf{n}, \dots, N) \quad (2.13)$$

Le produit de Hartree Ψ_H n'est pas tout à fait correct puisqu'il ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel une fonction d'onde doit être antisymétrique par rapport à l'échange des spins de deux électrons (Éq. 2.13) [11].

d) Déterminant de Slater

Considérons des particules indépendantes dont la fonction d'onde à N particules peut prendre la forme d'un déterminant $N \times N$, dit *déterminant de Slater* (SD) [42], formé par des fonctions d'ondes à une particule [40, 43]. Notez que, dans ce déterminant, les colonnes sont étiquetées par les spinorbitales, tandis que l'indice de ligne est donné par l'indice de comptage des électrons [43-46].

Pour un système à deux électrons 1 et 2 occupent les spinorbitales (ϕ_i, ϕ_j) , le déterminant de Slater s'écrit :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{r}_1) & \phi_j(\mathbf{r}_1) \\ \phi_i(\mathbf{r}_2) & \phi_j(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Cela ne permet que la combinaison antisymétrique :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_j(\mathbf{r}_2) - \phi_i(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_j(\mathbf{r}_1)] \quad (2.15)$$

et non la combinaison symétrique :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(\mathbf{r}_1) \cdot \phi_j(\mathbf{r}_2) + \phi_i(\mathbf{r}_2) \cdot \phi_j(\mathbf{r}_1)] \quad (2.16)$$

où $\frac{1}{\sqrt{2}}$ est un facteur de normalisation [14].

Ceci est un exemple simple d'un déterminant de Slater. Cependant, nous pouvons facilement étendre les arguments aux systèmes avec plus de deux électrons. Dans le cas général, on construit un déterminant $N \times N$ avec $(N!)^{-1/2}$ comme facteur de normalisation de la manière suivante :

La première ligne occupée par l'électron 1 (\mathbf{r}_1), la deuxième ligne par l'électron 2 (\mathbf{r}_2), etc.

1. Un boson est une particule ayant un nombre quantique de spin entier : $\hbar, 2\hbar, 3\hbar, etc$ (photon, mésons π , particule α , etc.).

2. Particules dont le spin est demi-entier : $\hbar/2, 3\hbar/2, 5\hbar/2, etc$ (électron, proton, neutron, muons, neutrinos, quarks) [9, 37, 38].

3. Deux fermions ne peuvent être dans le même état quantique [40].

pour les colonnes, la première colonne occupée par la spinorbitale ϕ_1 , la deuxième colonne par la spinorbitale ϕ_2 , etc. La forme du déterminant de Slater pour N électrons est :

$$\Psi_{SD}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.17)$$

La combinaison linéaire des spinorbitales exprimée par ce déterminant est nécessairement antisymétrique. Ceci est la conséquence d'une propriété bien connue des déterminants : si deux lignes ou colonnes d'un déterminant sont échangées, la valeur du déterminant change de signe, l'échange des coordonnées de deux électrons équivaut à l'échange de deux lignes du déterminant de Slater [34], cependant, le déterminant disparaît si deux lignes ou colonnes sont identiques (le déterminant est nul). Ainsi, si les spinorbitales sont disposés en tant que déterminant, le principe d'exclusion de Pauli est automatiquement satisfait. [14, 47].

Les déterminants de Slater sont assez peu maniables lorsqu'ils sont écrits en entier, comme dans l'Équation 2.17. Il est donc normal d'utiliser des formes abrégées. Une façon de l'abréviation d'un déterminant de Slater est d'écrire seulement les éléments diagonaux [34, 46].

$$\Psi_{SD}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = |\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N)| \quad (2.18)$$

e) Méthode de Hartree-Fock

Le physicien théoricien russe Vladimir A. Fock [48, 49] a souligné que certaines conditions de symétrie ne sont pas respectées dans la méthode de Hartree, dont la plus importante est la propriété antisymétrique de la fonction d'onde totale, il a suggéré, peu de temps après la publication de Hartree, d'utiliser une astuce mathématique simple pour antisymétriser la fonction d'onde en l'écrivant sous la forme de déterminant de Slater. Le principe variationnel⁴ est maintenant appliqué au produit antisymétrisé de spinorbitales. Il s'agit d'une méthode fondamentale dans les calculs de structure électronique appelée *la méthode de Hartree-Fock* [29, 47].

Quand on combine la fonction d'onde correspondant au déterminant construit à partir de N spinorbitales orthonormées (Éq. 2.17), avec le principe variationnel, il apparaît que les fonctions d'ondes optimales, dans le sens où elles correspondent à l'énergie totale la plus faible, doivent vérifier une variante de l'équation de Schrödinger écrite sous la forme d'un ensemble d'équations de Hartree-Fock [38], soit :

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.19)$$

où \hat{F} est un opérateur monoélectronique appelé *l'opérateur de Fock*. Pour un électron il s'écrit :

$$\hat{F}(1) = \hat{h}^c(1) + v^{HF}(1) \quad (2.20)$$

$\hat{h}^c(1)$ et $v^{HF}(1)$ représentent, respectivement, *l'hamiltonien de cœur* relatif à un électron et *le potentiel de Hartree-Fock* qui correspond à l'interaction de l'électron 1 avec le champ moyen créé par l'ensemble des électrons, y compris lui-même (*self-interaction*) [50]. Ils s'écrivent :

$$\hat{h}^c(1) = \hat{T}(1) + \hat{U}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1} \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (2.21)$$

4. Si l'on choisit arbitrairement une fonction d'onde quelconque pour calculer l'énergie, la valeur calculée n'est jamais inférieure à l'énergie réelle [38].

$\hat{h}^c(1)$ décrit l'énergie cinétique $T(1)$ de l'électron (1) et son énergie potentielle $U(1)$ dans le champs des différents noyaux A [46].

$$v^{HF}(1) = \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2.22)$$

Donc :

$$\hat{F}(1) = \hat{h}^c(1) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (2.23)$$

Avec :

$$\hat{J}_j(1) \phi_i(1) = \left[\int_{(2)} \frac{\phi_j^*(2)\phi_j(2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 \right] \phi_i(1) \quad (2.24)$$

$$\hat{K}_j(1) \phi_i(1) = \left[\int_{(2)} \frac{\phi_j^*(2)\phi_i(2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 \right] \phi_j(1) \quad (2.25)$$

$\hat{J}_j(1)$ et $\hat{K}_j(1)$ sont des opérateurs correspondant à la répulsion électrostatique moyenne de l'électron 1 avec tous les autres électrons en spinorbitales $\phi_j \neq \phi_i$.

Le terme $\hat{J}_j(1)$ est appelé *opérateur coulombien*, il agit sur la spinorbitale $\phi_i(1)$, et représente le potentiel local moyen exercé sur l'électron 1 par un électron 2 dans $\phi_j(1)$.

$\hat{K}_j(1)$ est un *opérateur d'échange*, il agit également sur la spinorbitale $\phi_i(1)$, mais le potentiel moyen ressenti par l'électron 1 implique un *échange* entre les électrons 1 et 2, comme le montre l'Équation 2.25 [46].

Considérons l'Hamiltonien qui décrit le système à N électrons sous la forme de déterminant de Slater (Éq. 2.17). On choisit une fonction d'onde arbitraire (fonction d'onde d'essai) Ψ_t , et en utilisant le principe variationnel qui stipule que la valeur moyenne de l'énergie calculée pour toute fonction d'onde d'essai est toujours supérieure ou égale à l'énergie E_0 de l'état fondamental Ψ_0 [13] (l'énergie réelle), soit :

$$\langle E[\Psi_t] \rangle = \frac{\langle \Psi_t | \hat{H} | \Psi_t \rangle}{\langle \Psi_t | \Psi_t \rangle} \geq E_0 \quad (2.26)$$

En tenant compte de la condition de normalisation $\langle \Psi_t | \Psi_t \rangle = 1$ qui doit être respecté lors de la minimisation, l'Équation 2.26 peut donc s'écrire :

$$\langle E[\Psi_t] \rangle = \langle \Psi_t | \hat{H} | \Psi_t \rangle \geq E_0 \quad (2.27)$$

Ainsi l'énergie de Hartree-Fock E^{HF} peut s'écrire :

$$E^{HF} = \langle \Psi_t | \hat{H} | \Psi_t \rangle = \sum_i^N \langle i | \hat{h}^c | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \left(\langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle \right) \quad (2.28)$$

Avec :

$$\langle i | \hat{h}^c | i \rangle = \hat{h}_i^c = \int \phi_i^*(1) \hat{h}^c(1) \phi_i(1) d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

$$\langle ii | jj \rangle = J_{ij} = \iint \phi_i^*(1) \phi_i(1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_j^*(2) \phi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.30)$$

$$\langle ij | ji \rangle = K_{ij} = \iint \phi_i(1) \phi_j^*(1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_j(2) \phi_i^*(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.31)$$

L'énergie de Hartree-Fock peut également être exprimée en termes de valeurs propres de l'opérateur de Fock :

$$E^{HF} = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \left(\langle ii|jj \rangle - \langle ij|ji \rangle \right) \quad (2.32)$$

L'Équation 2.19 définit, pour l'opérateur de Fock \hat{F} , un ensemble de vecteurs propres (les orbitales canoniques de Hartree-Fock) ϕ_i et l'ensemble de valeurs propres associé ε_i (les énergies orbitales de Hartree-Fock) [29].

L'énergie orbitale ε_i peut être calculée à partir de :

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{h}^c + \sum_j^N [\hat{J}_j - \hat{K}_j] | \phi_i \rangle \quad (2.33a)$$

$$= \langle \phi_i | \hat{h}^c | \phi_i \rangle + \sum_j^N \left(\langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle - \langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle \right) \quad (2.33b)$$

$$= \langle i | \hat{h}^c | i \rangle + \sum_j^N \left(\langle ii|jj \rangle - \langle ij|ji \rangle \right) \quad (2.33c)$$

Il est à noter que la somme des énergies orbitales ε_i ne donne pas l'énergie électronique totale, $\sum_i^N \varepsilon_i \neq E$ [51].

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N \langle i | \hat{h}^c | i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N \left(\langle ii|jj \rangle - \langle ij|ji \rangle \right) \quad (2.34)$$

En injectant cette somme dans l'Équation 2.32, on obtient :

$$E^{HF} = \sum_i^N \langle i | \hat{h}^c | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \left(\langle ii|jj \rangle - \langle ij|ji \rangle \right) \quad (2.35)$$

Le facteur $1/2$ qui apparaît dans l'Équation 2.35 corrige le double comptage de l'interaction coulombienne de répulsion électron-électron.

Il faut noter que l'énergie totale du système électronique-nucléaire dans l'approximation de Hartree-Fock est obtenue en ajoutant à E^{HF} , l'énergie potentielle de l'interaction coulombienne noyau-noyau, donnée par le terme U_{n-n} de l'Hamiltonien de l'Équation 2.3 [52].

Pour la méthode de Hartree-Fock, on admet qu'il est possible de trouver une approximation où finalement le terme à deux corps est remplacé par un terme ne dépendant que des variables d'un seul électron, l'action de tous les autres étant moyennée d'une certaine façon [53].

Les équations de Hartree-Fock doivent être résolues par un processus itératif. Il faut supposer une forme mathématique initiale des fonctions d'onde, les utiliser dans la définition des opérateurs Coulombien et d'échange, puis résoudre les équations de Hartree-Fock. On recommence ensuite le calcul avec les fonctions d'onde que l'on vient de trouver jusqu'à ce que chaque cycle de calcul laisse les énergies et les fonctions d'onde inchangées dans les limites du critère de convergence choisi, d'où le nom *champ auto-cohérent* (SCF, pour *Self-Consistent Field*) pour ce type de méthode [38, 54].

2.2.5 Au-delà de Hartree-Fock : effets de corrélation

Les équations de Hartree-Fock sont basées sur des équations monoélectroniques où les interactions électroniques ne sont prises en compte que de façon moyennée. En réalité, il faudrait tenir compte de l'ensemble des interactions instantanées entre électrons [55]. Les électrons se repoussent entre eux, de ce fait, ils ont tendance à se tenir à l'écart les uns des autres. Autrement dit, en réalité, leurs mouvements sont corrélés. L'énergie HF est supérieure à l'énergie réelle (exacte) car la fonction d'onde HF est formellement incapable de décrire le mouvement corrélé [56].

En 1955, Löwdin [57] définissait la différence d'énergie entre le HF et l'énergie exacte non relativiste (pour un Hamiltonien non relativiste simplifié) pour un système comme étant l'énergie de corrélation (*corrélation électronique*) [58-62], soit :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (2.36)$$

L'énergie de corrélation est une quantité négative.

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Une technique a considérablement gagné du terrain ces dernières années, jusqu'à devenir l'une des techniques les plus largement utilisées pour le calcul de la structure moléculaire ; il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour *density functional theory*) [38]. Elle est devenue un outil régulièrement utilisé par un grand nombre de chercheurs en chimie, physique, science des matériaux, génie chimique, géologie et autres disciplines [63]. La DFT est largement utilisée pour calculer les propriétés de l'état fondamental des atomes, des molécules, des solides et d'autres systèmes à plusieurs électrons [64].

L'idée centrale de la DFT est que seule la *densité électronique* ρ de l'état fondamental d'un système détermine entièrement les valeurs moyennes des grandeurs observables comme l'énergie [65]. Cette méthode s'attache à décrire la densité électronique, qui ne dépend que de 3 variables d'espace, au lieu de $3N$ pour la fonction d'onde multiélectronique Ψ (N étant le nombre d'électrons) [55]. Entre autres avantages, elle nécessite moins de programmation, moins de temps machine et, dans certain cas notamment pour les complexes des métaux de transition, elle permet d'obtenir un meilleur accord avec les résultats expérimentaux que les techniques de Hartree-Fock [38].

2.3.1 La densité électronique

Dans un système électronique (à N électrons), le nombre d'électrons par unité de volume dans un état donné représente la densité électronique pour cet état [66]. Pour le système à N électrons avec la fonction d'onde Ψ suivante :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \Psi(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) \quad (2.37)$$

Où \mathbf{r}_k et σ_k représentent respectivement, la coordonnée spatiale et la coordonnée de spin du k^e électron.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est définie comme l'intégrale multiple de $\Psi^*\Psi = |\Psi|^2$ sur les

coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes les coordonnées spatiales sauf celles de l'un des électrons⁵ [12, 56], soit :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\sigma d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.38)$$

$\rho(\mathbf{r})$ détermine la probabilité de trouver l'un des N électrons de spin arbitraire dans la position \mathbf{r} dans l'élément de volume $d\mathbf{r}$ tandis que les autres $(N - 1)$ électrons, également de spin arbitraire, ont des positions arbitraires dans l'état représenté par Ψ . Strictement parlant, $\rho(\mathbf{r})$ est une *densité de probabilité*, mais l'appeler densité électronique est une pratique courante.

La densité électronique possède quelques caractéristiques importantes :

- Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est un observable et peut être mesurée expérimentalement par diffraction des rayons X.
- Dans n'importe quelle position d'un atome, $\rho(\mathbf{r})$ présente un maximum avec une valeur finie, en raison de la force d'attraction exercée par la charge positive des noyaux.
- Clairement, $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive de trois variables spatiales seulement qui devient nulle à l'infini [12] :

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.39)$$

- L'intégration de la densité électronique sur tout l'espace donne alors le nombre total d'électrons N , c'est-à-dire :

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (2.40)$$

- La densité électronique est une distribution de charge statique ou locale. Bien que sa valeur soit différente pour chaque position d'électron \mathbf{r} , la structure de cette charge reste inchangée [67].

2.3.2 La densité de paire

Le concept de la densité électronique, qui fournit une réponse à la question "quelle est la probabilité de trouver un électron de spin arbitraire dans un élément de volume particulier alors que tous les autres électrons peuvent être n'importe où" peut être étendu à la probabilité de trouver non pas un électron mais une paire de deux électrons avec des spins σ_1 et σ_2 simultanément dans deux éléments de volume $d\mathbf{r}_1$ et $d\mathbf{r}_2$, tandis que les électrons $(N - 2)$ restants, ont des positions et des spins arbitraires. La quantité qui comprend cette information est la *densité de paires* $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ qui est définie comme :

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = N(N - 1) \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (2.41)$$

Cette quantité contient en fait toutes les informations sur la corrélation électronique. Elle est, également, positive, symétrique dans les coordonnées et normalisée au nombre total de paires d'électrons non distinctes $N(N - 1)$. De toute évidence, si les électrons n'interagissaient pas, la probabilité de trouver un électron en un point particulier de l'espace coordonnée-spin serait complètement indépendante de la position et du spin du deuxième électron et il serait possible

5. Parce que Ψ est antisymétrique pour l'échange d'électrons, la fonction de densité est indépendante de notre choix quant aux coordonnées de l'électron qui doivent être épargnées par l'intégration [56].

que les deux électrons se trouvent simultanément dans le même élément de volume. Dans ce cas, la densité de paires se réduirait à un simple produit des probabilités individuelles, soit :

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{N-1}{N} \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}') \quad (2.42)$$

Le facteur $(N-1)/N$ entre car les particules sont identiques. Du fait que la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \dots, \mathbf{x}_N)$ est antisymétrique, il vient que $\rho_2(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = -\rho_2(\mathbf{x}', \mathbf{x})$, c'est-à-dire la probabilité de trouver deux électrons avec le même spin au même point dans l'espace est nulle [68].

2.3.3 Modèle de Thomas-Fermi-Dirac

Le concept de base de la DFT est de permettre d'effectuer des calculs à grande vitesse de systèmes à plusieurs électrons en représentant le potentiel comme la fonctionnelle⁶ non pas des orbitales mais de la densité électronique [62].

Les premières tentatives d'utiliser la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ comme quantité fondamentale plutôt que la fonction d'onde pour obtenir des informations sur les systèmes atomiques et moléculaires et évaluer l'énergie électronique sont presque aussi anciennes que la mécanique quantique elle-même et remontent aux premiers travaux de L. H. Thomas [69] et E. Fermi [70, 71] à la fin des années 1920 [12, 72].

Thomas (1927), et indépendamment Fermi (1928), ont donné une prescription pour calculer l'énergie d'un système électronique exclusivement en termes de densité électronique. L'idée de base est que le nuage électronique peut être assimilé à un gaz uniforme d'électrons indépendants, c'est-à-dire n'interagissant pas entre eux, ce gaz peut être traité de manière classique plutôt que par des méthodes de mécanique quantique. Dans ce cadre l'énergie cinétique des électrons est fonction de la densité électronique [31, 73, 74], soit :

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 2,871 \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

Dans ce modèle (TF), l'énergie $T_{TF}[\rho(\mathbf{r})]$ est calculée en faisant l'approximation que chaque élément de volume contient une densité uniforme localement. Lorsque cette approximation est étendue aux fonctionnelles autres que l'énergie cinétique, on obtient ce que l'on appelle l'approximation de la densité locale ou LDA (*Local Density Approximation*) [73].

Thomas et Fermi ont négligé l'échange et la corrélation entre les électrons. Des efforts considérables ont été déployés pour améliorer ce modèle. La première et la plus importante étape a été l'inclusion de l'échange par P.A.M. Dirac en 1930 [75] qui a conduit au modèle de Thomas-Fermi-Dirac (TFD), Dirac a suivi le chemin de Thomas et Fermi et a considéré l'énergie d'échange du gaz d'électrons uniforme et il a formulé l'approximation locale pour l'échange encore en usage aujourd'hui [76, 77].

Le modèle TFD apporte une certaine amélioration par rapport au modèle TF en incluant une contribution d'échange à l'énergie potentielle de l'électron [78]. La fonctionnelle d'échange de la densité électronique est donnée par :

$$K_D[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.44)$$

6. Le nom *fonctionnel* indique la fonction d'une fonction, qui est la densité électronique dans notre cas [62].

Le modèle TFD a donné une approximation très simple et assez bonne du potentiel dans un atome. Cependant, le modèle n'a pas réussi à décrire la nature de la liaison entre les atomes dans les molécules et les solides. Teller [79] a livré le coup de grâce au modèle TFD lorsqu'il a montré qu'il ne pourrait jamais donner de liaison entre deux atomes. Dans les calculs pratiques, le modèle TFD n'a presque jamais été utilisé lorsque les équations de HF plus précises, mais plus compliquées, pouvaient être résolues.

Le défaut majeur du modèle TFD résidait dans son traitement brut de l'énergie cinétique d'un électron, qui dans le traitement statistique devenait proportionnel à la puissance $2/3$ de la densité de charge. En 1951, Slater [80] a proposé un autre modèle, dans lequel l'énergie cinétique serait traitée comme dans le modèle HF, où l'approximation statistique serait utilisée pour le terme d'échange. Ce modèle, qui corrige les déficiences majeures du modèle TFD, mais qui en même temps reste nettement plus simple que le modèle HF, est à la base de ce qui est devenu par la suite le modèle X_α [81].

Il s'est rendu compte depuis les débuts de la méthode X_α qu'une bonne première approximation de la solution du problème moléculaire peut être trouvée en superposant les densités de charge des atomes constituant la molécule [82].

Le développement du modèle de 1951 [80] concernait principalement le coefficient multipliant le potentiel d'échange. Slater avait appliqué l'approximation statistique directement au potentiel à un électron et obtenu, en unités atomiques Hartree,

$$V_{X_\alpha} = -3\alpha \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (2.45)$$

Où V_{X_α} est le potentiel d'échange à un électron et ρ est la densité de charge électronique totale [81], α est un paramètre réglable et X fait référence à l'échange. La valeur $\alpha = 1$ a été utilisée dans le potentiel d'échange original de Slater, tandis que la valeur $\alpha = 2/3$ conduit au potentiel dérivé de Gaspar [83] et Kohn et Sham. Cependant, une valeur entre ces deux limites doit être définie de manière optimale pour chaque système [84].

La méthode X_α , qui a été développée principalement pour les atomes et les solides, a également été utilisée pour les molécules, mais a été remplacée par les méthodes DFT de type Kohn-Sham plus précises [35].

2.3.4 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La DFT moderne est en principe une théorie exacte, construite sur la base solide des deux théorèmes prouvés par Hohenberg et Kohn (HK) [85] en 1964 [86-88]. Dans le travail original de HK, ces théorèmes n'ont été prouvés que sous des contraintes spécifiques, qui ont été ensuite allégées par Levy [89]. D'autres généralisations ont été introduites pour les systèmes à spin polarisé [90], pour les systèmes à température finie [91] et pour les systèmes relativistes [92, 93], [94].

Les deux théorèmes de HK s'énoncent :

Théorème 1. (Le théorème d'existence) *l'énergie totale de l'état fondamental électronique E_0 ainsi que d'autres observables de l'état fondamental sont complètement et uniquement déterminées par la fonction de densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.*

Théorème 2. (Le théorème variationnel) Pour un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné, Il existe une fonctionnelle universelle⁷ $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ présente son minimum lorsque $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Avec ces théorèmes, Hohenberg et Kohn ont pu montrer que pour un système électronique en interaction avec un état fondamental non dégénéré, sous l'influence d'un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, toutes les propriétés de l'état fondamental peuvent être exprimées comme une fonctionnelle unique $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Pour une telle propriété et sa fonctionnelle correspondante, l'énergie peut être exprimée par :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.46)$$

Où $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e + U_{e-e}$.

La densité minimisant l'énergie donne l'énergie et la densité correctes de l'état fondamental [95].

Ainsi le deuxième théorème peut être énoncé :

$$E[\rho_t(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (2.47)$$

$E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$ représente la véritable énergie de l'état fondamental correspondant à la vraie densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$ et $\rho_t(\mathbf{r})$ est une densité électronique d'essai qui doit satisfaire aux deux conditions suivantes $\int \rho_t(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ (N est le nombre d'électrons) et $\rho_t(\mathbf{r}) \geq 0$ pour tout \mathbf{r} (le nombre d'électrons par unité de volume ne peut pas être négatif) [35].

Le formalisme d'optimisation sous contrainte proposé par Levy [96] peut fournir, en principe, les densités de l'état fondamental. Cependant, il est encore plus difficile à mettre en œuvre que le principe variationnel original de la fonction d'onde [97].

Une formulation alternative de Levy [89, 96, 98] et Lieb [99-101], qui est plus générale et donne une définition plus intuitive de la fonctionnelle. Cette définition est très instructive, car elle :

- Étend la portée de la définition du fonctionnel d'une manière formellement plus traitable et clarifie sa signification physique ;
- Fournit un moyen pour déterminer la fonction exacte ;
- Conduit à la même densité d'état fondamental et à la même énergie minimale que dans l'analyse Hohenberg-Kohn, et s'applique également aux états fondamentaux dégénérés.

L'idée de Levy et Lieb (LL) est de définir une procédure de minimisation en deux étapes commençant par l'expression générale de l'énergie en termes de la fonction d'onde à plusieurs corps Ψ donnée par $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$. L'état fondamental peut être trouvé, en principe, par minimisation de l'énergie par rapport à toutes les variables dans Ψ . Cependant, supposons d'abord qu'on considère l'énergie uniquement pour la classe des fonctions d'onde qui ont la même densité $\rho(\mathbf{r})$. Pour toute fonction d'onde Ψ , l'énergie totale peut s'écrire :

$$E = \langle \Psi | \hat{T}_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{U}_{e-e} | \Psi \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.48)$$

⁷. Fonctionnelle universelle ne dépend pas du système électronique, indépendante du potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$.

Maintenant, si on minimise l'énergie (Éq. 2.48) sur la classe des fonctions d'onde de même densité $\rho(\mathbf{r})$, alors on peut définir une énergie unique et la plus basse pour cette densité :

$$E_{LL}[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \left[\langle \Psi | \hat{T}_e | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{U}_{e-e} | \Psi \rangle \right] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.49)$$

$$\equiv F_{LL}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.50)$$

Où la fonctionnelle Levy-Lieb de la densité est définie par :

$$F_{LL}[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} | \Psi \rangle \quad (2.51)$$

Sous cette forme, l'énergie $E_{LL}[\rho(\mathbf{r})]$ est bien une fonctionnelle de la densité et l'état fondamental est trouvé par minimisation de cette énergie.

La formulation de Levy-Lieb est beaucoup plus qu'une simple reformulation de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn (Éq. 2.46) [76] (pour plus de détails consulter "Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods" de Richard M. Martin, référence [76]).

2.3.5 Formulation de Kohn-Sham

Alors que la DFT basée sur le principe variationnel de (HK) qui utilise seulement la densité comme variable pour trouver l'énergie de l'état fondamental d'un problème à N électrons donne un certain nombre de résultats formels, elle ne fournit aucun schéma de calcul utile et aucune procédure générale pour calculer avec précision des différences d'énergie relativement faibles telles que les énergies d'excitation, les potentiels d'ionisation, les affinités électroniques ou les énergies de liaison des molécules [102, 103].

Deux difficultés sont immédiatement apparues. Premièrement, nous ne connaissons pas la forme de $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$. Donc, si on nous présentait la densité exacte d'un système, nous ne pourrions toujours pas évaluer l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$. Deuxièmement, nous n'avons pas de moyen pour calculer la densité électronique sans d'abord calculer la fonction d'onde, puis de l'intégrer pour obtenir la densité à partir de l'Équation 2.38. W. Kohn et L. J. Sham [104] ont suggérées en 1965 des solutions pragmatiques à ces deux problèmes [72].

Afin d'exploiter les deux théorèmes de (HK) et de trouver la densité de l'état fondamental du système, une formulation analytique de la fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ est nécessaire. L'ingéniosité de la méthode développée par Kohn-Sham (KS) consiste en la formulation de la fonctionnelle universelle HK en deux termes séparés pour l'énergie cinétique des particules indépendantes et celle de Hartree, y compris les entités restantes dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ (qui peut raisonnablement être approximée comme une fonctionnelle locale de la densité) [105].

C'est par analogie avec les méthodes de la fonction d'onde que Kohn et Sham ont proposé d'introduire la notion d'orbitale dans le formalisme DFT. Dans ce nouveau cadre, l'énergie cinétique dépend explicitement des orbitales, et s'écrit [106] :

$$T[\rho] = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi \right\rangle \quad (2.52)$$

où Ψ est la fonction d'onde de l'état fondamental.

L'approche de Kohn-Sham consiste à remplacer le système à plusieurs corps en interaction par un système de "référence" ou *auxiliaire* non interactif et de rechercher un potentiel externe

V_s . Puisqu'il n'y a pas de prescription unique pour choisir le système auxiliaire plus simple, c'est un *ansatz*⁸ qui reformule les problèmes. L'ansatz de Kohn et Sham suppose que la densité de l'état fondamental du système interactif original est égale à celle du système non interactif choisi [76, 103].

Ainsi pour un système auxiliaire à N électrons non interactifs se déplaçant dans le potentiel de Kohn-Sham (*potentiel local effectif*) $V_s(\mathbf{r})$, l'Hamiltonien est :

$$\widehat{H}_s = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.53)$$

et la fonction d'onde de l'état fondamental Ψ_s est la solution de l'équation auxiliaire de Schrödinger à plusieurs électrons [12, 97],

$$\widehat{H}_s \Psi_s = E_s \Psi_s \quad (2.54)$$

Supposons qu'il existe une fonction d'onde à un seul déterminant Ψ_s capable de reproduire la densité électronique de la fonction d'onde exacte. Supposons en plus que les électrons associés aux orbitales ϕ_i n'interagissent pas entre eux [106]. L'équation de l'énergie cinétique s'écrit alors :

$$T_s[\rho] = \left\langle \Psi_s \left| \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \Psi_s \right\rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.55)$$

La fonction d'onde de Kohn-Sham Ψ_s est un déterminant de Slater :

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\phi_1, \dots, \phi_i] \quad (2.56)$$

où ϕ_i est l'orbitale de Kohn-Sham satisfaisant l'équation de Kohn-Sham à un électron,

$$\widehat{h}_s \phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.57)$$

$$V_s(\mathbf{r}) \equiv V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{xc}(\mathbf{r}_1) \quad (2.58)$$

où :

- $V_{\text{ext}} = -\sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_1|}$ est le potentiel externe d'attraction noyaux ;
- $\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2$ est le potentiel de répulsion Coulombienne ;
- $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ est le potentiel d'échange-corrélation.

Les équations (2.57) et (2.58) sont appelées *les équations de Kohn-Sham*.

La densité de l'état fondamental peut être calculée via l'orbitale occupé ϕ_i :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 \quad (2.59)$$

8. Ansatz : tentative, approche. Une hypothèse mathématique, en particulier sur la forme d'une fonction inconnue, qui est faite afin de faciliter la résolution d'une équation ou d'un autre problème [Oxford English Dictionary].

Bien entendu, l'énergie cinétique sans interaction n'est pas égale à la véritable énergie cinétique du système en interaction, c'est-à-dire, $T_s \neq T$, même si les deux systèmes partagent la même densité. Kohn et Sham ont expliqué cela en introduisant la séparation suivante de la fonctionnelle $F[\rho]$ [12].

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.60)$$

où l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ est définie comme :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee} - J[\rho]) \quad (2.61)$$

où $T[\rho]$ correspond à l'énergie cinétique du système *réel*, $T_s[\rho]$ l'énergie cinétique du système *fictif*, E_{ee} l'énergie *totale* liée aux répulsions électroniques et $J[\rho]$ l'énergie coulombienne *classique* de répulsion électron-électron [55].

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ a la particularité de contenir tous les termes de la théorie fonctionnelle de densité dont les expressions analytiques sont inconnues. La fonctionnelle d'échange-corrélation contient une partie de l'énergie cinétique, $T[\rho] - T_s[\rho]$, qui représente la différence entre l'énergie cinétique des électrons supposés indépendants et celle des électrons en interaction. Il est à noter qu'une telle contribution ne fait pas partie de l'énergie de corrélation calculée dans les méthodes basées sur la fonction d'onde [73, 106].

La fonctionnelle d'énergie totale peut alors être écrite sous la forme d'une expression exacte appelée fonctionnelle de Kohn-Sham :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.62)$$

Elle peut être également reformulée comme suit :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.63)$$

où :

- $T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla_i^2 | \phi_i \rangle$
- $J[\rho] = E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$
 $= \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$
- $E_{ne}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -\sum_i^N \int \sum_I^{N_I} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_1|} |\phi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1$

a) Le cycle auto-cohérent

Pour résoudre les équations de KS, une méthode itérative est nécessaire. Similairement à la méthode HF, on utilise l'approche du champ auto-cohérent (SCF) en raison de la dépendance de V_{eff} du $\rho(\mathbf{r})$.

Nous choisissons d'abord une densité électronique initiale d'essai, $\rho_0(\mathbf{r})$. En introduisant cette densité dans l'Équation 2.58, on peut évaluer le potentiel effectif V_{eff} , ce qui conduit à son tour à la résolution de l'ensemble des équations indépendantes de Kohn-Sham (Éq. 2.57). La fonction d'onde trouvée, est ensuite utilisée pour construire une nouvelle densité $\rho(\mathbf{r})$ qui peut

être réutilisée pour le calcul d'un nouveau potentiel effectif. La [Figure 2.1](#) résume les différentes étapes de la résolution des équations de KS par la méthode du champ auto-cohérent [\[19, 105\]](#).

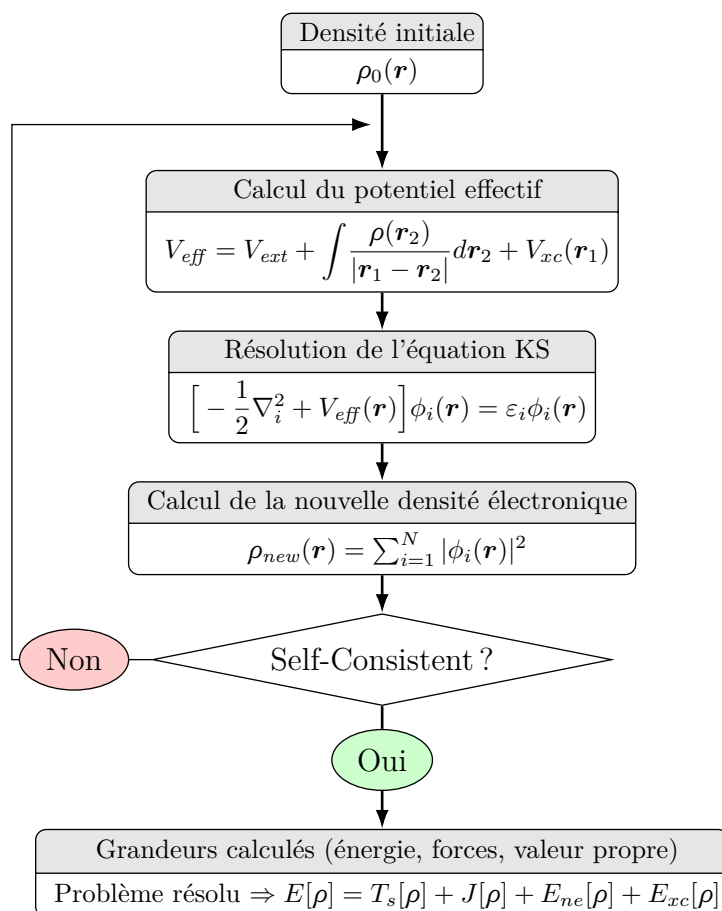


Fig. 2.1 – Schéma de la procédure auto-cohérente pour résoudre les équations KS [\[105\]](#)

Il convient de souligner ici quelques points sur le formalisme KS. Premièrement, il est formellement exact, en supposant que l'on puisse trouver le potentiel exact d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$. Deuxièmement, nous avons projeté la solution du problème à N électrons en interaction en termes d'électrons non interactifs dans un potentiel externe V_{eff} . Ceci est d'une grande importance pratique. La fonction d'onde de l'état fondamental du système sans interaction est juste un déterminant de Slater de N orbitales, les orbitales dites de Kohn-Sham, avec les valeurs propres E_α les plus basses. Il est relativement facile de résoudre les équations de Kohn-Sham pour ces orbitales à une seule particule, même pour quelques centaines d'électrons. Les équations de Kohn-Sham ressemblent formellement beaucoup aux équations auto-cohérentes de Hartree, la seule différence étant la présence du potentiel d'échange-corrélation. Cela les rend beaucoup plus simples à résoudre que les équations de Hartree-Fock, dans lesquelles le potentiel dépend de l'orbitale. Dans les équations de Kohn-Sham et Hartree, le potentiel effectif est le même pour chaque orbitale [\[103\]](#). Cependant, le formalisme KS n'attribue aucune interprétation formelle aux orbitales calculées et aux valeurs propres [\[19\]](#).

2.3.6 Énergie d'échange et de corrélation

Le formalisme de Kohn-Sham permet un traitement exact de la plupart des contributions à l'énergie électronique d'un système atomique ou moléculaire, y compris la majeure partie

de l'énergie cinétique. Toutes les parties restantes -*inconnues*- sont regroupées dans la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Celle-ci incluent la partie non classique de l'interaction électron-électron ainsi que la correction de l'auto-interaction et la composante de l'énergie cinétique non couverte par le système de référence sans interaction.

De toute évidence, toute l'effort consistant à appliquer le schéma de Kohn-Sham en tant qu'outil pour maîtriser l'équation de Schrödinger n'a de sens que si des approximations explicites de cette fonctionnelle sont disponibles. La forme de cette fonctionnelle est inconnue ; cependant, s'il était déterminé exactement, l'Équation 2.63 fournirait l'énergie exacte de l'état fondamental pour le système.

La qualité de l'approche de la fonctionnelle de densité dépend uniquement de la précision de l'approximation choisie de E_{xc} . En général, les fonctionnelles approchées sont développées soit par un examen de la physique fondamentale relative aux interactions électron-électron, soit par l'ajustement de paramètres sous diverses formes fonctionnelles à des données expérimentales. Bien que la première approche soit plus élégante, la seconde produit souvent des fonctionnelles très précises pour les applications chimiques [12, 107].

Les méthodes DFT se différencient donc par les approximations utilisées pour obtenir une estimation raisonnable de E_{xc} . En pratique, il existe trois grandes familles de fonctionnelles d'échange-corrélation (E_{xc}). La première est basée sur *l'approximation de la densité locale* (LDA, pour *Local Density Approximation*) et repose sur l'utilisation du modèle du gaz uniforme d'électrons dans lequel les termes d'échange et de corrélation par électron peuvent être déterminés. Ce modèle du gaz uniforme d'électrons n'étant pas satisfaisant dans la plupart des systèmes moléculaires d'intérêt, une seconde génération de fonctionnelles a été développée et repose principalement sur la prise en compte à la fois de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ mais aussi sur son gradient $\Delta\rho(\mathbf{r})$ (*méthodes des gradients corrigés* ou *approximation du gradient généralisé* GGA d'après son acronyme anglais *Generalized Gradient Approximation*). Enfin, la troisième génération de fonctionnelles correspond aux *fonctionnelles hybrides* [55].

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ est habituellement divisée en deux composantes, la fonctionnelle d'échange $E_x[\rho]$ et la fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho]$,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.64)$$

$$= \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.65)$$

$$= \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.66)$$

où chaque fonctionnelle est une fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule au point \mathbf{r} , mais dépend de toute la distribution de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ qui est à son tour, divisée en composantes dépendant de la densité $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ et $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$, est supposée être une fonction de la densité locale $\rho(\mathbf{r})$ dans la (LDA), ou une fonction de $\rho(\mathbf{r})$ et $\nabla\rho(\mathbf{r})$ dans la (GGA) [108-110].

a) L'approximation de la densité locale (LDA et LSDA)

Afin de développer des approximations, nous avons besoin d'un modèle comme point de départ. Dans la majorité des fonctionnelles d'échange-corrélation, le gaz homogène d'électrons

est utilisé. Le modèle de gaz homogène d'électrons est appliqué localement en utilisant uniquement la densité [111].

La plus importante et la plus courante des approximations qui ont été utilisées est l'approximation de densité locale (LDA). Déjà dans leur article [104], Kohn et Sham ont souligné que les solides peuvent souvent être considérés comme proches de la limite du gaz homogène d'électrons. Dans cette limite, Il est connu que les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local, Kohn et Sham ont proposé d'utiliser l'approximation de la densité locale (LDA) (ou plus généralement l'approximation de densité de spin locale (LSDA)), dans laquelle un système plus simple qui se prête à un traitement exact et peut donc être utilisé pour guider notre compréhension de $E_{xc}[\rho]$. Un tel modèle est celui du gaz d'électrons uniforme, qui consiste en un système de volume infini distribué de manière homogène, électriquement neutre, contenant un nombre infini d'électrons. La densité, $\rho(\mathbf{r})$, est constante dans tout le gaz [27, 72, 76]. Dans l'approximation (LDA), l'énergie d'échange-corrélation par unité de volume est :

$$\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.67)$$

et on peut trouver l'énergie totale d'échange-corrélation du système en intégrant sur le volume

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]d\mathbf{r} \quad (2.68)$$

$$= \int \rho(\mathbf{r}) \left(\varepsilon_x^{hom}[\rho] + \rho(\mathbf{r})\varepsilon_c^{hom}[\rho] \right) d\mathbf{r} \quad (2.69)$$

où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(\mathbf{r})$, $\varepsilon_x^{hom}[\rho]$ est l'énergie d'échange exacte donnée par Dirac :

$$\varepsilon_x^{hom}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{0,458}{r_s} [u.a.] \quad (2.70)$$

où

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (2.71)$$

est la distance inter-électronique moyenne exprimée en unités atomiques.

et $\varepsilon_c^{hom}[\rho]$ est l'énergie de corrélation d'un gaz homogène d'électrons qui, contrairement à l'énergie d'échange, n'a pas d'expression analytique simple et son calcul est difficile et demande beaucoup de temps. Pour contourner ces problèmes, des simulations numériques quantiques de Monte-Carlo ont été utilisés par de nombreux chercheurs et les résultats obtenus sont d'une grande précision.

Ainsi le potentiel d'échange-corrélation est donné par :

$$V_{xc}[\rho] = \varepsilon_{xc}[\rho] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta\varepsilon_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.72)$$

En négligeant les corrélations et en ne considérant que l'énergie d'échange du gaz uniforme d'électrons, ce potentiel s'écrit :

$$V_x = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (2.73)$$

En général, lorsque les effets de corrélations sont inclus, V_{xc} associé à l'approximation LDA prend la forme :

$$V_{xc} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \alpha(\rho) \rho^{1/3} \quad (2.74)$$

où $\alpha(\rho)$ est une fonction de ρ qui dépend de l'approximation utilisée dans le calcul de l'énergie de corrélation du gaz d'électrons [109].

Pour les systèmes dans lesquels les densités de spin α et de spin β sont différentes (systèmes à couche ouverte), la LDA devient (LSDA) pour *Local Spin Density Approximation*, dans laquelle des densités de spin individuelles, $\rho_\alpha[\mathbf{r}]$ et $\rho_\beta[\mathbf{r}]$, sont utilisées. Cette approximation consiste essentiellement à remplacer l'énergie d'échange-corrélation par une expression de spin polarisé [31, 72] :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int (\rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r})) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.75)$$

$$= \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.76)$$

La pratique courante dans la LSDA consiste à interpoler entre les densités d'énergie d'échange-corrélation (ε_{xc}^P) entièrement polarisées et (ε_{xc}^U) non polarisées en utilisant une fonction d'interpolation qui dépend de la densité de magnétisation ζ :

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho, \zeta] = f(\zeta) \varepsilon_{xc}^U[\rho] + (1 - f(\zeta)) \varepsilon_{xc}^P[\rho] \quad (2.77)$$

Une expression appropriée pour la fonction d'interpolation $f(\zeta)$ a été proposée par von Barth et Hedin [90] :

$$f^{vBH}(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2} \quad (2.78)$$

Une formule de corrélation plus réaliste, basée sur l'*approximation de phase aléatoire* (RPA), a été proposée par VWN [92]

$$\varepsilon_c^{VWN}[\rho, \zeta] = \varepsilon_c^U[\rho] + \left(\frac{f(\zeta)}{f''(0)}\right) [1 - \zeta^4] \varepsilon_c^A[\rho] + f(\zeta) \zeta^4 (\varepsilon_c^P[\rho] - \varepsilon_c^U[\rho]) \quad (2.79)$$

où ε_c^U et ε_c^P sont, respectivement, les densités d'énergie de corrélation pour le gaz uniforme non polarisé et entièrement polarisé, et ε_c^A a la même expression que les précédentes, mais avec des coefficients d'adaptation différents [31].

Cette approche est semblable à la méthode UHF et porte le nom *Unrestricted Kohn-Sham* (UKS).

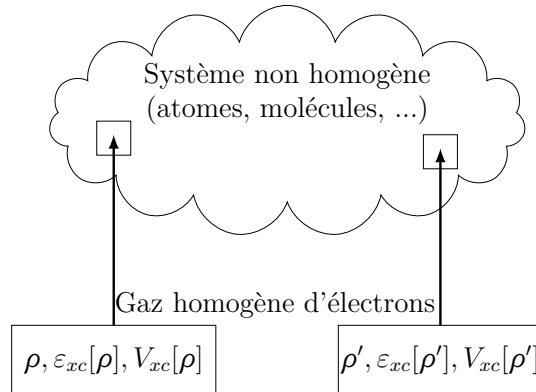


Fig. 2.2 – Représentation schématique de l'approximation de densité locale [111].

L'approximation de densité locale est l'une des méthodes DFT les plus simples, qui suppose que la densité se comporte localement comme un gaz uniforme d'électrons. En général, cela ne conduit pas à une description précise des propriétés moléculaires, mais si l'on fait dépendre $E_x[\rho]$ et $E_c[\rho]$ du gradient de la densité, donnant une DFT corrigée par gradient ou *l'approximation du gradient généralisé* (GGA), les résultats sont beaucoup plus précis [56].

b) L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation LSDA est inutile pour la thermochimie. Ce modèle a été développé dans la limite de densité variant lentement, ce qui est loin d'être le cas dans les atomes et les molécules. Une prochaine étape logique consiste à inclure, non seulement la densité $\rho(\mathbf{r})$ en un point particulier r , mais de compléter la densité par des informations sur le gradient de la densité de charge, $\nabla\rho(\mathbf{r})$ pour tenir compte des inhomogénéités de la densité électronique réelle. En d'autres termes, nous interprétons l'approximation de la densité locale comme le premier terme d'une expansion de Taylor de la densité uniforme,

$$E_{xc}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r} + \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{\sigma'=\alpha,\beta} C_{xc}^{\sigma,\sigma'}(\rho_\alpha, \rho_\beta) \frac{\nabla\rho_\sigma}{\rho_\sigma^{2/3}} \frac{\nabla\rho_{\sigma'}}{\rho_{\sigma'}^{2/3}} + \dots \quad (2.80)$$

cette forme de fonctionnelle est appelée *l'approximation d'expansion de gradient* (GEA) pour *Gradient Expansion Approximation* en anglais [12, 111].

L'idée originale de l'utilisation du gradient étendu a été apparue dans l'article de Kohn et Sham [104] et ensuite mise en œuvre par d'autres chercheurs tel que Herman et al. [112]. Les premières tentatives pour améliorer les fonctionnelles par l'approximation (GEA), dans laquelle $E_{xc}[\rho]$ a été développé dans la série de Taylor par rapport à ρ et tronqué à un terme linéaire, n'ont pas beaucoup amélioré les résultats [14]. En effet, dans la pratique, les résultats sont souvent pires que la LSDA [111], notamment pour les systèmes fortement variables tels que les atomes et les molécules où la GEA ne prévoit pas mieux l'énergie d'échange-corrélation. Langreth et ses collaborateurs [113] ont expliqué ce mauvais résultat et ont suggéré des fonctionnelles modifiées pour résoudre le problème. Une explication plus intuitive du problème a été fournie par Perdew [114, 115] (pour plus de détails consulter la page 12 de la référence [64]).

Afin de remédier aux problèmes de l'approximation GEA toute en gardant l'idée de l'utilisation du gradient et en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique réelle, Langreth et Perdew [116] puis Langreth et Mehl [117], Perdew et Wang [118], Perdew [119] et Becke [120] ont suggéré l'approximation du gradient généralisé GGA. L'idée principale du GGA est que le pire problème de l'expansion du gradient - la partie parasite à longue portée du trou xc - peut être résolu par une procédure de coupure d'espace réel. Une forme de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation GGA est donnée explicitement dans [118, 119], qui est souvent appelée Perdew-Wang'86 ou PW86. Sous cette forme, il faut introduire une densité de coupure ρ_c , en dessous de laquelle la contribution GGA doit être écartée. Cette densité de coupure doit être déterminée de manière à satisfaire la règle de somme des trous d'échange et de corrélation. Afin de surmonter cette complication, Perdew et Wang [121] ont proposé un nouveau formulaire qui n'introduit aucun seuil [122]. Ce nouveau formalisme du GGA est appelé Perdew-Wang'91 ou plus simplement PW91. La fonction dite PBE a été proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof [123, 124], ce qui est un peu plus empirique dans un sens mais simplifié par rapport à PW91.

Bien que l'idée de base de la GGA soit simple, les calculs détaillés sont assez techniques et

prennent du temps [1, 125].

Dans l'approximation GGA l'énergie d'échange-corrélation s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.81)$$

$$\equiv \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho, |\nabla\rho|] d\mathbf{r} \quad (2.82)$$

Plusieurs formes de la fonctionnelle F_{xc} ont été proposées dans la littérature, y compris les trois formes largement utilisés de Becke (B88) [120], PW91 [121], et PBE [123]. La plupart des autres approximations proposées conduisent à une valeur de F_{xc} qui se situe entre celles obtenues par les B88, PW91 et PBE [105]. (On trouve beaucoup de détails sur les énergies d'échanges et de corrélations de la GGA dans les références [31, 125]).

Dans leur article [118], Perdew et Wang donnent des valeurs de l'énergie d'échange E_x , de quelques élément chimique, obtenues par différentes approximations et comparées avec les valeurs exactes. Les densités de Hartree-Fock ont été utilisées dans chaque cas. La comparaison des résultat (Tab. 2.2) montre que les plus grandes erreurs relatives sont de 14% pour LDA, 6% pour GEA, 1% pour GGA.

Tab. 2.2 – Les énergies d'échange E_x (en u.a.) d'atomes neutres avec des densités Hartree-Fock non relativistes [118].

Atome	LSDA	GEA	GGA	Exacte
H	-0,268	-0,294	-0,311	-0,3125
He	-0,884	-0,970	-1,033	-1,026
Li	-1,538	-1,675	-1,789	-1,781
Be	-2,31	-2,50	-2,68	-2,67
Ne	-11,03	-11,55	-12,22	-12,11
Ar	-27,86	-28,86	-30,29	-30,18
Zn	-65,63	-67,36	-69,93	-69,7
Kr	-88,6	-90,7	-93,8	-93,9
Xe	-170,6	-173,9	-178,6	-179,1

La GGA ne corrige pas systématiquement certains des problèmes de la LDA

- Réduit l'erreur dans les énergies de formation, mais pas dans la longueur de liaison dans les molécules.
- Il décrit de meilleures liaisons hydrogène.
- Tendent (mais pas systématiquement) à réduire l'erreur d'énergies et de longueur de liaison dans les solides.
- Il stabilise le fer magnétique BCC.

2.3.7 L'interactions de type Hubbard : DFT+U

Bien que la DFT conventionnelle (LDA ou GGA) fournit généralement de bonnes prédictions, elle n'a pas réussi à décrire avec précision les propriétés physiques notamment la structure électronique des systèmes fortement corrélés tels que les oxydes de métaux de transition ou les éléments et les composés des terres rares qui contiennent de nombreux électrons dans

les couches d ou f partiellement remplies. Cet échec est dû principalement à la surestimation de la délocalisation des électrons et aux grosses erreurs dans les interactions interatomiques coulombienne et d'échange. Du fait que la DFT conventionnelle n'annule pas correctement l'auto-interaction électronique parasite, la répulsion électron-électron est beaucoup trop importante [126-129].

Afin de mieux décrire les systèmes fortement corrélés et de corriger les erreurs introduites par la DFT standard pour ces systèmes, différentes méthodes ont été développées. Une de ces méthodes est la DFT+ U (LDA+ U ou GGA+ U) qui implique des calculs de type LDA ou GGA couplés à une interaction supplémentaire dépendante de l'orbite, cette interaction supplémentaire n'est généralement considérée que pour les orbitales de type atomique hautement localisées sur le même site [3]. L'approche DFT+ U a été mise en œuvre pour atténuer les conséquences de l'auto-interaction résiduelle, elle inclut explicitement l'interaction coulombienne entre les électrons sur un seul site dans la fonctionnelle d'énergie totale d'une manière similaire au terme U du modèle Hubbard [126, 130].

La DFT+ U peut reproduire des données expérimentales aussi précisément que l'approche fonctionnelle hybride, mais avec des efforts de calcul beaucoup plus faibles ainsi le potentiel Hubbard U joue un rôle important dans l'obtention de résultats de bande interdite en bon accord avec les résultats expérimentaux [131, 132].

En DFT+ U , la fonctionnelle d'énergie totale E_{DFT+U} est donnée par la formule suivante [133] :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} - \frac{1}{2}U.N(N-1) + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.83)$$

où n_i et n_j sont les occupations des orbitales i et j et E_{DFT} représente l'énergie totale de la DFT conventionnelle.

2.4 Résolution des équations KS

Malgré la grande simplification du problème d'origine apporter par le remplacement du système à plusieurs corps par un système mono-particule, deux difficultés subsistent pour des calculs pratiques et efficaces : une fonction d'onde doit être calculée pour chacun des $\sim 10^{23}$ électrons du système, et la description correcte des fonctions d'onde électroniques, s'étendant sur le solide entier, nécessite un ensemble de base infini. Pour surmonter ces deux problèmes, des calculs impliquant des systèmes périodiques sont effectués en utilisant le théorème de Bloch pour décrire les fonctions d'onde électroniques [19].

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite la définition de quelques paramètres fondamentaux dans un espace mathématique (réseau réciproque) afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

2.4.1 La première zone de Brillouin

La *première zone de Brillouin*, appelée souvent *zone de Brillouin* ou simplement (BZ), est la cellule de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Si nous construisons une cellule primitive suivant la même construction que celle décrite pour la cellule de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais, nous obtenons un polyèdre dans l'espace réciproque, c'est la zone de Brillouin, autrement dit, elle est n'importe quelle cellule élémentaire primitive du réseau réciproque.

Deux exemples de la construction du BZ et les notations largement utilisées pour les points dans la BZ sont illustrées à la Figure 2.3 [76, 109, 134].

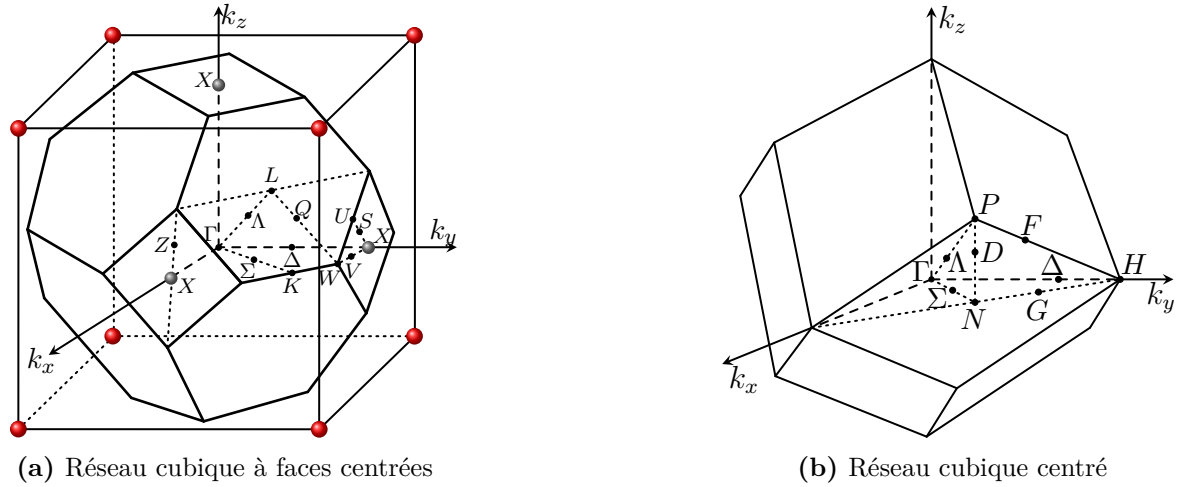


Fig. 2.3 – Illustration schématique de la première zone de Brillouin [135].

De même qu'un point dans l'espace réel peut être décrit par un vecteur \mathbf{r} , un point dans l'espace réciproque peut être décrit par un vecteur \mathbf{k} . Puisque \mathbf{k} a l'unité de l'inverse d'une longueur, on l'appelle souvent *vecteur d'onde*. Il est également étroitement lié à l'impulsion et à l'énergie, par exemple l'impulsion et l'énergie cinétique d'une particule libre [136].

Pour trois dimensions, le volume de la zone de Brillouin est généralement mesuré en unités de \AA^{-3} ou a_0^{-3} , et est donné par

$$\Omega_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{|(\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3|} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_p} \tag{2.84}$$

où Ω_p est le volume d'une cellule primitive [109].

L'ensemble des cellules de Wigner-Seitz adjacentes à la première zone de Brillouin est appelé seconde zone de Brillouin, et ainsi de suite [137].

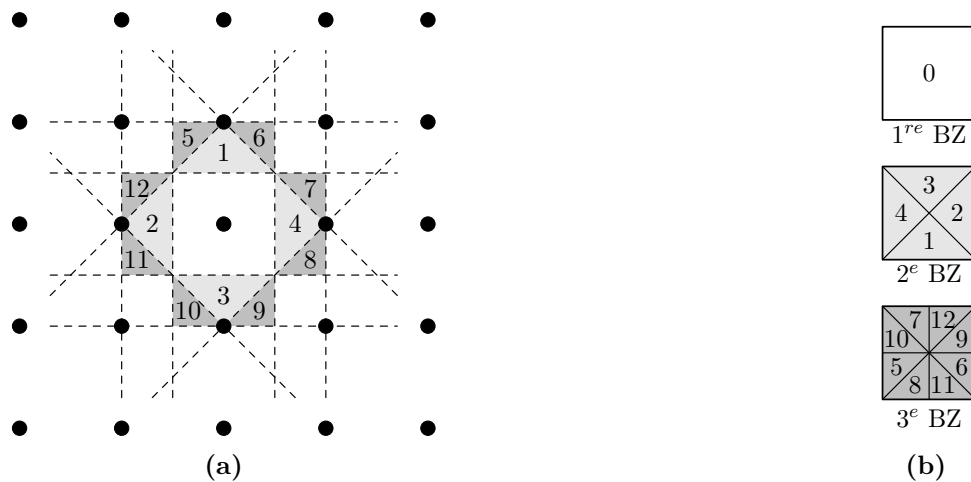


Fig. 2.4 – (a) Construction des zones de Brillouin bi-dimensionnelles. (b) première, deuxième et troisième zone de Brillouin en deux dimensions [109].

2.4.2 Potentiel périodique

Les matériaux cristallins ont une structure périodique des atomes. De fait que la structure électronique de l'état fondamental doit être également périodique, avec la même distribution de charge dans chaque cellule unitaire, nous constatons que le potentiel $U(\mathbf{r})$ est *périodique*, avec

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \quad (2.85)$$

Dans un matériaux cristallins, la régularité de l'ordre géométrique s'étend sur des distances grandes par rapport aux distances atomiques. On peut donc représenter un solide cristallin par un *potentiel périodique* qui tient compte des atomes ionisés, appelés parfois cœurs ioniques, et des charges électroniques [138, 139].

Les conséquences de la présence d'un potentiel périodique dans un cristal sont d'une importance primordiale pour la description des propriétés électroniques dans un solide cristallin. En particulier, les propriétés cinématiques des électrons sont profondément modifiées, ainsi que le spectre d'énergie, les conductivités de charge et thermiques, les propriétés magnétiques, etc [140].

Le problème des électrons dans un solide est, en principe, un problème à plusieurs électrons, puisque l'Hamiltonien total regroupe non seulement les potentiels à un électron décrivant les interactions des électrons avec les noyaux atomiques massifs, mais aussi les potentiels de paires décrivant les interactions électron-électron. Dans l'approximation des électrons indépendants, ces interactions sont représentées par un potentiel effectif à un électron. Le choix de ce potentiel présente un problème complexe. Nous remarquerons simplement que, quelle que soit la forme de ce potentiel effectif à un électron, si le cristal est parfaitement périodique, il doit vérifier l'Équation 2.85.

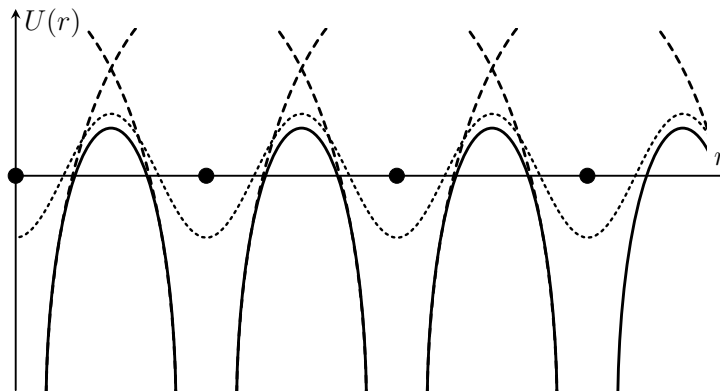


Fig. 2.5 – Potentiel cristallin typique représenté le long d'une rangée d'ions et le long d'une ligne passant par le milieu de la région entre deux plans d'ions. (Les cercles pleins sont les sites d'équilibre des ions; les courbes en trait plein représentent le potentiel le long de la ligne d'ions; les courbes en pointillés évoquent le potentiel le long d'une ligne passant entre les plans d'ions; les courbes en tirets symbolisent le potentiel des ions isolés).

Qualitativement, on peut s'attendre à ce qu'un potentiel cristallin typique ait la forme représentée par la Figure 2.5, ressemblant aux potentiels atomiques individuels tout près de l'ion, et s'aplatissant dans les régions entre les ions.

Nous sommes ainsi amené à étudier les propriétés générales de l'équation de Schrödinger

à un seul électron,

$$H\Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right) \Psi = E\Psi \quad (2.86)$$

qui découlent du fait que le potentiel U a la périodicité (Éq. 2.85). L'équation de Schrödinger d'un électron libre est un cas particulier de l'Équation 2.86 (bien que très pathologique sous certains aspects), le potentiel nul étant l'exemple le plus simple de potentiel périodique.

Les électrons indépendants qui obéissent chacun à une équation de Schrödinger à un seul électron dans un potentiel périodique sont appelés *électrons de Bloch* (par opposition aux "électrons libres", qui sont les électrons dans un potentiel périodique partout nul). Les états stationnaires des électrons de Bloch ont une propriété très importante, conséquence générale de la périodicité du potentiel U . Cette propriété va être développée dans ce qui suit [141].

2.4.3 Théorème de Bloch et ondes planes

Le *théorème de Bloch*⁹ stipule que les fonctions d'onde de l'Hamiltonien à un électron (Éq. 2.86) peuvent être choisies pour avoir la forme d'ondes planes que multiplie une fonction ayant la périodicité du réseau de Bravais. Autrement dit, les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique doivent être de la forme simple :

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.87)$$

où \mathbf{k} appartient à la première zone de Brillouin et $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ a la périodicité du réseau cristallin [138, 140, 141, 143, 144], à savoir :

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.88)$$

Attention à ne pas confondre $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ avec le potentiel périodique du réseau $U(\mathbf{r})$! L'indice \mathbf{k} fait référence au fait que la fonction $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ peut être modifiée en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} qui est utilisé comme nombre quantique pour étiqueter l'état électronique [109, 145].

Les fonctions d'onde exprimées par l'Équation 2.87 sont appelées *fonctions d'onde de Bloch* ou *états de Bloch*. On les appelle aussi *orbitales cristallines* car elles s'étendent sur des grandes distances par rapport aux distances interatomiques. Elles sont périodiques dans l'espace de \mathbf{r} et dans l'espace réciproque \mathbf{k} [139, 146].

Une autre façon d'énoncer le théorème de Bloch est d'utiliser la périodicité du réseau de $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Cela permet de reformuler le théorème de Bloch sous une forme alternative (mais équivalente),

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.89)$$

La partie périodique peut être étendue à l'aide d'un ensemble discret d'ondes planes dont les vecteurs d'onde sont des vecteurs de réseau réciproques du cristal,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.90)$$

9. Le théorème de Bloch, parfois également dénommé Floquet-Bloch, puisqu'il a été énoncé par F. Bloch en généralisant à 3 dimensions un résultat obtenu à une dimension par le mathématicien G. Floquet [142].

En effet, la fonction d'onde à une particule peut être exprimée comme une somme d'ondes planes, il en résulte une forme utile et courante pour la fonction d'onde de Bloch,

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.91)$$

Il est possible d'utiliser l'une des trois descriptions ci-dessus pour obtenir les avantages de la symétrie translationnelle périodique via le théorème de Bloch. Les trois énoncés ci-dessus décrivent les mêmes propriétés physiques [19, 109, 138, 145].

Des démonstrations complètes du théorème de Bloch peuvent être trouvées dans plusieurs ouvrages (par exemple [53], [103], [141] ...).

Pour une valeur de \mathbf{k} donnée, l'équation de Schrödinger (Éq. 2.86) possède un nombre discret de solutions. Lorsque \mathbf{k} varie, celles-ci donnent naissance à des bandes d'énergie permises pour les électrons [147].

Pour les conséquences du théorème de Bloch, nous mentionnons ici l'une des plus importantes : la densité électronique périodique. Nous nous attendons à ce que dans un solide périodique la densité de probabilité électronique, $|\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2$, puisse varier entre différents points dans une maille élémentaire donnée. Ceci est autorisé par l'Équation 2.87, comme :

$$|\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}|^2 |u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = |u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.92)$$

et la fonction $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, bien que périodique, ne doit pas nécessairement être constante, elle peut donc varier dans une maille élémentaire donnée. Nous nous attendons également à ce que la densité électronique globale soit égale en un point donné \mathbf{r} dans une maille élémentaire et le point équivalent $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ dans une autre maille élémentaire. Cela découle également du théorème de Bloch, comme de l'Équation 2.89,

$$\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|^2 |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.93)$$

de sorte qu'il y a une probabilité égale de trouver un électron donné en \mathbf{r} ou en $\mathbf{r} + \mathbf{R}$, ce qui implique une densité de charge égale aux deux points [138, 145, 148].

2.4.4 Énergie de coupure E_{cut}

Dans l'Équation 2.91, le nombre d'ondes planes : $|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ est infini ce qui rend la description exacte d'une fonction d'onde à particule unique irréalisable numériquement. Or un ensemble représentatif mais fini de points- \mathbf{k} est suffisant pour une description précise de la structure électronique. En plus, ce sont les ondes planes à plus basse énergie cinétique qui sont les plus importantes physiquement dans l'ensemble de la base d'ondes planes que celles à très hautes énergies, et par conséquent il est logique et pratique de tronquer la base d'onde plane [6, 149]. Cette troncature repose sur le fait que le potentiel de Kohn-Sham $V^{KS}(\mathbf{G})$ converge rapidement avec l'augmentation du module de \mathbf{G} . Pour cette raison, à chaque point- \mathbf{k} , seuls les vecteurs \mathbf{G} avec une énergie cinétique ($\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$) inférieure à une coupure maximale donnée (énergie de coupure E_{cut}) :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.94)$$

sont inclus dans la base. Avec ce choix de base, la précision du calcul dans les approximations de la DFT est contrôlée par un seul paramètre, à savoir l'énergie de coupure E_{cut} [150]. Cette énergie correspond à une troncature de l'espace réciproque comme illustré sur la Figure 2.6-(b). Son volume est celui d'une sphère, $\frac{4\pi}{3}(2E_{cut})^{3/2}$. Alors le nombre total d'ondes planes N_{pw} par atome est donné en (u.a) par :

$$N_{pw} \cdot N_{atom} \approx \frac{4\pi}{3} \frac{(2E_{cut})^{3/2}}{\Omega_{BZ}} \quad (2.95)$$

avec N_{atom} est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire et Ω_{BZ} est le volume de la zone de Brillouin [151].

L'énergie de coupure détermine, alors, le nombre d'ondes planes utilisées dans les calculs, elle contrôle la convergence numérique et dépend fortement des éléments qui sont présents dans le système sous investigation [151, 152]. Le choix de la valeur de E_{cut} affecte, donc, la précision des calculs et doit être soigneusement vérifié avec des tests de convergence simples [19]. Plus la valeur de E_{cut} est grande, meilleure est la description de la fonction d'onde [153]. Cela est, évidemment, couteux en temps de calcul et en ressources informatiques.

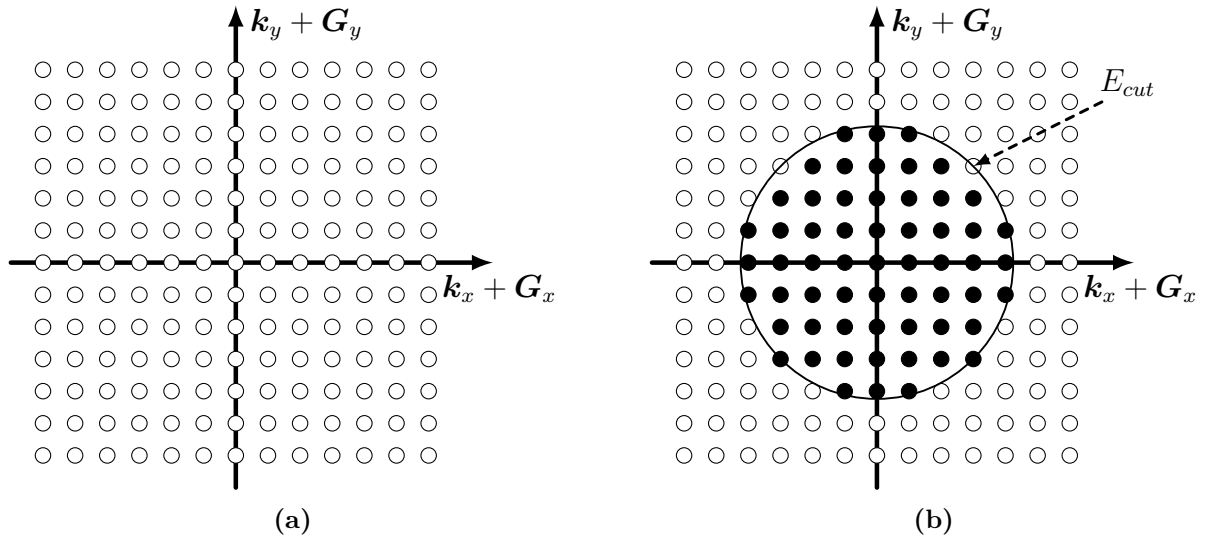


Fig. 2.6 – (a) Échantillonnage de l'espace réciproque lors de l'utilisation d'ondes planes. (b) Troncature de l'espace réciproque au moyen d'une surface d'isoénergie $E = E_{cut}$ avec l'énergie de coupure [151].

2.4.5 Intégration sur la zone de Brillouin et les points- k

Pour le calcul de nombreuses grandeurs physiques, telles que l'énergie totale, la densité de charge et la densité d'état (DOS)¹⁰, nous devons souvent effectuer la somme de tous les points \mathbf{k} dans la zone de Brillouin. Puisque la sommation se fait sur des points qui sont infiniment proches les uns des autres, cela signifie que nous pouvons intégrer une fonction de \mathbf{k} sur le volume de la zone de Brillouin :

$$\sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \frac{\Omega_p}{(2\pi)^3} \int_{BZ} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k} \quad (2.96)$$

10. L'acronyme : Density Of State

où Ω_p est le volume d'une cellule primitive, voir (Éq. 2.84).

Cette intégrale pour un matériau réel doit être évaluée numériquement. L'effort numérique peut être considérablement réduit en exploitant la symétrie du cristal. Puisque toutes les informations indépendantes peuvent être trouvées à partir d'états avec points \mathbf{k} dans une région plus petite de la BZ, appelée le coin *irréductible de la zone de Brillouin* ou *zone irréductible de Brillouin* (IBZ)¹¹, l'intégration peut être commodément confinée dans cette région. Cette petite fraction de la BZ est suffisante pour déterminer toutes les informations sur les excitations du cristal. L'IBZ représente le $1/8$ de la BZ (Fig. 2.7) et dans les cristaux de symétrie la plus élevée (cubique), l'IBZ n'est que de $1/48$ de la BZ [2, 4, 19, 76, 154].

Cette approche peut être encore améliorée par l'utilisation des techniques spéciales d'intégration de points- \mathbf{k} , qui permettent d'effectuer des intégrations spatiales réciproques avec un nombre fini de vecteurs- \mathbf{k} dans l'IBZ. Diverses méthodes ont été suggérées pour l'intégration de BZ à savoir : les méthodes du point- \mathbf{k} spéciale [155-157], la méthode Methfessel et Paxton [158], la méthode tétraèdre [159, 160], la méthode des directions spéciales [161, 162], etc [2, 19].

La plupart des packages DFT offrent la possibilité de choisir des points- \mathbf{k} en fonction de la méthode développée en 1976 par Monkhorst et Pack [157]. Pour utiliser cette méthode, il suffit de spécifier le nombre de points- \mathbf{k} à utiliser dans chaque direction dans l'espace réciproque. Pour les calculs avec des supercellules¹² qui ont la même longueur le long de chaque vecteur de réseau, et donc la même longueur le long de chaque vecteur de réseau réciproque, il est naturel d'utiliser le même nombre de points- \mathbf{k} dans chaque direction. Si M points- \mathbf{k} sont utilisés dans chaque direction, il est courant d'étiqueter les calculs comme utilisant $M \times M \times M$ points- \mathbf{k} [63].

Il est à noter que le choix de la méthode dépend du fait que le système est un isolant ou un métal. Les isolateurs ont des bandes remplies qui peuvent être intégrées en utilisant seulement quelques points- \mathbf{k} bien choisis. Pour les métaux, la fonction $f(\mathbf{k})$, qui implique la somme des états occupés, aura une discontinuité à la surface de Fermi. Cela nécessite une manipulation soigneuse, et en général, il faudra un plus grand nombre de points- \mathbf{k} pour une évaluation précise [2, 76].

Par exemple, dans un calcul d'énergie totale, après avoir obtenu les fonctions d'onde à une seule particule, $\Psi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r})$, on doit construire la densité de charge correspondante $\rho(\mathbf{r})$ d'abord en sommant sur les bandes puis en intégrant sur la BZ. La pratique typique pour cette intégration est de la remplacer par une somme discrète sur quelques points- \mathbf{k} spéciaux soigneusement choisis. C'est,

$$\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 2 \sum_n |\Psi_{\mathbf{k}_n}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.97)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{\Omega_p}{(2\pi)^3} \int \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{k} \approx \sum_{i=1}^N \omega(\mathbf{k}_i) \rho_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \quad (2.98)$$

où $\mathbf{k}_i \in \text{IBZ}$ et $\omega(\mathbf{k}_i)$ est le poids relatif associé à \mathbf{k}_i . Plusieurs schémas pour construire ces points ont été proposés dans la littérature avec la précision d'échantillonnage facilement vé-

11. L'acronyme : Irreducible Brillouin Zone

12. Les vecteurs qui définissent le volume de la cellule et les positions des atomes dans la cellule sont collectivement appelés supercellule, et la définition d'une supercellule est l'entrée la plus élémentaire dans un calcul DFT [63].

rifiée par les tests de convergence impliquant des ensembles plus denses de points- \mathbf{k} [19].

La Figure 2.7 montre une grilles d'intégration pour un réseau carré 2D, chacune avec quatre fois la densité du réseau réciproque dans chaque dimension. Les figures (Fig. 2.7(a)) et (Fig. 2.7(b)) sont équivalents avec un point à l'origine et six points inéquivalents dans la IBZ représentés en gris. Sur la Figure 2.7-(c) une grille de points spéciaux décalée de la même densité mais avec seulement trois points inéquivalents.

Des possibilités supplémentaires ont été données par Moreno et Soler [163], qui ont également souligné que différents décalages et symétrisations peuvent conduire à des grilles plus fines [76].

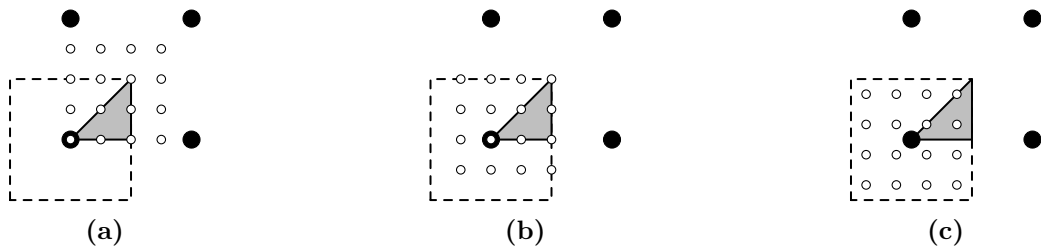


Fig. 2.7 – Grilles d'intégration pour un réseau carré 2D [76].

2.4.6 Méthodes générales de calcul de la structure de bande

Dans cette section nous allons citer quelques méthodes les plus courantes qui sont utilisées dans le calcul des structures de bandes réelles, à savoir, la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPO ou OPW¹³), la méthode des ondes planes augmentées (OPA, ou APW¹⁴), la méthode de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) et la méthode de pseudopotentiel. Cette dernière, est décrite ici avec détaille puisqu'elle a été utilisée dans ce travail.

a) Méthode de pseudopotentiel

Les propriétés des solides les plus intéressantes physiquement sont largement déterminées par les électrons de valence plutôt que de cœur. Les électrons de valence peuvent être considérés comme des orbitales faiblement liées, délocalisées sur le cristal, qui influencent fortement la formation de bandes dans un solide. En revanche, les électrons de cœur, qui sont étroitement liés autour de chaque noyau atomique et en grande partie non perturbés par leur environnement, ne sont essentiellement pas impliqués dans les liaisons chimiques. De plus, les électrons de cœur profondément liés dans les ensembles de base d'ondes planes nécessitent une énorme quantité de fonctions de base pour leur description, ce qui implique un coût de calcul important. Cela peut être évité en utilisant l'approximation de pseudopotentiel [164] qui remplace le fort potentiel ionique par un *pseudopotentiel* (PP) plus faible [13].

Conceptuellement, un pseudopotentiel remplace la densité électronique d'un ensemble choisi d'électrons de cœur par une densité lissée choisie pour correspondre à diverses propriétés physiques et mathématiques importantes du véritable noyau ionique. Les propriétés des électrons de cœur sont ensuite fixées de cette manière approximative dans tous les calculs ultérieurs.

Idéalement, un pseudopotentiel est développé en considérant un atome isolé d'un élément,

13. Orthogonalized Plane Waves

14. Augmented Plane Waves

mais le pseudopotentiel résultant peut ensuite être utilisé de manière fiable pour des calculs qui placent cet atome dans n'importe quel environnement chimique sans autre ajustement du pseudopotentiel. Cette propriété souhaitable est appelée *transférabilité du pseudopotentiel* [63].

Le comportement d'un pseudopotentiel est illustré sur la Figure 2.8. Il est construit de telle sorte qu'il corresponde au potentiel réel à l'extérieur d'un rayon donné désigné par le rayon de cœur ou coupure (r_c). De même, chaque pseudo-fonction d'onde correspond à la fonction d'onde vraie au-delà de ce point dans l'espace. La région qui présente les oscillations rapides des fonctions d'onde (à proximité du noyau), dues à l'action du fort potentiel présent, est alors négligée. Grâce à cette approche, il faut moins d'ondes planes pour approcher la pseudo-fonction d'onde [105].

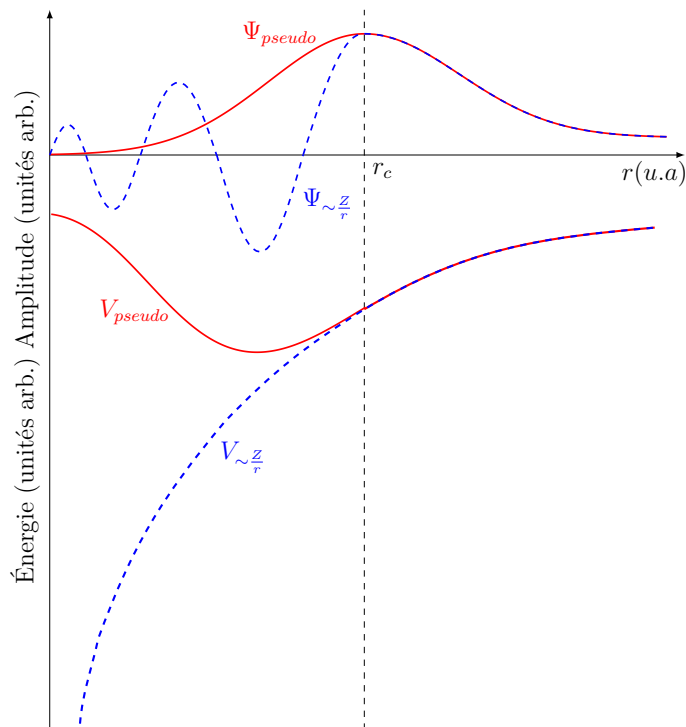


Fig. 2.8 – Illustration schématique de la différence entre la fonction d'onde tout électron (all-electron) (ligne pointillée) et pseudo (ligne pleine) et leurs potentiels correspondants. Le rayon de cœur r_c est indiqué par la ligne verticale [105, 110].

En général, le formalisme de pseudopotentiel est utilisé pour deux raisons principales qui sont : (i) pour réduire le nombre d'ondes planes pour décrire les électrons du cœur comme un pseudopotentiel plus faible en raison de leur potentiel profond, et (ii) pour éliminer les oscillations rapides des fonctions d'onde des électrons de valence [13].

Les détails d'un pseudopotentiel particulier définissent une coupure d'énergie minimale qui devrait être utilisée dans les calculs incluant les atomes associés à ce pseudopotentiel. On dit que les pseudopotentiels nécessitant des énergies de coupure élevées sont durs, tandis que les pseudopotentiels plus efficaces en calcul avec des énergies de coupure faibles sont doux (soft) [63].

Les pseudopotentiels utilisés dans les calculs de structure électronique peuvent être divisés en

trois classes : les *pseudopotentiels à norme conservée*¹⁵ (The norm-conserving pseudopotential) [165], les *pseudopotentiels doux* (soft) [166] et les *pseudopotentiels ultra-doux* (ultra-soft) de type Vanderbilt [167]. La "douceur" fait référence à la rapidité avec laquelle le potentiel change dans l'espace réel [168].

Généralement, les pseudopotentiels utilisés sont les pseudopotentiels norm-conserving (NC) et les pseudopotentiels ultra-soft (US ou USPP).

Les pseudopotentiels NC garantissent deux propriétés pour la pseudo-fonction d'onde : elle est sans nœud et lorsqu'elle est normalisée, elle est identique à la vraie fonction d'onde de valence au-delà du rayon de cœur r_c . Ils sont construits en deux étapes à partir des résultats d'un calcul d'atomes all-electrons (AE). Premièrement, le *full potentiel* à grand r est fusionné en douceur en un potentiel paramétré à l'intérieur d'un rayon r_c . Le paramètre est ajusté pour reproduire la valeur propre de valence, et donc la fonction propre pour $r > r_c$. La norme est ensuite corrigée par l'ajout d'un terme à courte portée à cette fonction propre [165, 169]. Plusieurs autres méthodes pour générer efficacement des pseudopotentiels NC, qui devraient être aussi lisses que possible, ont été développées, notamment les pseudopotentiels de Troullier-Martins [166] et de Goedecker-Hartwigsen-Hutter-Teter [170, 171]. Il existe deux caractéristiques concurrentes des pseudopotentiels :

- Précision et transférabilité qui sont généralement liées à un petit r_c mais aussi à des potentiels "durs". En fait, les pseudopotentiels doivent imiter autant que possible les vrais potentiels dans la région proche de l'atome.
- Lissage des fonctions pseudo-ondes : un grand r_c et des potentiels "soft" permettent de réduire le nombre de fonctions de base décrivant les fonctions d'onde.

Dans les pseudopotentiels US de Vanderbilt, le deuxième objectif est atteint en relaxant la contrainte de conservation de la norme, de sorte que les fonctions de pseudo-ondes peuvent être construites de manière à optimiser la douceur.

Généralement, la prise en compte explicite des électrons de valence seuls dans les calculs permet d'avoir des résultats précis. En fait, les électrons du cœur ne participent pas à la liaison chimique, ils sont fortement localisés autour du noyau et leurs fonctions d'onde ne se chevauchent que très peu avec les fonctions d'onde électronique du cœur des atomes voisins. Pour cette raison, on peut supposer que les électrons du cœur sont *gelés* dans l'approximation dite du *cœur gelé*. Cependant, dans quelques cas spécifiques, il y a un chevauchement significatif entre les fonctions d'onde de cœur et de valence, donc la prise en compte des électrons de valence seuls ne suffit pas pour calculer les propriétés de la molécule ou du solide. Le pseudopotentiel de ces atomes doit inclure certains états "*semi-core*" (semi-cœur) comme électrons de valence. C'est par exemple le cas des métaux de transition comme le molybdène, où les électrons semi-core $4s$ et $4p$ sont typiquement traités explicitement dans le pseudopotentiel comme des électrons de valence (voir [172]) [105].

Il est à noter que la méthode la plus largement utilisée pour définir les pseudopotentiels est basée sur les travaux de Vanderbilt ; les pseudopotentiels ultra-soft, comme leur nom l'indique, nécessitent des énergies de coupure nettement plus faibles que les approches alternatives.

Un inconvénient de l'utilisation des USPP est que la construction du pseudopotentiel pour chaque atome nécessite la spécification d'un certain nombre de paramètres empiriques. Une autre approche de *cœur gelé* qui évite certains des inconvénients des USPP est la méthode

15. Le critère de conservation des normes produit généralement un pseudopotentiel dur [134].

PAW (*Projector Augmented Wave*) introduite à l'origine par Blöchl [173], Blöchl et al. [174] et plus tard adaptée pour les calculs d'ondes planes par Kresse et Joubert [175] qui ont effectué une comparaison approfondie des calculs USPP, PAW et all-electron pour les petites molécules et les solides étendus [63].

2.5 Méthodes d'obtention des solutions solides

Il existe plusieurs approches pour obtenir des solutions solides et traiter le désordre dans les calculs de premiers principes :

2.5.1 L'approximation de cristal virtuel

L'approximation de cristal virtuel dite *Virtual crystal approximation* (VCA) [176] est techniquement l'approche la plus simple, elle permet de réaliser des calculs sur des systèmes désordonnés au même coût que des calculs sur des structures ordonnées. VCA ignore tout ordre à courte portée possible et suppose que sur chaque site potentiellement désordonné, il y a un atome virtuel qui interpole entre le comportement des composants réels. Par exemple, dans le cas de l'alliage $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, l'atome de $Al_{0.75}Sc_{0.25}$ virtuel aura le numéro atomique 15. Les sites atomiques dans un cristal peuvent également être décrits en termes d'atome hybride (mixte) composé de deux types d'éléments ou plus. Les concentrations relatives peuvent être définies pour n'importe quel nombre d'atomes, mais la concentration totale ne doit pas dépasser 100%. Cette approche néglige des effets tels que les distorsions locales autour des atomes et on ne peut pas s'attendre à ce qu'elle reproduise très précisément les détails les plus fins des structures désordonnées.

2.5.2 La Supercellule

La méthode des supercellules (*supercell*) [177, 178] est l'approche la très répandue, la plus physique et réelle pour l'étude des solutions solides. En principe, un solide peut également être approché au moyen d'un grand cluster, pour des clusters suffisamment grands, afin de ce rapprocher de la réalité de celle d'un solide (l'expérimentale), l'approche sera très coûteuse et il n'est pas possible de traiter des concentrations arbitraires et particulièrement très faibles et les résultats seront pour des applications limitée. La meilleure solution consiste à utiliser un nombre limité de répétitions d'une cellule primitive combinées à des conditions aux limites périodiques.

2.5.3 L'approximation du potentiel cohérent

L'approximation du potentiel cohérent dite *Coherent potential approximation* (CPA) se rapproche d'un alliage de configuration aléatoire avec un milieu effectif qui est déterminé de manière auto-cohérente à partir de la condition de diffusion stationnaire. La technique CPA est largement utilisée avec des Hamiltoniens modèles avec des propriétés de diffusion bien connues ou dans le cadre de méthodes de diffusion multiple de calcul de structure de bande (KKR, LMTO). CPA n'est pas bien adapté aux calculs d'énergie totale ou aux tâches d'optimisation de la géométrie.

2.6 Le code de calcul CASTEP

À l'heure actuelle, il existe de nombreux logiciels pour la modélisation moléculaire, tels que : Ceruis2, InsightII, VASP, Gaussian, l'ensemble de logiciels de simulation numérique Material Studio (MS) dont le code de calcul CASTEP¹⁶ fait partie, etc. [179].

CASTEP est un code de calcul ab initio utilisant la méthode du pseudopotentiel et d'ondes planes. Il a été développé par le Consortium UKCP et est distribué commercialement par Accelrys Plc © [180].

CASTEP a été initialement développé par Payne et ses collègues à la fin des années 80 et au début des années 90, Mike Payne a écrit la première version de CASTEP en 1986 [178]. Il a fallu environ deux mois pour produire un programme pleinement fonctionnel : cellule cubique, pseudopotentiels locaux, un simple minimiseur, l'énergie totale et les forces ioniques. Il a utilisé les pratiques de l'époque, en utilisant FORTRAN77 et la "programmation fonctionnelle", c'est-à-dire en fondant la structure du programme sur les opérations à effectuer sur les données. En 1992, lui et plus de dix co-auteurs avaient ajouté de nombreuses fonctionnalités au code : forme de cellule arbitraire, contraintes, occupations partielles des métaux, pseudopotentiels non locaux, évaluation du pseudopotentiel dans l'espace réel, dynamique moléculaire, exécution parallèle et bien plus encore. Les années suivantes ont vu beaucoup plus d'auteurs et plus de développements, y compris les fonctionnelles à gradient corrigé, la polarisation de spin et les pseudopotentiels ultra-soft. À la fin des années 90, le code comptait environ 120 000 lignes, toutes coulées autour du design original, toutes en FORTRAN77 [181]. Il est rapidement devenu un code largement utilisé pour les calculs de structure électronique. Les développements ultérieurs et les nouvelles technologies ont été ajoutés par un nombre important de collaborateurs et de chercheurs. Ce mode de développement de code a rapidement rendu d'autres améliorations difficiles à mettre en œuvre car il n'y avait aucune structure modulaire du code et aucune spécification écrite. Cela est rapidement devenu un obstacle à la recherche, c'est pourquoi à partir de 1999, CASTEP a été entièrement repensé et un nouveau code modulaire Fortran 90 a été écrit. Grâce à la nouvelle conception du code, de nouvelles méthodes et technologies sont rapidement et facilement ajoutées à CASTEP, permettant aux utilisateurs de profiter rapidement de ces développements. De plus, le nouveau code CASTEP a été conçu pour les ordinateurs parallèles depuis le tout début, permettant de résoudre des problèmes beaucoup plus importants.

Dans le cadre du formalisme DFT, le programme de mécanique quantique CASTEP, peut être utilisé pour effectuer des calculs de structure électronique et pour simuler une large gamme de matériaux comprenant des solides cristallins, des surfaces et des interfaces, des molécules, des liquides, des céramiques, des semi-conducteurs, des métaux et des matériaux amorphes ; les propriétés de tout matériau pouvant être considéré comme un assemblage de noyaux et d'électrons peuvent être calculées, la seule limitation étant la vitesse finie et la mémoire des ordinateurs utilisés. Cette approche de la simulation est extrêmement ambitieuse, étant donné que l'objectif est de ne pas utiliser de données expérimentales (empiriques), mais de s'appuyer uniquement sur la mécanique quantique.

CASTEP utilise un format de fichier de forme libre de sorte que seules les commandes spécifiques requises pour un calcul donné doivent être données. Les valeurs de toutes les variables

16. CAMbridge Serial Total Energy Package

d'entrée ont des valeurs par défaut définies, avec une sélection intelligente des paramètres essentiels tels que la taille du jeu de base (énergie de coupure de l'onde plane), les ensembles de points k , les grilles de transformée de Fourier, etc. L'exécution du code en ligne de commande est simple avec un fichier de sortie résumant le calcul au fur et à mesure et un fichier au format binaire contenant les détails tels que les coefficients de la fonction d'onde et les densités de charge. En outre, il existe une fonction d'aide en ligne de commande.

Une interface utilisateur graphique est disponible chez Accelrys, Inc, à savoir le package *Materials Studio* qui peut être utilisé pour construire la structure initiale, générer des fichiers d'entrée, exécuter le calcul et enfin analyser les données. Il peut être facilement utilisé pour créer des iso-surfaces de densité de charge, pour visualiser les structures de bande, pour analyser les données de phonons, etc [182].

Les propriétés physiques des matériaux qui peuvent être calculées à l'aide de CASTEP comprennent :

- *Énergies totales* : calcul de l'énergie totale, des forces, des contraintes et des constantes élastiques ;
- *Structure électronique* : densités de charge électronique, orbitales, potentiels électrostatiques, structure de bande, densité électronique totale et partielle des états, analyse de population Mulliken et propriétés optiques (telles que réflectivité, absorption, indice de réfraction, fonction diélectrique).
- *Géométrie* : optimisation des positions atomiques et des paramètres des cellules unitaires, sous contraintes ou non et sous pression et contraintes externes ;
- *Dynamique moléculaire* : peut être effectuée à température finie dans diverses conditions telles que des température, énergie, volume et pression constantes ;
- *États de transition* : les méthodes LST/QST¹⁷ sont utilisées pour rechercher des états de transition ;
- *Phonons* : en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT)¹⁸, les fréquences de phonons et les vecteurs propres sont calculés et peuvent être utilisés pour donner l'énergie libre de Gibbs, l'entropie, l'enthalpie, la température de Debye, la capacité thermique et une mesure de la stabilité de phase ;
- *Réponse de champ électrique* : DFPT est utilisé pour calculer la réponse du système d'un champ électrique externe donnant des polarisabilités en vrac, des constantes diélectriques, des charges effectives de Born, des divisions de phonons LO/TO et l'intensité IR des modes de phonons ;
- *Échange et corrélation* : les fonctionnelles LDA et GGA bien connues sont incluses (telles que les fonctionnelles PW91, PBE et RPBE), mais les fonctionnelles non locales telles que l'approximation de densité pondérée (WDA)¹⁹, Hartree-Fock et l'échange exact/filtré sont aussi disponible [182].

17. Linear Synchronous Transit/Quadratic Synchronous Transit

18. Density Functional Perturbation Theory

19. Weighted Density Approximation

Références du chapitre 2

1. ^{a b} OHNO, K., ESFARJANI, K. & KAWAZOE, Y. *Computational materials science : from ab initio to Monte Carlo methods* (Springer, 2018).
2. ^{a b c d} PRASAD, R. *Electronic structure of materials* (CRC press, 2013).
3. ^{a b} MARTIN, R. M. *Electronic structure : basic theory and practical methods* (Cambridge university press, 2020).
4. ^{a b} THIJSEN, J. *Computational physics* (Cambridge university press, 2007).
5. ^{a b} VITOS, L. *Computational quantum mechanics for materials engineers : the EMTO method and applications* (Springer Science & Business Media, 2007).
6. ^{a b} SHOLL, D. & STECKEL, J. A. *Density functional theory : a practical introduction* (John Wiley & Sons, 2011).
7. ^{a b} CANCÈS, E., LE BRIS, C. & MADAY, Y. *Méthodes mathématiques en chimie quantique. Une introduction* (Springer, Berlin, 2006).
8. ^a LE BRIS, C. *Systèmes multi-échelles : modélisation et simulation* (Springer Science & Business Media, 2005).
9. ^{a b} BASDEVANT, J.-L., DALIBARD, J. & JOFFRE, M. *Mécanique quantique* (Éditions de l'École polytechnique, 2002).
10. ^a STAUFFER, D., STANLEY, H. E. & LESNE, A. *Cours de physique : de Newton à Mandelbrot* (Springer Science & Business Media, 1999).
11. ^{a b} HIBERTY, P. & ANH, N. T. *Introduction à la chimie quantique* (Editions Ecole Polytechnique, 2008).
12. ^{a b c d e f g h} KOCH, W. & HOLTHAUSEN, M. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley, 2001).
13. ^{a b c d e} TORRES, L. E. F., ROCHE, S. & CHARLIER, J.-C. *Introduction to graphene-based nanomaterials : from electronic structure to quantum transport* (Cambridge University Press, 2020).
14. ^{a b c d e f} RAMACHANDRAN, K., DEEPA, G. & NAMBOORI, K. *Computational chemistry and molecular modeling : principles and applications* (Springer Science & Business Media, 2008).
15. ^a ALLEMANN, R., SCRUTTON, N. & of CHEMISTRY (GREAT BRITAIN), R. S. *Quantum tunnelling in enzyme-catalysed reactions* (Royal Society of Chemistry, 2009).
16. ^a ATKINS, P. W. & FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics* (Oxford university press, 2011).

17. ↑^{a b} CANADELL, E., DOUBLET, M. & IUNG, C. *Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids* (OUP Oxford, 2012).
18. ↑ BORN, M. & OPPENHEIMER, J. *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
19. ↑^{a b c d e f g h i j} WALKOSZ, W. *Atomic Scale Characterization and First-Principles Studies of Si₃N₄ Interfaces* (Springer Science & Business Media, 2011).
20. ↑ OHNO, K., ESFARJANI, K. & KAWAZOE, Y. *Computational Materials Science : From Ab Initio to Monte Carlo Methods* (Springer Berlin Heidelberg, 1999).
21. ↑ EHRHARDT, M. & KOPRUCKI, T. *Multi-Band Effective Mass Approximations : Advanced Mathematical Models and Numerical Techniques* (Springer International Publishing, 2014).
22. ↑ KOVALENKO, N. P., KRASNY, Y. P. & KREY, U. *Physics of amorphous metals* (John Wiley & Sons, 2008).
23. ↑ COURTIN, J. *L'homme et les lois de la nature 1* (Lulu.com, 2012).
24. ↑ PENG, L.-M., DUDAREV, S. L. & WHELAN, M. J. *High energy electron diffraction and microscopy Monographs on the physics and chemistry of materials* **61** (Oxford University Press on Demand, 2004).
25. ↑ BRENNAN, K. *The Physics of Semiconductors : With Applications to Optoelectronic Devices* (Cambridge University Press, 1999).
26. ↑^{a b} MASSOBRIO, C., BULOUE, H. & GOYHENEX, C. *Atomic-scale modeling of nanosystems and nanostructured materials* (Springer, 2010).
27. ↑^{a b c} BERAKDAR, J. *Concepts of highly excited electronic systems* (Wiley Online Library, 2003).
28. ↑ HARTREE, D. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24** (1928), 89-110.
29. ↑^{a b c d} ROOS, B. *et al. Multiconfigurational Quantum Chemistry* (Wiley, 2016).
30. ↑ ALONSO, J. & MARCH, N. *Electrons In Metals And Alloys* (Elsevier Science, 2012).
31. ↑^{a b c d e} KOHANOFF, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules : theory and computational methods* (Cambridge University Press, 2006).
32. ↑ KAXIRAS, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids* (Cambridge University Press, 2003).
33. ↑ RYCHLEWSKI, J. *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics : Theory and Applications* (Springer Netherlands, 2013).
34. ↑^{a b c} GEORGE, D. *Principles of Quantum Chemistry* (Elsevier Science, 2013).
35. ↑^{a b c} LEWARS, E. *Computational Chemistry : Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics* (Springer International Publishing, 2016).
36. ↑ RUDAN, M. *Physics of semiconductor devices* (Springer, 2015).
37. ↑ BENSON, H. *Physique III : Ondes, optique et physique moderne* vol. **3** (De Boeck, 2016).
38. ↑^{a b c d e f} ATKINS, P., TOULLEC, J. & DE PAULA, J. *Chimie Physique* (De Boeck Supérieur, 2013).
39. ↑ PAULI, W. *Zeitschrift für Physik* **31**, 765 (1925).

40. ↑^{a b} HERMANN, C. *Physique statistique et illustrations en physique du solide* (Éditions de l'École polytechnique, 2003).
41. ↑ MAYET, F. *Physique nucléaire appliquée* (De Boeck supérieur, 2017).
42. ↑ SLATER, J. C. *Physical Review* **34**, 1293 (1929).
43. ↑^{a b} BROMLEY, D. & GREINER, W. *Quantum Mechanics : An Introduction* (Springer Berlin Heidelberg, 2012).
44. ↑ SZABO, A. & OSTLUND, N. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover Publications, 2012).
45. ↑ HAKEN, H., WOLF, H. & BREWER, W. *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry : Introduction to Experiments and Theory* (Springer, 2004).
46. ↑^{a b c d} LAUNAY, J. & VERDAGUER, M. *Electrons in Molecules : From Basic Principles to Molecular Electronics* (OUP Oxford, 2013).
47. ↑^{a b} LARSSON, S. *Chemical Physics : Electrons and Excitations* (Taylor & Francis, 2012).
48. ↑ FOCK, V. *Zeitschrift für Physik* **61**, 126-148 (1930).
49. ↑ FOCK, V. *Zeitschrift für Physik* **62**, 795-805 (1930).
50. ↑ DUFLOT, D. *Étude ab initio du radical éthyryl et de la fragmentation du dication éthyne* thèse de doct. (Lille 1, 1994).
51. ↑ FRIEDRICH, H. *Theoretical Atomic Physics* (Springer Berlin Heidelberg, 2005).
52. ↑ GROSSO, G. & PARRAVICINI, G. *Solid State Physics* (Academic press, 2013).
53. ↑^{a b} ASLANGUL, C. *Mécanique quantique 2 : Développements et application à basse énergie* (De Boeck Supérieur, 2008).
54. ↑ HOUSECROFT, C. E. & SHARPE, A. G. *Chimie inorganique* (De Boeck Supérieur, 2010).
55. ↑^{a b c d} SCACCHI, G. *Cinétique et catalyse (2e ed.)* (Lavoisier).
56. ↑^{a b c d} LOWE, J. P. & PETERSON, K. *Quantum chemistry* (Elsevier, 2011).
57. ↑ LÖWDIN, P.-O. *Physical review* **97**, 1509 (1955).
58. ↑ ANDRÉ, J. *Exploring Aspects of Computational Chemistry : Concepts and Exercises 2 Volumes* (Presses universitaires de Namur, 1997).
59. ↑ MARUANI, J. *Molecules in Physics, Chemistry, and Biology : Electronic Structure and Chemical Reactivity* (Springer Netherlands, 1988).
60. ↑ HENDERSON, B. & BARTRAM, R. *Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials* (Cambridge University Press, 2005).
61. ↑ MCQUARRIE, D. *Quantum Chemistry* (University Science Books, 2008).
62. ↑^{a b c} TSUNEDA, T. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry* (Springer Japan, 2014).
63. ↑^{a b c d e f} SHOLL, D. & STECKEL, J. *Density Functional Theory : A Practical Introduction* (Wiley, 2009).
64. ↑^{a b} DOBSON, J., VIGNALE, G. & DAS, M. *Electronic Density Functional Theory : Recent Progress and New Directions* (Springer US, 2013).

65. ↑ ESNOUF, C. *Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par les rayonnements X et électronique* (PPUR, 2011).
66. ↑ PARR, R. & WEITAO, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1994).
67. ↑ SAHNI, V. *Quantal Density Functional Theory II : Approximation Methods and Applications* (Springer Berlin Heidelberg, 2009).
68. ↑ EVARESTOV, R. *Quantum Chemistry of Solids : The LCAO First Principles Treatment of Crystals* (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
69. ↑ THOMAS, L. H. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23** (1927), 542-548.
70. ↑ FERMI, E. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 32 (1927).
71. ↑ FERMI, E. *Z. Phys* **48**, 29 (1928).
72. ↑^{a b c d} MCDOUALL, J. *Computational Quantum Chemistry : Molecular Structure and Properties in Silico* (Royal Society of Chemistry, 2013).
73. ↑^{a b c} GARGAUD, M., CLAEYS, P. & MARTIN, H. *Des atomes aux planètes habitables* (Presses universitaires de Bordeaux, 2005).
74. ↑ POIRIER, J. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior* (Cambridge University Press, 2000).
75. ↑ DIRAC, P. A. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26** (1930), 376-385.
76. ↑^{a b c d e f g h i j} MARTIN, R. *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2008).
77. ↑ ENGEL, E. & DREIZLER, R. *Density Functional Theory : An Advanced Course* (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
78. ↑ COWAN, R. *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, 1981).
79. ↑ TELLER, E. *Reviews of Modern Physics* **34**, 627 (1962).
80. ↑^{a b} SLATER, J. C. *Physical review* **81**, 385 (1951).
81. ↑^{a b} CONNOLLY, J. W. *The X α method in Semiempirical methods of electronic structure calculation* 105-132 (Springer, 1977).
82. ↑ SLATER, J.-C. *International Journal of Quantum Chemistry* **9**, 7-21 (1975).
83. ↑ GASPAR, R. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae* **3**, 263-286 (1954).
84. ↑ EVANS, M. & HASANEIN, A. *Computational Methods In Quantum Chemistry, Volume 2 : Quantum Chemistry* (World Scientific Publishing Company, 1996).
85. ↑ HOHENBERG, P. & KOHN, W. *Physical review* **136**, B864 (1964).
86. ↑ GONIS, A., KIOUSSIS, N. & CIFTAN, M. *Electron Correlations and Materials Properties 2* (Springer US, 2003).
87. ↑ TRINDLE, C. & SHILLADY, D. *Electronic Structure Modeling : Connections Between Theory and Software* (CRC Press, 2008).
88. ↑ FENG, D. & JIN, G. *Introduction to Condensed Matter Physics Introduction to Condensed Matter Physics* **vol. 1** (World Scientific, 2005).

89. ↑^{a b} LEVY, M. *Physical Review A* **26**, 1200 (1982).
90. ↑^{a b} von BARTH, U. & HEDIN, L. *Journal of Physics C : Solid State Physics* **5**, 1629 (1972).
91. ↑ MERMIN, N. D. *Physical Review* **137**, A1441 (1965).
92. ↑^{a b} VOSKO, S. H., WILK, L. & NUSAIR, M. *Canadian Journal of physics* **58**, 1200-1211 (1980).
93. ↑ GUNNARSSON, O., JONSON, M. & LUNDQVIST, B. *Physical Review B* **20**, 3136 (1979).
94. ↑ GEMMING, S., SCHREIBER, M. & SUCK, J. *Materials for Tomorrow : Theory, Experiments and Modelling* (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
95. ↑ KORDT, P. *Single-site Green Function of the Dirac Equation for Full-potential Electron Scattering* (Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2012).
96. ↑^{a b} LEVY, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **76**, 6062-6065 (1979).
97. ↑^{a b} BLINDER, S. & HOUSE, J. *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry* (Elsevier Science, 2018).
98. ↑ LEVY, M. & PERDEW, J. *Density Functional Methods in Physics* , NATO ASI Series B, vol 123 edited by R.M. Dreizler and J. da Providencia, Plenum, New York, 1985, p. 11.
99. ↑ LIEB, E. H. *Physics as natural philosophy* , edited by A. Shimony and H. Feshbach, MIT Press, Cambridge, 1982, p. 111.
100. ↑ LIEB, E. H. *International Journal of Quantum Chemistry* **24**, 243-277 (1983).
101. ↑ LIEB, E. H. *Density Functional Methods in Physics* , NATO ASI Series B, vol 123 edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia, Plenum, New York, 1985, p. 31.
102. ↑ DRAKE, G. *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics* (Springer, 2006).
103. ↑^{a b c d} TAYLOR, P., TAYLOR, P. & HEINONEN, O. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 2002).
104. ↑^{a b c} KOHN, W. & SHAM, L. J. *Physical review* **140**, A1133 (1965).
105. ↑^{a b c d e f g} SCALISE, E. *Vibrational Properties of Defective Oxides and 2D Nanolattices : Insights from First-Principles Simulations* (Springer International Publishing, 2014).
106. ↑^{a b c} GARGAUD, M. *et al. Lectures in Astrobiology : Volume II* (Springer Berlin Heidelberg, 2007).
107. ↑ HORIE, Y. *Shock Wave Science and Technology Reference Library, Vol. 3 : Solids II* (Springer Berlin Heidelberg, 2008).
108. ↑ BELOSTOTSKII, A. *Conformational Concept For Synthetic Chemist's Use : Principles And In Lab Exploitation* (World Scientific Publishing Company, 2015).
109. ↑^{a b c d e f g} COHEN, M. & LOUIE, S. *Fundamentals of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 2016).
110. ↑^{a b} GROSS, A. *Theoretical Surface Science : A Microscopic Perspective* (Springer Berlin Heidelberg, 2009).

111. ↑^{a b c d} GUET, C., de PHYSIQUE THÉORIQUE, E. & NATO, D. *Atomic clusters and nanoparticles : Les Houches, Session LXXIII ; 2 - 28 July 2000* (EDP Sciences, 2001).
112. ↑ HERMAN, F., VAN DYKE, J. P. & ORTENBURGER, I. B. *Physical Review Letters* **22**, 807 (1969).
113. ↑ LANGRETH, D. & PERDEW, J. *Solid State Communications* **31**, 567-571 (1979).
114. ↑ PERDEW, J. P. *Physical Review Letters* **55**, 1665 (1985).
115. ↑ PERDEW, J. P. *Physical Review Letters* **55**, 2370 (E) (1985).
116. ↑ LANGRETH, D. C. & PERDEW, J. P. *Physical Review B* **21**, 5469 (1980).
117. ↑ LANGRETH, D. C. & MEHL, M. *Physical Review B* **28**, 1809 (1983).
118. ↑^{a b c d} PERDEW, J. P. & YUE, W. *Physical review B* **33**, 8800 (1986).
119. ↑^{a b} PERDEW, J. P. *Physical Review B* **33**, 8822 (1986).
120. ↑^{a b} BECKE, A. D. *Physical review A* **38**, 3098 (1988).
121. ↑^{a b} PERDEW, J. P. & WANG, Y. *Physical review B* **45**, 13244 (1992).
122. ↑ PERDEW, J. P. *et al. Physical review B* **46**, 6671 (1992).
123. ↑^{a b} PERDEW, J. P., BURKE, K. & ERNZERHOF, M. *Physical review letters* **77**, 3865 (1996).
124. ↑ PERDEW, J. P., BURKE, K. & ERNZERHOF, M. *Physical Review Letters* **78**, 1396 (1997).
125. ↑^{a b} GIULIANI, G. *et al. Quantum Theory of the Electron Liquid* (Cambridge University Press, 2005).
126. ↑^{a b} HSU, H. *et al. Physics of the Earth and Planetary Interiors* **185**, 13-19 (2011).
127. ↑ SÁNCHEZ, K., PALACIOS, P. & WAHÓN, P. *Physical Review B* **78**, 235121 (2008).
128. ↑ GERMAN, E., FACCIO, R. & MOMBRÚ, A. W. *Journal of Physics Communications* **1**, 055006 (2017).
129. ↑ MOSEY, N. J. & CARTER, E. A. *Physical Review B* **76**, 155123 (2007).
130. ↑ FLORIS, A. *et al. Physical Review B* **101**, 064305 (2020).
131. ↑ LI, J. *et al. Computational materials science* **81**, 397-401 (2014).
132. ↑ KHAN, M. *et al. Physica B : Condensed Matter* **407**, 3610-3616 (2012).
133. ↑ ANISIMOV, V. I., ARYASETIWAN, F. & LICHTENSTEIN, A. *Journal of Physics : Condensed Matter* **9**, 767 (1997).
134. ↑^{a b} PECH-CANUL, M. & RAVINDRA, N. *Semiconductors : Synthesis, Properties and Applications* (Springer International Publishing, 2019).
135. ↑ HAMAGUCHI, C. *Basic Semiconductor Physics* (Springer International Publishing, 2017).
136. ↑ JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry* (John wiley & sons, 2017).
137. ↑ RUDAN, M. *Physics of Semiconductor Devices* (Springer New York, 2014).
138. ↑^{a b c d} O'REILLY, E. *Quantum Theory of Solids* (Taylor & Francis, 2003).
139. ↑^{a b} LÉVY, F. *Physique et technologie des semiconducteurs* (Presses polytechniques et universitaires romandes, 1995).

140. ↑^{a b} MARINO, E. *Quantum Field Theory Approach to Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 2017).
141. ↑^{a b c} ASHCROFT, N. & MERMIN, N. *Physique des solides* (EDP Sciences, 2002).
142. ↑ MISBAH, C. *Dynamiques complexes et morphogenèse : Introduction aux sciences non linéaires* (Springer Paris, 2011).
143. ↑ KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2004).
144. ↑ ZUPPIROLI, L. *Traité de la matière* (PPUR, 2015).
145. ↑^{a b c} HOFMANN, P. *Solid State Physics : An Introduction* (Wiley, 2015).
146. ↑ MIZUTANI, U. *Introduction to the Electron Theory of Metals* (Cambridge University Press, 2001).
147. ↑ BASDEVANT, J. *La physique quantique et ses applications* (Vuibert, 2016).
148. ↑ ALLOUL, H. *Physique des électrons dans les solides : Structure de bandes, supraconductivité et magnétisme. I* (Ecole polytechnique, 2007).
149. ↑ GEORGE, T. F. & JELSKI, D. A. *Computational Studies Of New Materials* (World Scientific, 1999).
150. ↑ MARX, D. & HUTTER, J. *Ab initio molecular dynamics : basic theory and advanced methods* (Cambridge University Press, 2009).
151. ↑^{a b c} BECHSTEDT, F. *Many-body approach to electronic excitations* (Springer, 2016).
152. ↑ OKTYABRSKY, S. & PEIDE, D. Y. *Fundamentals of III-V semiconductor MOSFETs* (Springer, 2010).
153. ↑ LUTZENKIRCHEN, J. *Surface complexation modelling* (Elsevier, 2006).
154. ↑ FINNIS, M. *Interatomic Forces in Condensed Matter* (OUP Oxford, 2010).
155. ↑ BALDERESCHI, A. *Physical Review B* **7**, 5212 (1973).
156. ↑ CHADI, D. J. & COHEN, M. L. *Physical Review B* **8**, 5747 (1973).
157. ↑^{a b} MONKHORST, H. J. & PACK, J. D. *Physical review B* **13**, 5188 (1976).
158. ↑ METHFESSEL, M. & PAXTON, A. *Physical Review B* **40**, 3616 (1989).
159. ↑ JEPSON, O. & ANDERSON, O. *Solid State Communications* **9**, 1763-1767 (1971).
160. ↑ BLÖCHL, P. E., JEPSEN, O. & ANDERSEN, O. K. *Physical Review B* **49**, 16223 (1994).
161. ↑ BANSIL, A. *Solid State Communications* **16**, 885-889 (1975).
162. ↑ PRASAD, R. & BANSIL, A. *Physical Review B* **21**, 496 (1980).
163. ↑ MORENO, J. & SOLER, J. M. *Physical Review B* **45**, 13891 (1992).
164. ↑ PHILLIPS, J. C. *Physical Review* **112**, 685 (1958).
165. ↑^{a b} HAMANN, D., SCHLÜTER, M. & CHIANG, C. *Physical Review Letters* **43**, 1494 (1979).
166. ↑^{a b} TROULLIER, N. & MARTINS, J. L. *Physical review B* **43**, 1993 (1991).
167. ↑ VANDERBILT, D. *Physical review B* **41**, 7892 (1990).
168. ↑ KORIN, A. & ROSEI, F. *Nanoelectronics and Photonics : From Atoms to Materials, Devices, and Architectures* (Springer New York, 2008).

-
169. ↑ BACHELET, G., HAMANN, D. & SCHLÜTER, M. *Physical Review B* **26**, 4199 (1982).
170. ↑ GOEDECKER, S., TETER, M. & HUTTER, J. *Physical Review B* **54**, 1703 (1996).
171. ↑ HARTWIGSEN, C., GÖEDECKER, S. & HUTTER, J. *Physical Review B* **58**, 3641 (1998).
172. ↑ KOELLING, D. *Solid state communications* **53**, 1019-1021 (1985).
173. ↑ BLÖCHL, P. E. *Physical review B* **50**, 17953 (1994).
174. ↑ BLÖCHL, P. E., FÖRST, C. J. & SCHIMPL, J. *Bulletin of Materials Science* **26**, 33-41 (2003).
175. ↑ KRESSE, G. & JOUBERT, D. *Physical review b* **59**, 1758 (1999).
176. ↑ BELLAICHE, L. & VANDERBILT, D. *Physical Review B* **61**, 7877 (2000).
177. ↑ ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids* (Oxford university press, 2017).
178. ↑^{a b} PAYNE, M. C. *et al. Reviews of modern physics* **64**, 1045 (1992).
179. ↑ FU, J. *Atomistic Simulation of Anisotropic Crystal Structures at Nanoscale* (IntechOpen, 2019).
180. ↑ SÉNÉCHAL, D. & CANADA, N. R. C. *Proceedings of the 17th Annual International Symposium on High Performance Computing Systems and Applications and the OSCAR Symposium : May 11-14, 2003, Sherbrooke, Quebec, Canada* (NRC Research Press = Presses scientifiques du CNRC, 2003).
181. ↑ SEGALL, M. *et al. Journal of physics : condensed matter* **14**, 2717 (2002).
182. ↑^{a b} CLARK, S. J. *et al. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **220**, 567-570 (2005).

Chapitre 3

Calcul DFT des propriétés de $Ti_{1-x}Sc_xB_2$

“Quand un homme ne parle que de ce qu’il sait, il a toujours l’air plus savant que nous”

Jules Renard

3.1 Introduction

Les propriétés uniques du bore lui permettent de former de grands groupes de phases avec les métaux (M) : semiborures (M_2B), monoborures (MB), diborures (MB_2), tétraborures (MB_4), hexaborures (MB_6) et dodécaborures (MB_{12}). Pour les borures ($MB_2 - MB_{12}$), divers sous-réseaux de type $2D$ et $3D$ d’atomes de bore forts liés de manière covalente sont formés. Par exemple, pour MB_6 ou MB_{12} , ces sous-réseaux $3D$ sont constitués d’octaèdres interconnectés en trois dimensions B_6 (ou d’amas cubo-octaédriques B_{12}), où chaque octaèdre (ou dodécaèdre) d’amas de bore (B_6 ou B_{12}) est stabilisé par des électrons supplémentaires fournis par les atomes du métal occupant les sites interstitiels des réseaux de bore [1].

Les borures de métaux de transition (TMB) ont retenu l’attention et suscité de plus en plus d’intérêt des chercheurs en raison de leurs applications industrielles potentielles (par exemple, outils de coupe et revêtements) et de leurs propriétés mécaniques et électriques utiles notamment la bonne résistance à la chaleur et à l’usure, la dureté et la conductivité thermique élevées, le point de fusion élevé, le ferromagnétisme et la supraconductivité. Parmi ces TMB, ReB_2 et OsB_2 sont ultra-incompressibles et ultra-durs [2-4]; Il a été observé que le MgB_2 est un supraconducteur à 39 K [5]; HfB_2 , ZrB_2 , MoB , CrB_2 , CrB , TiB_2 , Ti_3B_4 et TiB ont été utilisés comme revêtements ou renforts dans divers composites en raison de leur grande dureté et de leur bonne stabilité thermique [4]; FeB possède une dureté et une résistance à la corrosion élevées.

Bien que même certaines des propriétés thermiques et mécaniques intéressantes des borures, aient déjà été exploitées et conduites à des applications comme pièces résistantes à

l'usure ou outils de coupe il y a longtemps, l'intérêt pour les borures a augmenté de façon spectaculaire avec la compréhension fondamentale de la céramique technique [6].

Notez également que dans le développement moderne de revêtements durs et d'autres matériaux fonctionnels, les diborures de métaux de transition tels que le TiB_2 ont suscité un intérêt croissant en tant que composant d'une large famille de céramiques nano-structurées et un élément constituant de composites à matrice céramique (CMC). Ces derniers peuvent être utilisés pour améliorer la faible résistance à la rupture des céramiques monolithiques et en tant que pièces résistantes à l'usure comme les matrices de formage et les outils de coupe et également dans les échangeurs de chaleur et les moteurs [1, 7].

Malgré les excellentes propriétés de TiB_2 pour les applications potentielles dans les domaines des pièces d'usure et d'outils de coupe, sa densité élevée et sa faible ductilité rendent ce diborure moins attractif que les autres céramiques [8].

Outre des efforts considérables dans la synthèse de nouveaux borures prometteurs et dans les caractérisations expérimentales de leurs propriétés, une grande partie de l'activité s'est concentrée sur les études théoriques, qui ont montrées une puissante capacité à comprendre et à prédire les propriétés de ces matériaux inhabituels. Il est bien connu que les calculs de la structure électronique et des propriétés de l'état fondamental des cristaux à l'aide de méthodes *ab-initio* modernes sont des approches très efficaces pour la détermination des propriétés structurales, mécaniques, magnétiques, optiques, diélectriques et de la supraconductivité des composés [1].

Lorsque la différence dans les rayons atomiques des métaux ne sont pas extrêmement grandes, une solubilité solide complète se produit facilement dans les diborures de métaux de transition isomorphes en raison de la capacité de la structure de type AlB_2 à héberger une grande variété de métaux le long de la direction c . Ainsi, l'intérêt pour les solutions solides de diborure augmenterait si leurs propriétés physiques, chimiques ou structurelles pouvaient être améliorées en contrôlant leur stoechiométrie [9].

Afin de combiner les excellentes propriétés des métaux de transition et d'étudier l'effet du dopage sur le diborure de Titane, les solutions solides $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ ont été utilisées dans ce chapitre avec différente concentration de Sc ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

3.2 Méthodes de calcul

Le TiB_2 a une structure hexagonale de type AlB_2 avec un groupe d'espace $P6/mmm$ (N° : 191) et des paramètres de maille expérimentaux $a = 3.0281 \text{ \AA}$ et $c = 3.2273 \text{ \AA}$ [10]. Dans la maille unitaire, l'atome du métal occupe la position $(0,0,0)$, tandis que les coordonnées des deux atomes de bore sont $(1/3, 2/3, 1/2)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$ [11, 12]. La structure hexagonale de type AlB_2 et les positions des atomes de bore et de métal de transition sont montrée sur la Figure 3.1.

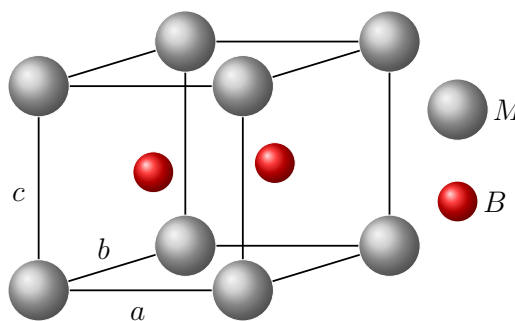


Fig. 3.1 – Cellule unitaire hexagonale de structure de type AlB_2 (M est un métal de transition)

Dans ce chapitre, tous les calculs ont été effectués en utilisant le code de calcul CASTEP basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'*approximation du gradient généralisé* (GGA) proposée par *Perdew, Burke et Ernzerhof* (PBE) a été utilisée pour calculer l'énergie d'*échange-corrélation* et pour optimiser la géométrie en minimisant l'énergie totale et les efforts internes, l'algorithme *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* (BFGS) a été appliqué.

Le *pseudopotentiel ultra-soft* dit "*On-the-fly generated*" (OTFG) a été utilisé pour décrire l'interaction entre les ions et les électrons et la valeur d'énergie de coupure $E_{cut-off}$ a été fixée à 460 eV. Un échantillonnage de la *zone de Brillouin* (BZ) en $9 \times 9 \times 8$ *points-k* irréductible de *Monkhorst-Pack* a été utilisé. Pour l'optimisation géométrique, les critères de convergence ont été fixés aux valeurs de 5×10^{-6} eV/atom pour la tolérance de convergence, 0.02 GPa pour la contrainte maximale, 0.01 eV/Å pour la force maximale sur les atomes et de 5×10^{-4} Å pour le déplacement ionique. Les modules d'élasticités ont été calculés par le biais des approximations de *Voigt-Reuss-Hill*.

Pour obtenir les *solutions solides* $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ étudiées ici, deux méthodes ont été utilisées, la première est celle de la *supercellule* (une supercellule de $2 \times 2 \times 2$) et la deuxième est de la *Virtual Crystal Approximation* (VCA) implémenté dans le code CASTEP.

3.3 Propriétés structurales et stabilité

Dans le présent chapitre, nous avons réalisé tout d'abord, une optimisation de la géométrie pour chaque composé $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ en utilisant l'algorithme BFGS. Les paramètres de maille a ($a = b$) et c issus de cette optimisation, le volume d'équilibre, le rapport c/a ainsi que l'énergie de formation calculée sont regroupés dans le [Tableau 3.1](#). Nos résultats sont, ensuite, comparés avec d'autres données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

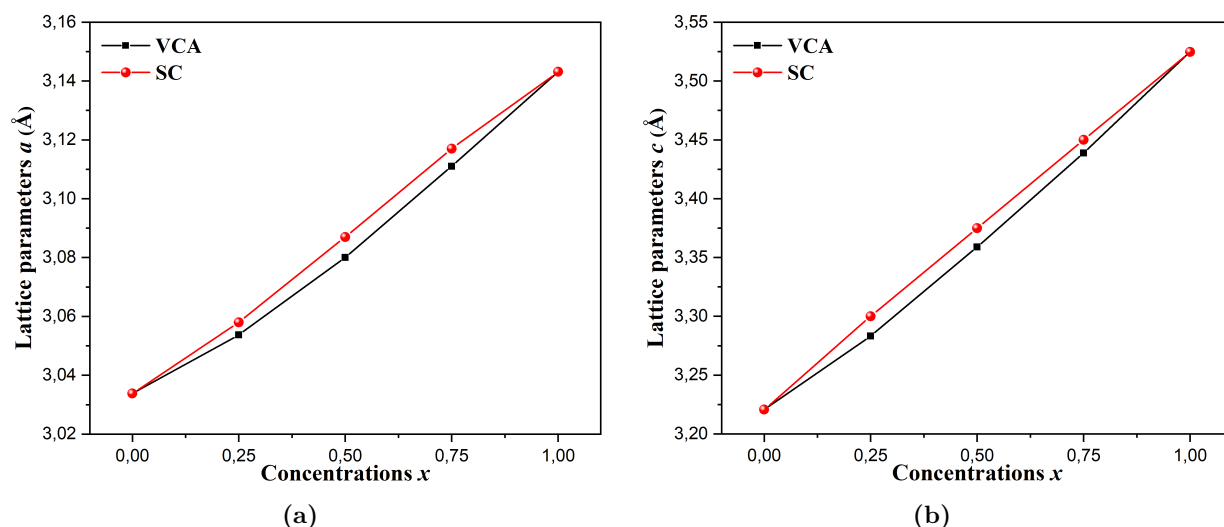
Nous constatons (pour la VCA et la SC) que les paramètres de mailles a et c ainsi que le volume de la maille de nos solutions solide augmentent quand on fait croître la concentration en Sc . Cette augmentation est très probablement due au rayon atomique du Scandium qui est plus grand que celui du Titane. La substitution du Titane par le Scandium a donc induit une augmentation des paramètres a et c et par conséquent une expansion du volume de la maille. Nous avons remarqué, dans le cas de TiB_2 , une surestimation de la valeur calculée du paramètre de maille a d'un taux de 0.19% et une sous-estimation de 0.2% de la valeur de c comparées aux valeurs expérimentaux [10]. Pour le cas de ScB_2 , la valeur calculée de a a été sous-estimée d'un taux de 0.16% tandis que la valeur calculée de c a été surestimée d'un taux de 0.26% comparées aux valeurs expérimentaux [13].

Tab. 3.1 – Les paramètres de maille a , c , volume d'équilibre, rapport c/a et énergie de formation E_f de $Ti_{1-x}Sc_xB_2$.

Composé	Source	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	E_f (eV)
TiB_2	Notre Calc.	3.034	3.221	1.062	25.67	-3.18
	Autre Calc. ^a	3.029	3.219		25.58	
	Autre Calc. ^b	3.030	3.221		25.602	
	Autre Calc. ^c	3.0336	3.2261			
	Autre Calc. ^d	3.060	3.422	1.118	27.75	
	Exp. ^e	3.0281	3.2273		25.629	
	Exp. ^f					-3.4
$Ti_{0.75}Sc_{0.25}B_2$	Notre Calc. (VCA)	3.054	3.283	1.075	26.51	0.48
	Notre Calc. (SC)	3.058	3.300	1.079	26.71	0.021
$Ti_{0.5}Sc_{0.5}B_2$	Notre Calc. (VCA)	3.080	3.359	1.091	27.60	0.58
	Notre Calc. (SC)	3.087	3.375	1.093	27.83	0.048
	Autre Calc. (SC) ^g	3.078	3.392	1.102		
$Ti_{0.25}Sc_{0.75}B_2$	Notre Calc. (VCA)	3.111	3.439	1.105	28.82	0.38
	Notre Calc. (SC)	3.117	3.450	1.107	29.02	0.045
ScB_2	Notre Calc.	3.143	3.525	1.121	30.16	-2.52
	Autre Calc. ^h	3.139	3.521			
	Autre Calc. ^d	3.175	3.813	1.201	33.28	
	Autre Calc. ⁱ					-2.53
	Exp. ^h	3.148	3.516			
Exp. ^f					-3.18	

^a Ref.[14]; ^b Ref.[15]; ^c Ref.[16]; ^d Ref.[17]; ^e Ref.[10]; ^f Ref.[18]; ^g Ref.[8]; ^h Ref.[13], and ⁱ Ref.[4]

Pour mieux voir la variation de ces paramètres, nous avons choisi de tracer les courbes de l'évolution de a et c en fonction de la concentration x , ces courbes sont illustrées à la Figure 3.2. Cette figure nous a permis de constater que nos paramètres de maille varient linéairement en fonction de la concentration x , ce qui est souvent le cas avec les solutions solide. Si on compare les variations linéaires des deux approches VCA et SC, il est très évident que les courbes obtenues par la SC sont très proche d'une ligne droite indiquant que la loi de Vegard est très valable pour la SC.

**Fig. 3.2** – Paramètres de maille optimisés a , c par les approches VCA et SC en fonction de x .

Pour donner une idée de la stabilité thermodynamique des composés étudiés, l'énergie de formation E_f des alliages binaires a été calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_f(A_xB_y) = E^{tot}(A_xB_y) - xE^{tot}(A) - yE^{tot}(B) \quad (3.1)$$

Où $E^{tot}(A_xB_y)$ est l'énergie totale de A_xB_y tandis que $E^{tot}(A)$ et $E^{tot}(B)$ sont les énergies totales de A , B respectivement, dans leurs structures stables.

Et en ce qui concerne celles des composés ternaires dite "*formation energy of mixing*", la formule suivante a été utilisée [19, 20] :

$$E_f(Ti_xSc_{1-x}B_2) = E_{(Ti_xSc_{1-x}B_2)}^{tot} - xE_{(TiB_2)}^{tot} - (1-x)E_{(ScB_2)}^{tot} \quad (3.2)$$

Où E^{tot} désigne l'énergie totale.

Une énergie de formation négative signifie généralement un processus exothermique spontané, et la plus faible énergie de formation correspond à une liaison interatomique plus forte et à une plus grande stabilité [17].

L'énergie de formation E_f a été calculée pour vérifier la probabilité d'existence thermodynamique des solutions solide $Ti_{1-x}Sc_xB_2$. En étudiant les énergies de formations de nos composés, qui sont négatives seulement pour les alliages non dopés et modérés pour tous les composés ternaires, et en se basant sur les résultats d'Espitia et al. [17] qui a confirmé la facilité de l'obtention des solutions solide expérimentalement lorsque leurs valeurs d'énergie de formation sont plus ou moins faible comme notre cas, nous pouvons dire que la formation de nos solutions solide étudiés ici est possible.

On remarque, également, que les valeurs obtenus par la méthode SC sont plus faible que celles du VCA.

3.4 Structure électronique

Les densités d'état totale et partielle (DOS et PDOS) des composés $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ calculées selon le premier principe sont représentées sur la Figure 3.3, où le niveau de Fermi est désigné par la ligne orthogonale pointillée.

On peut voir que la DOS de TiB_2 montre un pseudogap. Le pseudogap est considéré comme le précurseur de la supraconductivité [21]. Comme l'on peut voir sur la Figure 3.3, l'amplitude du pseudogap disparaît progressivement au niveau de Fermi (EF), où elle s'est déplacée vers la bande de conduction pour le reste des concentrations avec un dopage croissant de $x = 0.25$ à 1. La DOS de TiB_2 se déplace vers le côté basse énergie en raison de l'augmentation des électrons de valence. La TDOS en dessous du niveau de Fermi, entre $-5 eV$ et $0 eV$ (EF), est principalement composée des états $B - 2p$ avec un peu d'états métalliques $3d$, alors que la bande au-dessus de EF se compose principalement d'états métalliques $3d$ avec un petit mélange d'états $B - 2p$. Au niveau de Fermi, aucune valeur énergétique n'est nulle, ce qui montre le caractère métallique de tous nos composés.

Les densités électroniques d'états (EDOS) calculées pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ sont représentées sur la Figure 3.4. La valeur de N (EF) pour TiB_2 est de 0.28 états/(eV*maille unitaire), la substitution d'atomes Ti par Sc augmente progressivement les EDOS de $x = 0$ à $x = 0.75$ et diminue à $x = 1$ (ScB_2).

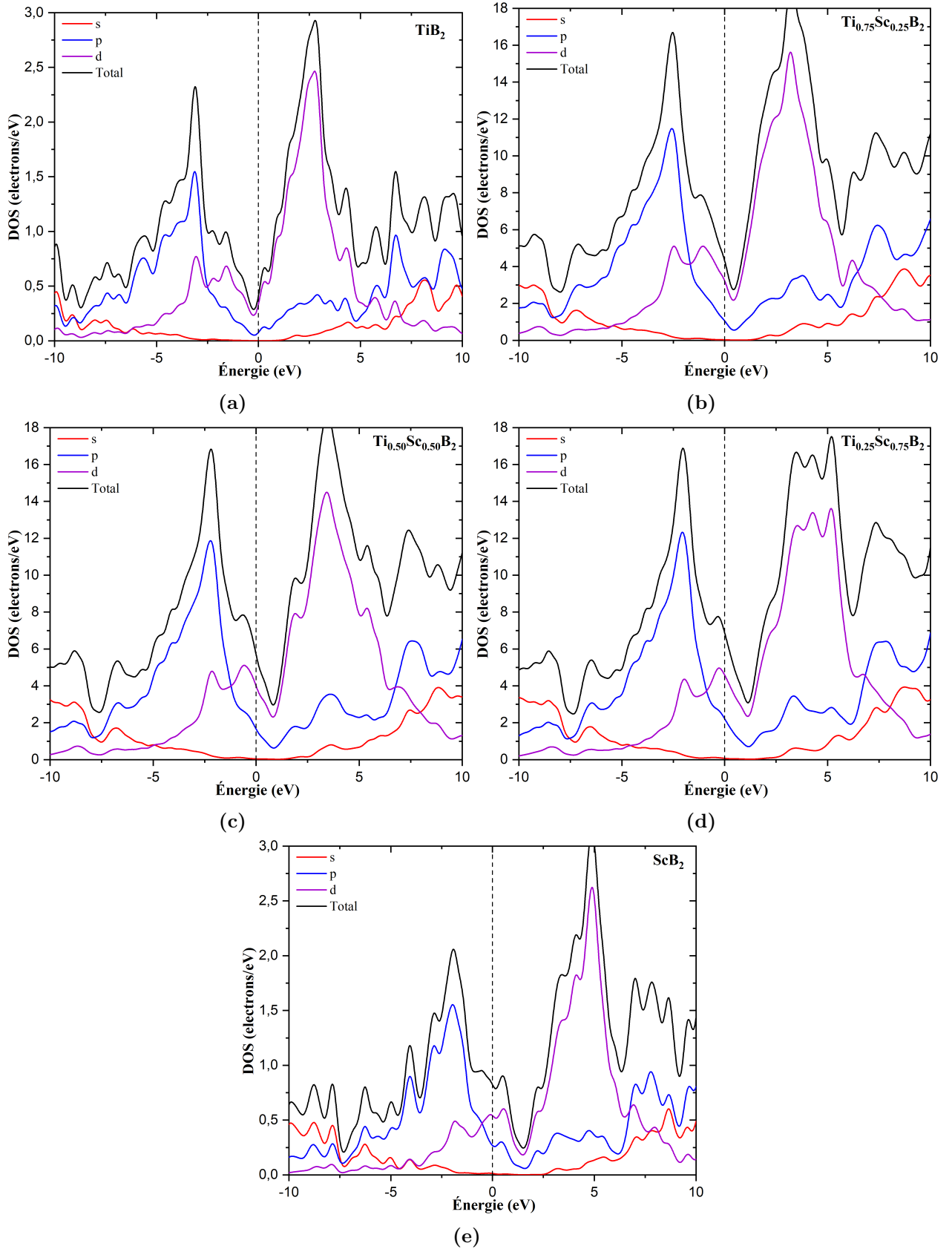


Fig. 3.3 – Densités d'état totale et partielle des composés $\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{B}_2$ obtenues par la SC.

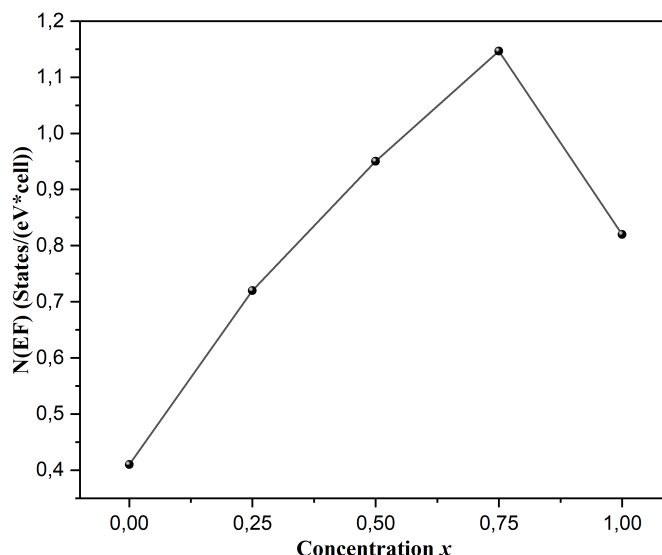


Fig. 3.4 – Densité d'état électronique au niveau de l'énergie de Fermi "N(EF)" en fonction de la concentration, pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ (approche SC).

3.5 Propriétés élastiques et mécaniques

L'élasticité est un sujet qui traite la détermination de la distribution des contraintes, des déformations et des déplacements dans un solide élastique sous l'influence de forces externes [22].

La théorie de l'élasticité est fondée sur la loi de Hooke qui suppose une proportionnalité parfaite entre contraintes et déformations. Un corps qui suit la loi de Hooke est dit parfaitement élastique [23], c'est-à-dire qu'ils reprennent complètement leur forme initiale après suppression des forces.

Tous les matériaux structuraux possèdent dans une certaine mesure la propriété d'élasticité, c'est-à-dire que si les forces extérieures, produisant la déformation d'une structure, ne dépassent pas une certaine limite, la déformation disparaît avec l'élimination des forces [24].

3.5.1 Constantes élastiques

Les constantes élastiques sont intéressantes pour connaître les propriétés élastiques ou mécaniques des matériaux. Les propriétés élastiques fournissent non seulement des informations sur la résistance du matériau, mais également des informations importantes sur les potentiels interatomiques, l'équation d'état (EOS) et d'autres grandeurs élastiques (module de Young, module de cisaillement, etc.) qui sont intéressantes pour l'ingénierie des matériaux [25]. Les constantes élastiques déterminent également la réponse du cristal aux forces externes, telles que caractérisées par le module de compression B (the bulk modulus), le module de cisaillement G (the shear modulus), le module de Young E et le coefficient de Poisson ν , et jouent ainsi un rôle important dans la détermination de la résistance du matériau [26].

Pour les cristaux qui ont les propriétés élastiques anisotropes la loi de Hooke généralisée s'écrit :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (3.3)$$

où C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 dans un espace à 3 dimensions et il a donc $3^4 = 81$ composantes. Comme les tenseurs des déformations et des contraintes sont symétriques, seules

six composantes pour chacun de ces tenseurs sont nécessaires ce qui réduit le nombre de constantes élastiques à 36 (6×6). À ce stade il est commode d'introduire une autre notation indicielle qui simplifie la loi de Hooke généralisée.

Chaque paire d'indices est remplacée par un seul indice avec :

$$\begin{array}{lll} 11 = 1 & 22 = 2 & 33 = 3 \\ 23 = 32 = 4 & 13 = 31 = 5 & 12 = 21 = 6 \end{array}$$

La loi de Hooke généralisée s'écrit alors sous une forme plus simple :

$$\sigma_i = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j \tag{3.4}$$

Avec j variant de 1 à 6 pour la sommation. Les composants C_{ij} sont appelées les constantes de rigidité¹. Elles forment aussi un ensemble symétrique (6×6) dont le nombre se réduit donc à 21 composantes indépendantes non nulles. La loi de Hooke généralisée peut se mettre sous la forme inverse exprimant les composantes des déformations à partir des contraintes :

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} S_{ijkl} \sigma_{kl} \tag{3.5}$$

En notation indicielle simplifiée :

$$\varepsilon_i = \sum_j S_{ij} \sigma_j \tag{3.6}$$

dans laquelle les S_{ij} sont les constantes de complaisance (soupleses) dont le nombre pour des raisons de symétrie se réduit à 21.

La comparaison des différents systèmes cristallins montre que plus le degré de symétrie augmente plus le nombre de constantes élastiques diminue [27] (Tab. 3.2).

Tab. 3.2 – Nombre de constantes élastiques indépendantes des différents systèmes cristallins.

Système	Nombre de constantes indépendantes
Triclinique	21
Monoclinique	13
Orthorhombique	9
Rhomboédrique	7 ou 6 suivant la classe
Quadratique	7 ou 6 suivant la classe
Hexagonal	5
Cubique	3

Pour les matériaux isotropes, il n'y a plus que deux constantes élastiques.

Les composés étudiés dans ce chapitre possèdent tous une structure hexagonale caractérisée par cinq constantes élastiques cristallines indépendantes à savoir C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et une sixième constante dépendante, la C_{66} qui égale à $(C_{11} - C_{12})/2$.

1. Appelées également constantes élastiques ou modules d'élasticité (en anglais : stiffness constants, elastic constants or moduli of elasticity).

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des systèmes étudiés, les constantes élastiques ont été calculées. Les résultats obtenus ainsi que d'autres résultats expérimentaux et théoriques sont rapportés dans le [Tableau 3.3](#). La comparaison entre eux montre qu'ils sont généralement en bon accord.

Les courbes de l'évolution des C_{ij} obtenus par la VCA et la SC en fonction de la concentration du Sc ont été tracées. Puisque ces courbes ont quasiment la même allure, nous avons choisi de représenter que celles de C_{11} et C_{44} ([Fig. 3.5](#)).

Tab. 3.3 – Constantes élastiques C_{ij} (GPa) de $Ti_{1-x}Sc_xB_2$.

Composé	Source	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
TiB_2	Notre Calc.	648.1	62.8	93.2	452.2	256.8	292.7
	Autre Calc. ^a	659.77	61.32	98.60	462.76	260.28	
	Autre Calc. ^b	648	72	116	454	257	
	Exp. ^c	654.5	56.5	98.4	454.5	263.2	299.0
$Ti_{0.75}Sc_{0.25}B_2$	Notre Calc. (VCA)	633.1	51.7	80.5	452.7	251.0	290.7
	Notre Calc. (SC)	607	53.7	84.4	426.3	239.8	278.8
$Ti_{0.5}Sc_{0.5}B_2$	Notre Calc. (VCA)	566.3	57.1	86.1	400.6	226.9	254.6
	Notre Calc. (SC)	567.4	50.2	72.9	403.1	218.8	259.4
	Autre Calc. (SC) ^d	566	59	77	382	212	312
$Ti_{0.25}Sc_{0.75}B_2$	Notre Calc. (VCA)	535.0	47.5	63.3	392.4	200.9	243.7
	Notre Calc. (SC)	522.7	43.4	70.5	376	199.2	241.4
ScB_2	Notre Calc.	491.2	40.3	68.2	357.9	181.7	225.4
	Autre Calc. ^a	497.45	41.17	72.09	364.0	184.05	228.14
	Autre Calc. ^e	520.4	51.6	95.9	391.9	190.5	234.4

^a Ref.[28]; ^b Ref.[29]; ^c Ref.[30]; ^d Ref.[8], and ^e Ref.[4]

Les constantes élastiques $C_{11}(C_{22})$ et C_{33} caractérisent la résistance à la compression linéaire suivant les directions X , Y et Z , tandis que $C_{44}(C_{55})$ et C_{66} caractérisent la déformation en cisaillement. Il est évident que les constantes élastiques C_{33} calculées sont plus faibles que les $C_{11}(C_{22})$, ce qui indique que nos composés sont plus incompressibles le long des axes X et Y (directions a et b) que le long de l'axe Z (direction c) ($C_{11}(C_{22}) > C_{33}$).

Bien que TiB_2 ($x = 0$) soit plus résistant à la compression dans la direction $a(b)$, la nature anisotrope élastique peut être expliquée à l'aide des rapports C_{11}/C_{22} et C_{11}/C_{33} , des rapports $C_{11}/C_{22} = 1$ et $C_{11}/C_{33} = 1$ signifie qu'il y a la même résistance à la compression linéaire le long des axes X , Y et Z . Dans notre cas, nous avons C_{11}/C_{22} égal à 1 ce qui signifie qu'on a la même résistance à la compression linéaire le long des axes X , Y et un rapport $C_{11}(C_{22})/C_{33}$ supérieure à 1, donc selon les axes $X(Y)$, nos composés, sont plus incompressibles que suivant l'axe Z .

De plus, les rapports $C_{44}(C_{55})/C_{11}(C_{22})$ et $C_{66}/C_{11}(C_{22})$ pour toutes les concentrations utilisées sont inférieurs à 1, ce qui montre qu'ils ont une faible résistance à la déformation par cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle.

La constante C_{44} est inférieur à C_{66} , indiquant un cisaillement plus facile suivant le plan (100) par rapport au celui suivant le plan (001). En outre, puisque $C_{11} + C_{12} > C_{33}$ pour tous les composés, on peut dire que la liaison dans le plan (001) est plus rigide élastiquement que celle le long de l'axe c ainsi que le module élastique de traction est plus élevé sur le plan (001) que celui le long de l'axe c .

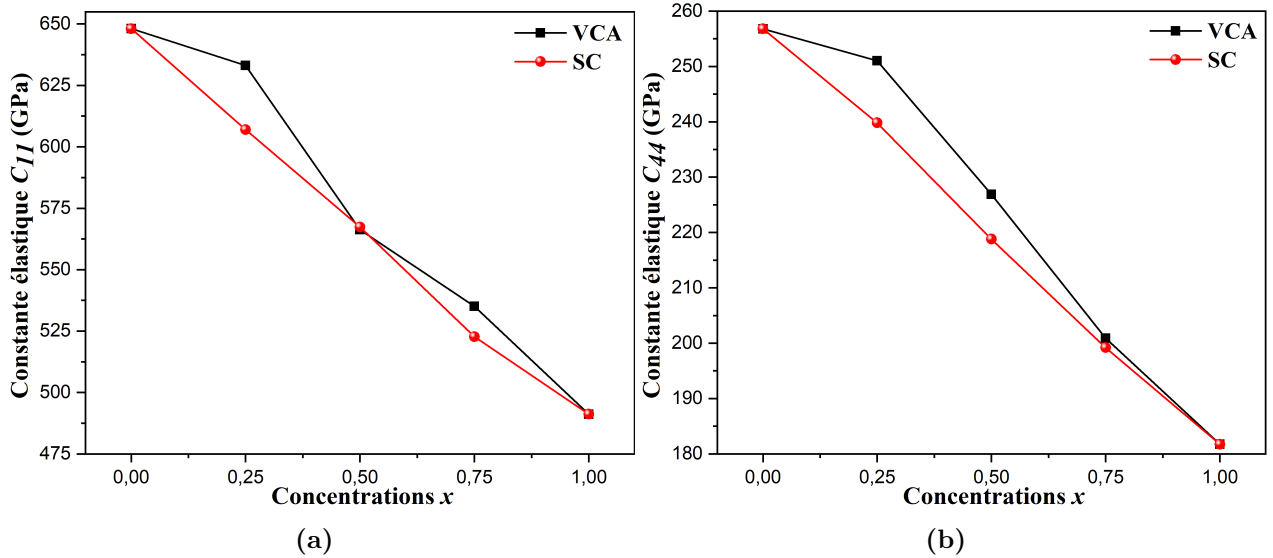


Fig. 3.5 – Tracés des constantes élastiques C_{11} et C_{44} (VCA et SC) de $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ en fonction de la concentration x .

La Figure 3.5 montre que les valeurs des constantes élastiques décroissent dans le sens de l'augmentation de la concentration en Sc , on peut remarquer que cette décroissance est plus régulière dans le cas de la SC.

3.5.2 Stabilité mécanique

Une structure cristalline donnée ne peut exister dans une phase stable ou métastable à moins que ses constantes élastiques obéissent à certaines relations. [26].

D'après Born [31], la stabilité d'un cristal parfait est déterminée par la positivité du déterminant de sa matrice de constante élastique C_{ij} [32]. Pour un cristal Hexagonale, les critères de stabilité sont donnés par : $C_{11} - C_{12} > 0$, $(C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$ et $C_{44} > 0$ [33, 34]. Ces trois conditions ajoutées à la condition dépendante ($C_{66} > 0$) sont nécessaires et suffisantes pour confirmer la stabilité mécanique.

En utilisant les résultats du Tableau 3.3 et par un simple calcul, nous pouvons constater que toutes les constantes élastiques sont cohérentes avec les restrictions du cristal hexagonal, ce qui révèle que toutes les solutions solides $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ sont mécaniquement stables.

Pour donner un bon aperçu sur les propriétés élastiques et mécaniques des composés étudiés, la dureté Hv , le rapport de Pugh B/G , le coefficient de Poisson ν et les modules de Young E , de compression B , de cisaillement G pour la structure polycristalline sont également calculés selon l'approche Voigt-Reuss-Hill [35] et comparés avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques (voir le Tableau 3.4).

La moyenne arithmétique des limites supérieur de Voigt et inférieur de Reuss pour B et G est connue sous le nom de moyenne de Voigt-Reuss-Hill (VRH) proposée par Hill [35], qui est considérée comme la meilleure estimation de la valeur théorique des modules élastiques polycristallins. Le module de compression B et le module de cisaillement G sont donnés par

les relations suivantes :

$$B_H = (B_V + B_R)/2 \quad (3.7)$$

$$G_H = (G_V + G_R)/2 \quad (3.8)$$

où les indices H , V et R indiquent, respectivement, Hill, Voigt et Reuss. Les expressions donnant les modules B_V , G_V , B_R et G_R pour une structure hexagonale s'écrivent [36] :

$$B_V = \frac{1}{9} \left[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} \right] \quad (3.9)$$

$$G_V = \frac{1}{30} \left(M + 12C_{44} + 12C_{66} \right) \quad (3.10)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (3.11)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left(\frac{C^2 C_{44} C_{66}}{3B_V C_{44} C_{66} + C^2(C_{44} + C_{66})} \right) \quad (3.12)$$

ici, $M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$ et $C^2 = C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2$.

Le calcul du module de Young E et du coefficient de Poisson ν s'effectue par la substitution des valeurs appropriées de B et G dans les expressions suivantes [35] :

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (3.13)$$

$$\nu = (3B - 2G)/(6B + 2G) \quad (3.14)$$

Les résultats de calculs des modules élastiques (Hill) E , B et G , du coefficient de Poisson ν et du rapport de Pugh (B/G) sont rassemblés dans le [Tableau 3.4](#).

Tab. 3.4 – Modules élastiques (Hill) E , B et G (GPa), coefficient de Poisson, rapport de Pugh (B/G) et la dureté Vickers (GPa) pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$.

Composé	Source	B	G	E	ν	B/G	H_v
TiB_2	Notre Calc.	247.2	258.5	575.0	0.112	0.956	49.4
	Autre Calc. ^a	259.85	253.61	574.06	0.13		38.30
	Autre Calc. ^b	253.22	262.67	585.54	0.11	0.96	50.98
	Exp. ^c	250	262.6	583.5	0.111		
$Ti_{0.75}Sc_{0.25}B_2$	Notre Calc. (VCA)	236.3	256.6	565.2	0.101	0.921	51.3
	Notre Calc. (SC)	229.4	244.2	540.7	0.107	0.94	48.4
$Ti_{0.5}Sc_{0.5}B_2$	Notre Calc.	219.4	226.3	505.2	0.116	0.970	44.3
	Notre Calc. (SC)	212.5	226.9	502	0.106	0.937	46.1
	Autre Calc. (SC) ^d	213	220	491	0.116		43.47
$Ti_{0.25}Sc_{0.75}B_2$	Notre Calc.	199.6	213.3	471.8	0.106	0.936	44.2
	Notre Calc. (SC)	197.6	208.9	463.3	0.109	0.946	43
ScB_2	Notre Calc.	186.9	193.4	431.4	0.115	0.957	39.8
	Autre Calc. ^b	190.99	195.48	437.26	0.12	0.98	41.36
	Autre Calc. ^e	191	195	436	0.12	0.979	
	Autre Calc. ^f	243.8	256.6	431.0	0.11	0.95	

^a Ref.[29]; ^b Ref.[28]; ^c Ref.[30]; ^d Ref.[8]; ^e Ref.[13], and ^f Ref.[37]

L'utilisation du rapport de Pugh [38], nous permet de prédire le comportement mécanique d'un matériau de point de vue ductilité ou fragilité. Une valeur de ce rapport supérieur à 1.75, signifie que le matériau est ductile sinon il est fragile. Une autre condition qui permet, également, de classer le matériau selon sa ductilité ou fragilité, est le coefficient de poisson ν , une valeur de ν supérieur à 0.26, indiquant que le matériau est ductile et fragile dans le cas contraire [39].

Du Tableau 3.4 et tenant compte des deux conditions précédentes, nous pouvons affirmer la nature fragile de tous les composés $Ti_{1-x}Sc_xB_2$.

Le calcul de la dureté Vickers H_v présentée dans le Tableau 3.4 est basé sur l'utilisation des modules B et G suivant la formule couramment utilisée suivante [40] :

$$H_v = 0,92 \left(\frac{G}{B} \right)^{1,137} \times G^{0,708} \quad (3.15)$$

Les courbes qui donnent l'évolution des modules E , B , G et la dureté (VCA et SC) en fonction de la concentration x sont illustrées sur la Figure 3.6.

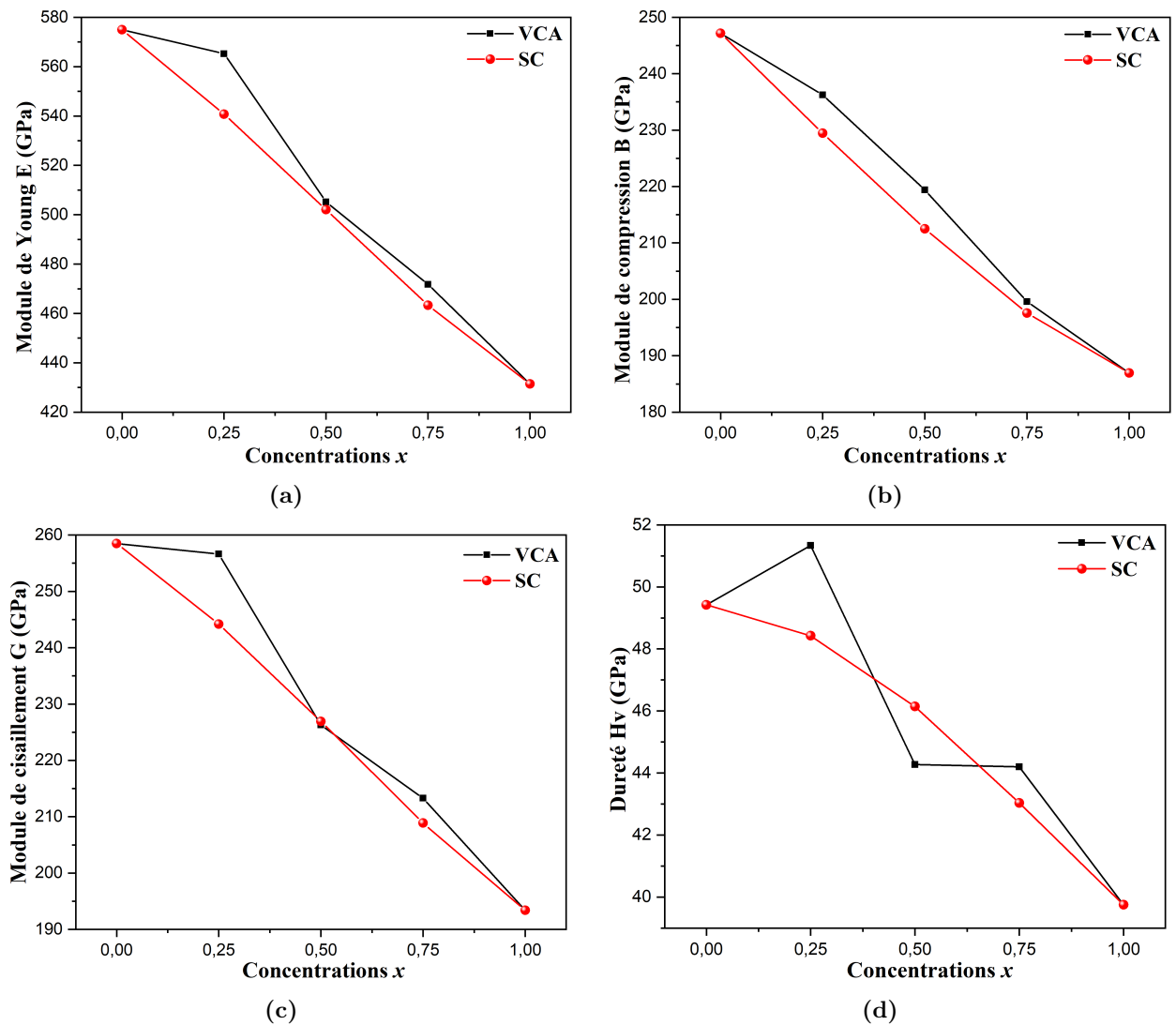


Fig. 3.6 – La variation des modules B , G , E et de la dureté Vickers en fonction de x pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ par les approches VCA et SC.

Pour l'évolution des modules élastiques E , B et G illustré sur la Figure 3.6-(a), (b) et (c), respectivement, nous observons une diminution quasiment linéaire pour les modules élastiques obtenus par la SC, indiquant que la loi de Vegard est valable pour les valeurs de la SC. Cette constatation n'est plus valable pour la VCA.

La Figure 3.6-(d) montre que la dureté Vickers décroît au fur et à mesure que la concentration en Sc augmente à l'exception du composé $Ti_{0.75}Sc_{0.25}B_2$ qui montre la plus grande valeur de dureté pour les calculs obtenus par l'approche VCA. L'évolution des valeurs de la dureté obtenue par la SC est plus régulière où une diminution en fonction de la concentration a été observée.

Nous avons, également, tracé pour tous les composés $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ la projection des modules de Young E et de compression B dans différentes directions en utilisant les coordonnées sphériques.

Pour le système cristallin hexagonal, la dépendance directionnelle de E et de B peut être écrite comme suit :

$$1/B = (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33})l_3^2 \quad (3.16)$$

$$1/E = (1 - l_3^2)^2 S_{11} + S_{33}l_3^4 + l_3^2(1 - l_3^2) + (2S_{13} + S_{44}) \quad (3.17)$$

Dans les équations 3.16 et 3.17, S_{ij} sont les constantes de complaisance ou de souplesse (la matrice des complaisances $[S]$ est l'inverse de la matrice $[C]$), tandis que l_1 , l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs, qui sont donnés dans le système de coordonnées sphériques par :

$$l_1 = \sin\theta \cos\varphi, \quad l_2 = \sin\theta \sin\varphi \quad \text{et} \quad l_3 = \cos\theta.$$

Les projections sur les plans (XY) et (XZ) du module de compression et du module de Young sont illustrées sur la Figure 3.8.

D'après cette figure, il est clair que le long de l'axe Z , la compression est plus grande pour tous les composés étudiés par rapport à celles suivant les axes X et Y .

Les courbes de projection des modules de Young et de compression tracés ci-dessous (Fig. 3.8) montrent que nos composés possèdent un minimum de module de Young et de module de compression dans la direction $[001]$, et un maximum selon les directions $[100]$ et $[010]$. Cette remarque est commune à tous les composés.

De toute évidence, la compression de toutes les solutions solide étudiées ici augmente avec l'augmentation de la concentration en Sc le long de tous les axes $(X, Y$ et $Z)$.

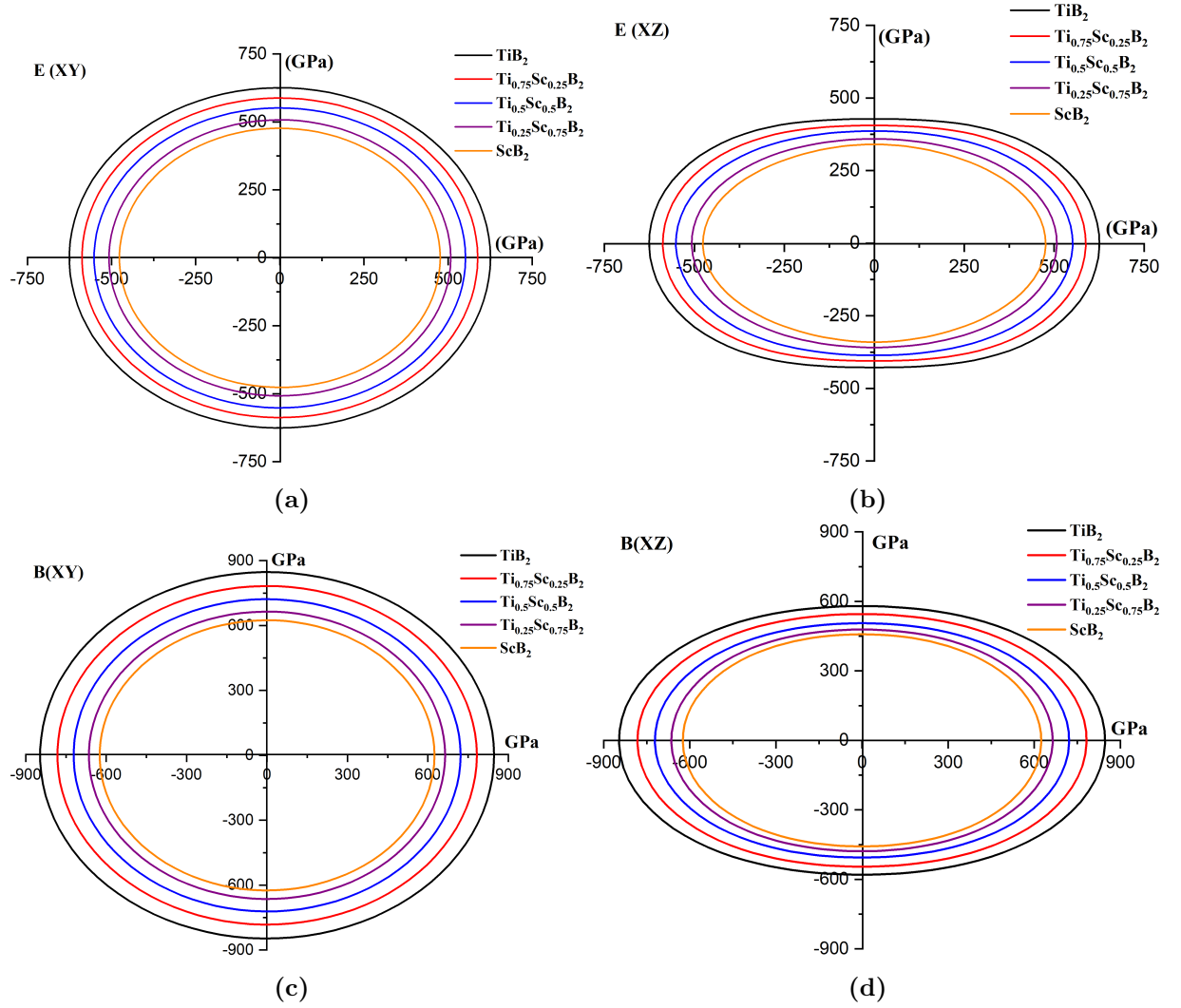


Fig. 3.8 – La projection sur les plans XY et XZ des modules de Young E et de compression B des composés $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ (SC).

3.5.3 L'anisotropie élastiques

La dépendance directionnelle des propriétés physiques d'un solide peut être expliquée à l'aide des paramètres d'anisotropie. Il est bien connu que les propriétés élastiques anisotropes d'un cristal sont liées à un certain nombre de propriétés physiques telles que le comportement des micro-fissures dans les cristaux, la propagation des fissures, le développement de la déformation plastique dans les cristaux, etc [41].

Généralement, la liaison covalente directionnelle joue un rôle majeur en affectant l'anisotropie du cristal, tandis que la liaison métallique contribue à améliorer l'isotropie globale [42].

L'anisotropie élastique d'un cristal peut être caractérisée par plusieurs façons. Nous avons choisi ici d'évaluer l'anisotropie élastique de nos composés par le calcul des facteurs d'anisotropie de cisaillement A_1 , A_2 et A_3 , de l'indice universel d'anisotropie élastique A_U ainsi que des pourcentages d'anisotropie en compressibilité A_{comp} et en cisaillement A_{shear} .

Pour nos composés de structure Hexagonale, les expressions suivantes ont été utilisées [43, 44] :

$$A_1 = A_2 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (3.18)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (3.19)$$

- A_1 représente le facteur d'anisotropie de cisaillement pour le plan de cisaillement (100) entre les directions $\langle 011 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$.
- A_2 est le facteur d'anisotropie de cisaillement pour le plan de cisaillement (010) entre les directions $\langle 101 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$.
- A_3 représente le facteur d'anisotropie de cisaillement pour le plan de cisaillement (001) entre les directions $\langle 010 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$.

$$A_U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (3.20)$$

$$A_{comp} = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100\% \quad (3.21)$$

$$A_{shear} = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100\% \quad (3.22)$$

Pour un cristal isotrope, les facteurs A_1 , A_2 et A_3 doivent être égaux à 1, tandis que toute valeur différente de 1 est une mesure d'un degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal [44, 45].

En ce qui concerne l'indice universel d'anisotropie élastique A_U , le pourcentage d'anisotropie de compressibilité A_{comp} et celui de cisaillement A_{shear} , des valeurs nulles signifient une isotropie élastique du cristal, des grands écarts par rapport à zéro correspondent à une anisotropie plus élevée (pour A_{comp} et A_{shear} , une valeur de 100 % indique la plus grande anisotropie élastique possible) [44, 46].

Les valeurs calculées de A_1 , A_3 , A_U , A_{comp} et A_{shear} sont listées dans le [Tableau 3.5](#).

Tab. 3.5 – Les facteurs d'anisotropie de cisaillement (A_1 et A_3), l'indice universel d'anisotropie élastique (A_U) et les pourcentages d'anisotropie de compressibilité (A_{comp}) et de cisaillement (A_{shear}) calculés pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$.

Composé	Source	$A_1 = A_2$	A_3	A_U	A_{comp} (%)	A_{shear} (%)
TiB_2	Notre Calc.	1.12	1.00	0.13	0.99	1.05
	Autre Calc. ^a	1.18				
$Ti_{0.75}Sc_{0.25}B_2$	Notre Calc. (VCA)	1.09	1.00	0.11	0.85	0.90
	Notre Calc. (SC)	1.11	1.01	0.13	0.97	1.04
$Ti_{0.5}Sc_{0.5}B_2$	Notre Calc. (VCA)	1.14	1.00	0.12	0.88	1.02
	Notre Calc. (SC)	1.06	1.00	0.11	0.95	0.94
$Ti_{0.25}Sc_{0.75}B_2$	Notre Calc. (VCA)	1.00	1.00	0.10	0.80	0.80
	Notre Calc. (SC)	1.05	1.01	0.12	0.83	1.00
ScB_2	Notre Calc.	1.02	1.00	0.12	0.68	1.01
	Autre Calc. ^a	1.06				

^a Ref.[4]

En inspectant ces valeurs, nous constatons que tous les composés étudiés possèdent une faible anisotropie élastique le long des plans de cisaillement (100) et (010). Cette anisotropie

diminue avec l'augmentation de la concentration en Sc où le composé ScB_2 montre un caractère quasiment isotrope. La valeur de $A_3 = 1$ révèle que tous nos composés sont isotrope le long du plan de cisaillement (001). En outre, tous les composés présentent une faible anisotropie en compression et en cisaillement. Ce résultat est confirmé par les petites valeurs de l'indice universel d'anisotropie A_U . Nous remarquons, également, que A_{comp} décroît dans le sens de l'augmentation de Sc et par conséquent les alliages binaire TiB_2 et ScB_2 ont le pourcentage d'anisotropie en compressibilité le plus fort et le plus faible respectivement.

3.6 Propriétés thermodynamiques

Pour déterminer l'effet du dopage au Scandium sur les propriétés thermodynamiques de diborure de Titane, plusieurs paramètres thermiques telles que la température de Debye, les vitesses acoustiques, la température de fusion, le coefficient de dilatation thermique et la conductivité thermique minimale ont été calculés avec les données obtenues par les deux approches VCA et SC et étudiés en fonction de la concentration de Sc .

Les données de calcul obtenues et d'autres valeurs théoriques et expérimentales sont listées dans le [Tableau 3.6](#).

Les courbes de variation de la température de Debye, de la température de fusion, du coefficient de dilatation thermique et de la conductivité thermique minimale en fonction de la concentration de Sc obtenus par la VCA et la SC sont tracées et représentées sur la [Figure 3.9](#).

On remarque encore une fois que les courbes obtenues par la SC montrent des variations quasiment linéaires et régulières par rapport aux courbes de la VCA.

Tab. 3.6 – La densité ρ ($g.cm^{-3}$), les vitesses d'onde v_l , v_t , v_m ($km.s^{-1}$) et les paramètres thermiques Θ_D (K), α (K^{-1}), T_m (K), K_{min} ($w/m.K$) du $Ti_{1-x}Sc_xB_2$.

Composé	Source	ρ	v_l	v_t	v_m	Θ_D	T_m	$\alpha \times 10^{-6}$	K_{min}
TiB_2	Notre Calc.	4.494	11.476	7.584	8.300	1214	2977	6.19	1.317
	Autre Calc. ^a	4.449	10.862	6.899	7.587	1101			
	Autre Calc. ^b	4.52	11.560	7.630	8.320	1212.84			
	Autre Calc. ^c					1090			
$Ti_{0.75}Sc_{0.25}B_2$	Notre Calc. (VCA)	4.306	11.590	7.720	8.441	1221	2932	6.23	1.304
	Notre Calc. (SC)	4.274	11.396	7.559	8.269	1193	2814	6.55	1.277
$Ti_{0.5}Sc_{0.5}B_2$	Notre Calc. (VCA)	4.093	11.283	7.435	8.140	1162	2654	7.07	1.224
	Notre Calc. (SC)	4.058	11.266	7.478	8.179	1164	2661	7.05	1.229
	Autre Calc. (SC) ^a	4.058	11.161	7.354	8.052	1141			
$Ti_{0.25}Sc_{0.75}B_2$	Notre Calc. (VCA)	3.877	11.173	7.417	8.113	1142	2548	7.50	1.186
	Notre Calc. (SC)	3.850	11.120	7.366	8.059	1132	2486	7.66	1.178
ScB_2	Notre Calc.	3.666	10.862	7.098	7.779	1093	2364	8.27	1.133
	Autre Calc. ^a	3.679	11.249	7.435	8.137	1124			
	Autre Calc. ^b	3.68	11.080	7.290	7.950	1098.74			
	Autre Calc. ^c					1048			
	Exp. ^d	3.666				1020			

^a Ref.[8]; ^b Ref.[28]; ^c Ref.[17], and ^d Ref.[47]

3.6.1 Température de Debye

Parmi les paramètres thermodynamiques, la température de Debye est considérée comme un paramètre fondamental dans l'étude des propriétés des matériaux, elle est liée aux nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la dilatation thermique, la chaleur spécifique, les constantes élastiques et la température de fusion. De plus, la température de Debye peut caractériser la conductivité thermique (une température de Debye élevée signifie une conductivité thermique plus élevée) [48].

À basse température, les excitations vibratoires proviennent uniquement des vibrations acoustiques. Par conséquent, la température de Debye calculée, à basse température, à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures de chaleur spécifique [3, 45]. En outre, à température inférieure à Θ_D (à basse température), l'énergie de liaison favorise le mouvement coordonné des atomes et seules les ondes du réseau à basse fréquence sont excitées, tandis qu'à des températures plus élevées (au-dessus de Θ_D), le mouvement est plus chaotique et toutes les ondes du réseau sont excitées. Autrement dit, lorsque $T \gg \Theta_D$ tous les modes vibrationnels sont excités et lorsque $T < \Theta_D$, seules les vibrations à ondes longues (basse fréquence) sont excitées [49, 50].

Sur la base des données de densité et des constantes élastiques calculées, nous pouvons calculer la température de Debye Θ_D en utilisant la formule suivante [51] :

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (3.23)$$

où h est la constante de Planck, k est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité massique, M est la masse moléculaire par molécule et v_m est la vitesse moyenne d'onde acoustique que peut être calculée dans le cas d'un solide polycristallin par [51] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (3.24)$$

ici, v_t et v_l sont, respectivement, la vitesse de l'onde élastique transversale et longitudinale, obtenues en utilisant le module de compression B et le module de cisaillement G dans les équations de Navier suivantes [52, 53] :

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad v_l = \left(\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.25)$$

Il est bien connu que la température de Debye dépend de la force de liaison et, par conséquent, elle peut caractériser la force de liaison correspondante. Une température de Debye plus élevée signifie une plus grande force de liaison [53].

En examinant la Figure 3.9-(a) et en se basant sur les résultats de la SC, nous constatons que la valeur de la température de Debye décroît dans le sens de l'augmentation de la concentration en Sc , ce qui signifie que la force de liaison diminue également dans le même sens. Dans leur travail, Juan Yan et al [53], ont rapporté que la température de Debye peut également être utilisée pour caractériser qualitativement la dureté. Par conséquent, nous pouvons dire que les valeurs de la dureté de nos composés diminuent en fonction de la concentration x . Ce résultat confirme les valeurs de dureté calculés précédemment.

3.6.2 Température de fusion T_m

La température de fusion est un paramètre thermique très important dans la recherche des solides travaillant dans des conditions extrême de température. Les matériaux qui possèdent des températures de fusion élevées ont une dilatation thermique plus faible et une forte énergie de liaison.

La température de fusion T_m de nos composés a été calculée à partir des constantes élastiques en utilisant l'équation suivante [41] :

$$T_m = 354 + \frac{4.5(2C_{11} + C_{33})}{3} \quad (3.26)$$

Les valeurs de T_m obtenues indiquent que tous nos composés sont de bons candidats pour les applications à haute température, ils possèdent une forte énergie de liaison et une faible dilatation thermique dont les valeurs diminuent avec l'augmentation de concentration de Sc .

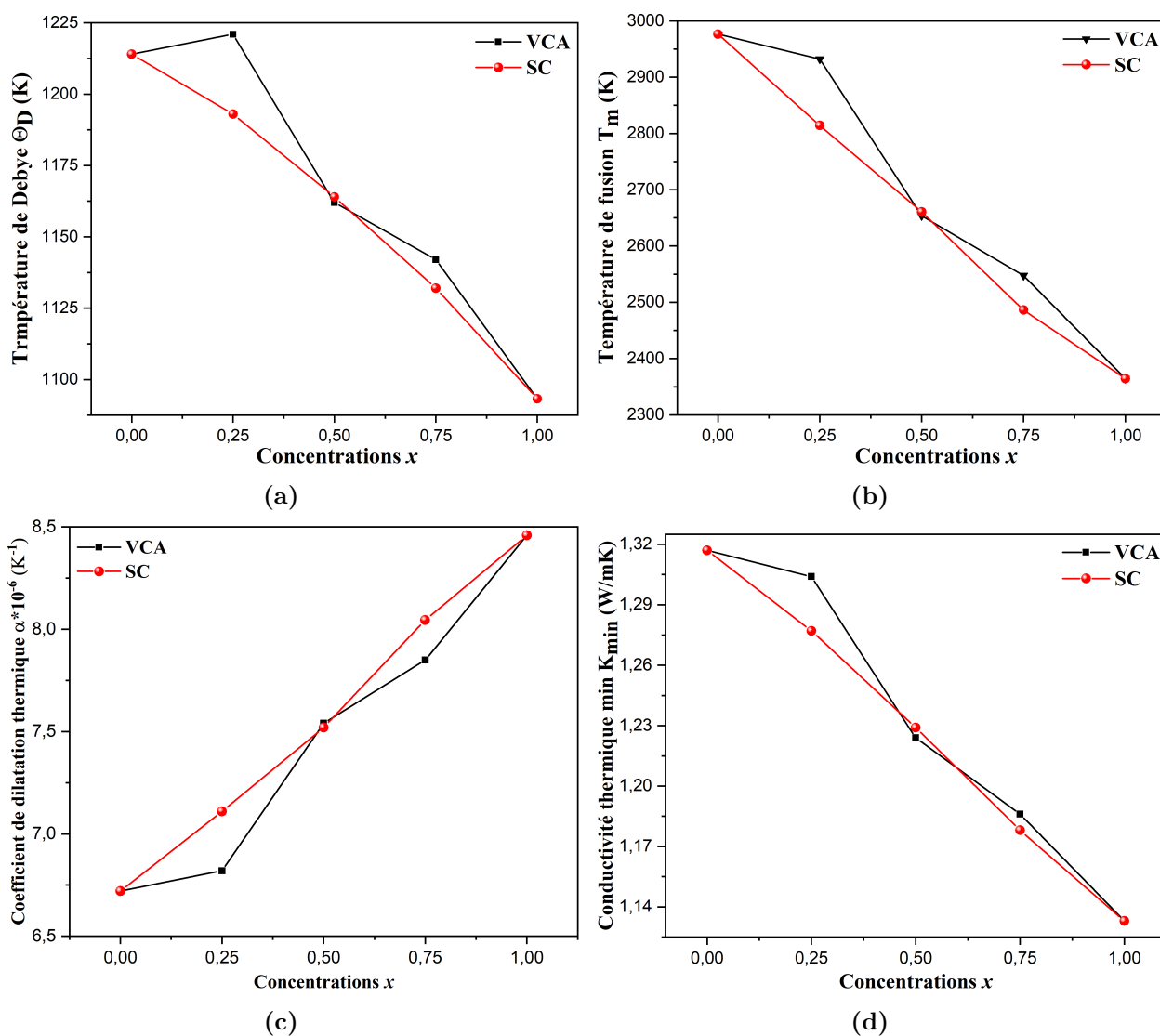


Fig. 3.9 – Propriétés thermiques en fonction de x pour $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ par les deux approches VCA et SC.

3.6.3 Coefficient de dilatation thermique α

Le coefficient de dilatation thermique α est un paramètre thermophysique intrinsèque des solides. Il est corrélé avec plusieurs propriétés physiques telles que la conductivité thermique, la chaleur spécifique, la masse effective des électrons, etc. Pour calculer le coefficient de dilatation thermique, nous avons utilisé la formule suivante [42] :

$$\alpha = \frac{1.6 \times 10^{-3}}{G} \quad (3.27)$$

Ce coefficient peut également être obtenu en fonction de la température de fusion en utilisant l'équation suivante [42] :

$$\alpha \approx \frac{0.02}{T_m} \quad (3.28)$$

Les valeurs calculées du coefficient de dilatation thermique sont relativement petites (de l'ordre de 10^{-6}). Ces faibles valeurs représentent un avantage pour nos composés qui peuvent être utilisés dans des applications à haute température. Nous remarquons également dans la Figure 3.9-(c) que le coefficient α diminue lorsqu'on augmente la concentration en Sc .

3.6.4 Conductivité thermique minimale K_{min}

Généralement, la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la température jusqu'à une valeur limite considérée comme la conductivité thermique minimale (K_{min}). Cette dernière peut être développée pour identifier les matériaux candidats pour les applications à haute température [54].

La conductivité thermique minimale d'un matériau est liée à sa vitesse du son et à sa température de Debye. À haute température, la conductivité thermique minimale des matériaux est calculée selon la formule de Clarke suivante [41] :

$$K_{min} = k_B v_m (V_{atomic})^{-2/3} \quad (3.29)$$

Où, k_B est la constante de Boltzmann, v_m est la vitesse moyenne du son et V_{atomic} est le volume de cellule par atome.

La Figure 3.9-(d) montre que les conductivités thermiques minimales de nos solutions solide obtenues par la SC diminuent de manière monotone avec l'augmentation de la concentration en Sc .

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, plusieurs calculs ont été effectués sur les composés binaires TiB_2 et ScB_2 et sur les solutions solides $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ en utilisant le premier principe pour étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, mécaniques et thermiques.

Tous les calculs ont été effectués sur des solutions solides $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ obtenues par la supercellule (SC) et l'approximation de cristal virtuel (VCA). Les résultats obtenus sont comparés avec les données trouvées dans la littérature.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- D'un point de vue structural, les paramètres de maille augmentent progressivement lorsque la concentration en Sc croît, d'où l'augmentation du volume cellulaire.

- D'après les propriétés électroniques, TiB_2 montre un pseudo-gap, qui s'est déplacé vers la bande de conduction, lorsque la concentration de Scandium augmente.
- Les composés $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ sont mécaniquement stables, tous les paramètres élastiques tels que : les constantes élastiques, les modules de Young de compression et de cisaillement ainsi que la dureté ont diminué en augmentant les teneurs en Sc .
- Les composés étudiés sont anisotrope le long des plans de cisaillement (100) et (010) et isotrope le long du plan de cisaillement (001). Ils présentent, également, une faible anisotropie en compression et en cisaillement.
- La compression de toutes les solutions solide étudiées augmente avec l'augmentation de la concentration en Sc le long de tous les axes X , Y et Z .
- À partir des propriétés thermiques, tous les paramètres tels que : la température de Debye, la conductivité thermique minimale et la température de fusion ont diminué en augmentant la concentration x . Par contre, le coefficient de dilatation thermique a augmenté.
- Finalement, nous constatons que la méthode de supercellule (SC) peut donner des résultats plus précis que la VCA.

Références du chapitre 3

1. ↑^{a b c} IVANOVSKII, A. *Progress in Materials Science* **57**, 184-228 (2012).
2. ↑ LEVINE, J. *et al. Acta Materialia* **58**, 1530-1535 (2010).
3. ↑^{a b} MIAO, N. *et al. Computational materials science* **50**, 1559-1566 (2011).
4. ↑^{a b c d e} XU, X. *et al. Journal of alloys and compounds* **607**, 198-206 (2014).
5. ↑ LARBALESTIER, D. *et al. Nature* **410**, 186-189 (2001).
6. ↑ RIEDEL, R. *Handbook of Ceramic Hard Materials* (Wiley, 2000).
7. ↑ VALLAURI, D., ADRIÁN, I. A. & CHRYSANTHOU, A. *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 1697-1713 (2008).
8. ↑^{a b c d e} VISWANATHAN, E. *et al. Computational Materials Science* **157**, 107-120 (2019).
9. ↑ AVILES, M. *et al. Ceramics International* **37**, 1895-1904 (2011).
10. ↑^{a b c} APARAJITA, A. A. *et al. Materials Research Express* **4**, 096508 (2017).
11. ↑ PERSSON, K. & PROJECT, M. (juil. 2020).
12. ↑ LÖNNBERG, B. *Journal of the Less Common Metals* **141**, 145-156 (1988).
13. ↑^{a b c} ZHOU, Y. *et al. Journal of Materials Science & Technology* **31**, 285-294 (2015).
14. ↑ SHWETHA, G. *et al. Materials Research Express* **6**, 026531 (2018).
15. ↑ LIU, R. *et al. Computational Materials Science* **149**, 373-378 (2018).
16. ↑ WADOWIK, U. D., TWARDOWSKA, A. & RAJCHEL, B. *Advances in Condensed Matter Physics* **2017** (2017).
17. ↑^{a b c d} PENG, M. J., DUAN, Y. H. & SUN, Y. in *Materials Science Forum* **817** (2015), 740-747.
18. ↑ TOPOR, L. & KLEPPA, O. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **17**, 1003-1016 (1985).
19. ↑ ESPITIA, M. J., D&IAZ, J. H. & L&OPEZ, C. O. *International Journal of Physical Sciences* **10**, 520-527 (2015).
20. ↑ XIONG, D. *et al. Materials Science-Poland* **1** (2021).
21. ↑ ZHOU, Y., LIN, H. & GONG, C.-D. *Journal of the Physical Society of Japan* **82**, 034702 (2013).
22. ↑ SADD, M. *Elasticity : Theory, Applications, and Numerics* (Elsevier Science, 2009).
23. ↑ PEDRO, M., GMÜR, T. & BOTSIS, J. *Introduction à la mécanique des solides et des structures* (Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004).

24. ↑ TIMOSHENKO, S. & GOODIER, J. *Theory of Elasticity* (McGraw-Hill, 1969).
25. ↑ MANJON, F., TIGINYANU, I. & URSAKI, V. *Pressure-Induced Phase Transitions in AB_2X_4 Chalcogenide Compounds* (Springer Berlin Heidelberg, 2014).
26. ↑^{a b} KANCHANA, V. *et al. Journal of Physics : Condensed Matter* **18**, 9615 (2006).
27. ↑ HAUSSONNE, J. *Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration* (Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005).
28. ↑^{a b c} HOAT, D. *Computational Condensed Matter* **21**, e00406 (2019).
29. ↑^{a b} SUN, M., WANG, C.-Y. & LIU, J.-P. *Chinese Physics B* **27**, 077103 (2018).
30. ↑^{a b} OKAMOTO, N. L. *et al. Acta Materialia* **58**, 76-84 (2010).
31. ↑ BORN, M. & HUANG, K. *Dynamical theory of crystal lattices* (Clarendon press, 1954).
32. ↑ KITAMURA, T. *et al. Fracture Nanomechanics* (Pan Stanford, 2011).
33. ↑ DING, Y., CHEN, M. & WU, W. *Physica B : Condensed Matter* **433**, 48-54 (2014).
34. ↑ MOUHAT, F. & COUDERT, F.-X. *Physical review B* **90**, 224104 (2014).
35. ↑^{a b c} HILL, R. *Proceedings of the Physical Society. Section A* **65**, 349 (1952).
36. ↑ WATT, J. P. & PESELNICK, L. *Journal of Applied Physics* **51**, 1525-1531 (1980).
37. ↑ DUAN, Y. *et al. Computational materials science* **51**, 112-116 (2012).
38. ↑ PUGH, S. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45**, 823-843 (1954).
39. ↑ SUNDARESWARI, M., RAMASUBRAMANIAN, S. & RAJAGOPALAN, M. *Solid state communications* **150**, 2057-2060 (2010).
40. ↑ TIAN, Y., XU, B. & ZHAO, Z. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **33**, 93-106 (2012).
41. ↑^{a b c} NAHER, M. *et al. arXiv preprint arXiv :2108.07411* (2021).
42. ↑^{a b c} NAHER, M. & NAQIB, S. *arXiv preprint arXiv :2201.00172* (2022).
43. ↑ ZHANG, J. *et al. Acta Physica Polonica, A.* **135** (2019).
44. ↑^{a b c} PAN, Y., WANG, P. & ZHANG, C.-M. *Ceramics International* **44**, 12357-12362 (2018).
45. ↑^{a b} RAVINDRAN, P. *et al. Journal of Applied Physics* **84**, 4891-4904 (1998).
46. ↑ DUAN, J.-M. *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **100**, 105626 (2021).
47. ↑ LEVCHENKO, G. *et al. Journal of Solid State Chemistry* **179**, 2949-2953 (2006).
48. ↑ DUAN, Y., SUN, Y. & PENG, M. *Computational materials science* **92**, 258-266 (2014).
49. ↑ ALARCO, J. A. & MACKINNON, I. D. *Phonon dispersions as indicators of dynamic symmetry reduction in superconductors in Phonons in Low Dimensional Structures* (IntechOpen, 2018).
50. ↑ FENG, D. & JIN, G. *Introduction to Condensed Matter Physics Introduction to Condensed Matter Physics* **vol. 1** (World Scientific, 2005).
51. ↑^{a b} ANDERSON, O. L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24**, 909-917 (1963).

52. ↑ LISHI, M., YONGHUA, D. & RUNYUE, L. *Physica B : Condensed Matter* **507**, 147-155 (2017).
53. ↑^{a b c} YAN, J. *et al. Materials Research Express* **6**, 116528 (2019).
54. ↑ LIN, Y. *et al. Journal of Alloys and Compounds* **688**, 285-293 (2016).

Chapitre 4

Calcul DFT des propriétés de nitrure d'Aluminium dopé

“Nous serions bien plus savants si nous avions le courage de paraître plus souvent ignorants”

Félix Bogaerts

4.1 Introduction

Les éléments de terres rares (TR) forment une grande variété de composés avec le bore, le carbone et l'azote. Les borures, carbures et nitrures de terres rares ont tendance à être des composés hautement réfractaires, généralement avec des points de fusion supérieurs à 2300 K. La forte liaison covalente entre les atomes du réseau est à l'origine de la stabilité à haute température, tandis que les éléments de terres rares jouent typiquement un rôle critique dans les propriétés physiques.

Les nitrures de terres rares ne sont pas aussi variés que les carbures de terres rares et les borures de terres rares dans le sens où la seule phase binaire est le composé TRN, mais ce sont néanmoins des matériaux intéressants. Par exemple, le TRN a été proposé comme matériau utilisable pour la spintronique[1].

Le nitrure d'Aluminium (AlN), qui est généralement considéré comme un matériau semi-conducteur à bande interdite ultra-large (*large band gap* : 6.2 eV) [2-5], possède également de nombreuses propriétés intéressantes telles qu'une conductivité thermique élevée, haute résistance aux radiations [6], une bonne transmittance aux ultraviolets, une stabilité chimique élevée [2, 7], résistance à la corrosion [8], résistivité électrique élevée, faible constante diélectrique [9], température de fusion élevée, faible coefficient de dilatation thermique et stabilité thermique élevée [10]. Ces excellentes propriétés ont fait de l' AlN un matériau utilisé dans une grande variété d'applications, allant des dispositifs opto-électroniques (LED et LASER)

[11, 12] et acoustiques [13] à l'influence bénéfique sur les propriétés mécaniques (par exemple, une dureté améliorée) et les performances des revêtements durs protecteurs [14, 15].

Il est à noter qu'un autre grand intérêt de l'*AlN* provient de sa largeur de bande interdite ajustable en continu de 0.8 eV à 6.2 eV, dans laquelle la longueur d'onde de la lumière peut être entièrement couverte de l'infrarouge à l'ultraviolet profond [2].

D'autre part, les semi-conducteurs du groupe III ont reçu une grande attention en raison de leur utilisation possible comme semi-conducteurs magnétiques dilués (Diluted Magnetic Semiconductors (DMS)) et de leurs applications potentielles dans le domaine de la spintronique. Pour ces applications, le ferromagnétisme à température ambiante est une exigence [16].

L'étude de l'*AlN* dopé aux certains métaux de transition (TM) montre que ces composés sont ferromagnétique à température ambiante [17]. Il existe des études qui ont rapporté que les *AlN* dopés aux Sc, Cr, Co, Mn, Er, Mg, Ca et Cu possèdent le caractère ferromagnétique [18-25]. De plus, le dopage aux TM est considéré comme une méthode efficace pour modifier les propriétés optiques de l'*AlN* [17].

À pression et température ambiantes, l'*AlN* cristallise dans la structure wurtzite (*B4*, groupe spatial $P6_3mc$), c'est la phase la plus stable. Sous certaines conditions spécifiques, l'*AlN* peut également cristalliser dans la structure métastable zincblende (*B3*, groupe spatial $F\bar{4}3m$). Enfin, sous des pressions supérieures à ≈ 16 GPa [26], il se transforme en structure rocksalt (*B1*, groupe spatial $Fm\bar{3}m$), cette phase est plus stable à haute température et haute pression [8, 15, 27, 28].

Il existe quelques études dans la littérature sur le dopage de l'*AlN* aux éléments de (TR) qui se concentrent, seulement, sur la bande interdite, et toutes ces recherches s'intéressent à la phase zincblende ou wurtzite, de plus ces études ne couvrent pas l'intégralité des propriétés physiques.

Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés structurales, élastiques, thermiques, mécaniques, optiques et électroniques de l'*AlN* dans sa phase *rocksalt*. L'effet du dopage sur ces propriétés sera également abordé en étudiant les alliages substitutifs en phase *rocksalt* de nitrure d'Aluminium $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Cr, Ti, Sc, Lu, Y$ et La). Nos résultats seront discutés et comparés par la suite à ceux que l'on trouvera dans la littérature (expérimental et théorique).

4.2 Méthodes de calcul

La modélisation numérique basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [29] a été effectuée avec le code CASTEP [30], en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [31] pour la description de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation et l'approximation GGA+ U dans le cas des composés substitués *Cr* et *Lu* pour mieux décrire les propriétés de ces deux composés fortement corrélés où les couches *d* pour le composé $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ et *f* pour le $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ sont présentes. On a choisi également d'appliquer l'algorithme Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) pour optimiser la géométrie en minimisant l'énergie totale et les efforts internes [32, 33], tandis que l'interaction entre les ions et les électrons a été décrite par la méthode du pseudo-potential ultrasoft. Nous avons utilisé une énergie de coupure (cutoff energy) de 480 eV et une grille de $8 \times 8 \times 8$ points- \mathbf{k} définis par l'approche Monkhorst–Pack [34].

Il faut noter ici que la seule différence observée dans les résultats de l'approximation GGA+ U était la valeur de la bande interdite, les autres données de la GGA et la GGA+ U sont quasiment identique.

4.3 Stabilité et propriétés structurales

Dans la maille conventionnelle de la structure rocksalt- AlN choisie, les huit atomes de (Al) et de (N) occupent les positions $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(0, 0, 0)$, respectivement. La Figure 4.1-(a) montre la cellule conventionnelle de l'alliage binaire AlN dans sa phase *rocksalt* avec un paramètre de maille expérimental $a = 4.045 \text{ \AA}$ [35]. Pour obtenir les alliages ternaires $Al_{0.75}M_{0.25}N$, une supercellule de $1 \times 1 \times 1$ du composé binaire AlN a été adoptée et dans laquelle on remplace un atome de Al par un de M où ($M = Sc, Lu, Y, Cr, Ti$ et La) (voir la Figure 4.1-(b)).

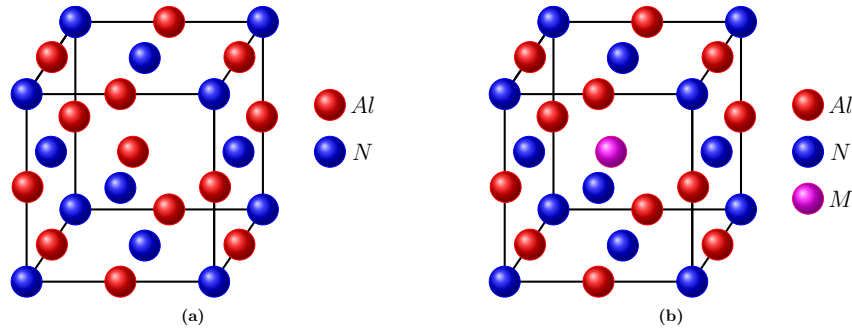


Fig. 4.1 – (a) Maille conventionnelle de rocksalt- AlN (b) Supercellule de $Al_{0.75}M_{0.25}N$

La détermination des paramètres structurales de l'état fondamental est une étape première très importante et indispensable au calcul des propriétés du matériau (propriétés électroniques, mécaniques, optiques...), cette étape consiste à effectuer une optimisation géométrique en minimisant l'énergie pour obtenir un système à l'équilibre.

Dans le Tableau 4.1, nous présentons les résultats du calcul d'optimisation du composés binaire AlN et ternaires $Al_{0.75}M_{0.25}N$. À titre de comparaison, autres paramètres structuraux expérimentaux et théoriques sont également indiqués. Pour l' AlN nos résultats sont en bon accord avec l'expérience et le calcul de Yadav [27], où on a constaté une faible surestimation du paramètre a de 0.61% comparée à la valeur expérimentale [35], ce qui donne une solide indication sur la précision de nos calculs. Cependant, pour les alliages ternaires nous n'avons trouvés aucun résultat expérimental ou théorique dans la littérature pour la comparaison.

Tab. 4.1 – Paramètres de maille (a), volume de la maille (V), la densité (ρ) et l'énergie de formation (E_f) à l'équilibre de AlN et AlN dopés.

Composé	Source	$a(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	ρ (g.cm $^{-3}$)	E_f (eV)
AlN	Notre Calc.	4.070	67.40	4.04	-1.389
	Autre Calc. ^a	4.06			
	Autre Calc. ^b				- 1.3038
	Exp. ^c	4.045	66.186		
$Al_{0.75}Cr_{0.25}N$	Notre Calc.	4.108	69.34	4.53	-8.057
$Al_{0.75}Ti_{0.25}N$	Notre Calc.	4.136	70.75	4.34	-0.631
$Al_{0.75}Sc_{0.25}N$	Notre Calc.	4.217	75.00	4.03	0.162
$Al_{0.75}Lu_{0.25}N$	Notre Calc.	4.370	83.44	6.21	0.433
$Al_{0.75}Y_{0.25}N$	Notre Calc.	4.529	92.87	4.04	0.714
$Al_{0.75}La_{0.25}N$	Notre Calc.	4.648	100.45	4.56	0.973

^a Ref.[27]; ^b Ref.[15], and ^c Ref.[35]

La stabilité thermodynamique des composés étudiés, a été également inspectée en calculant leurs énergies de formation E_f exprimée par la relation suivante [16] :

$$E_f(Al_xM_{1-x}N) = E_{(Al_xM_{1-x}N)}^{tot} - xE_{(AlN)}^{tot} - (1-x)E_{(MN)}^{tot} \quad (4.1)$$

Où $E_{(Al_xM_{1-x}N)}^{tot}$ est l'énergie totale des composés ternaires $Al_xM_{1-x}N$ tandis que $E_{(AlN)}^{tot}$ et $E_{(MN)}^{tot}$ sont les énergies totales des alliages binaires AlN et MN ($M = Sc, Lu, Y$ et La), respectivement dans la phase rocksalt.

Une énergie de formation négative signifie généralement un processus exothermique spontané et la plus faible énergie de formation correspond à une liaison interatomique plus forte et à une plus grande stabilité [36].

D'après les résultats du calcul de E_f mentionnés dans le Tableau 4.1, l' AlN , $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ et $Al_{0.75}Ti_{0.25}N$ possèdent des énergies de formation négatives, indiquant la stabilité de ces composés. De plus, la plus petite valeur de l'énergie de formation correspond au composé ternaire $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$; par conséquent, c'est la structure la plus stable énergétiquement.

On constate également que les valeurs de l'énergie de formation des composés $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$, $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ et $Al_{0.75}La_{0.25}N$ sont positive; par conséquent, ces composés sont métastables et pour parvenir à les synthétiser, hors conditions d'équilibre, il est nécessaire de fournir de l'énergie [36]. De plus, Espitia et al. ont confirmé dans leur étude [36], que des valeurs d'énergie de formation plus ou moins faibles indiquent que les composés peuvent être facilement obtenus expérimentalement.

4.4 L'effet du dopage sur les propriétés de l' AlN

4.4.1 Propriétés électroniques

La structure de bandes joue un rôle très important dans la compréhension de nombreuses caractéristiques physiques telles que les propriétés électriques, optiques et magnétiques des cristaux [37, 38].

Dans le but de mettre en évidence les effets du dopage aux métaux de transition et terres rares sur les propriétés électroniques de l' AlN , nous avons calculé la structure de bandes en phase rocksalt de nos composés à géométrie optimisée en utilisant l'approximation $GGA-PBE$ à l'exception des composés $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ et $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ où nous avons utilisé l'approximation $GGA+U$ avec $U = 3$ eV et $U = 2$ eV, respectivement, pour mieux estimer les valeurs de la bande interdite.

La Figure 4.2 illustre la structure de bandes de nos composés. La ligne en pointillés à 0 eV correspond à l'énergie du niveau de Fermi, ce niveau sépare la bande de valence BV (énergies aux valeurs négatives) de la bande de conduction BC (énergies aux valeurs positives).

L'inspection de la Figure 4.2 permet d'observer quatre gaps énergétiques pour les composés AlN , $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ et $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ dont les valeurs sont égales à 4.523, 2.113, 1.36 et 0.549 eV respectivement, ceux sont alors des semi-conducteurs. Pour le cas des composés substitué Ti et La , on voit clairement le chevauchement des bandes de valences et de conduction au niveau de Fermi, de ce fait, le gap a complètement disparu, ils ont donc un

caractère métallique. Le composé $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$, quant à lui, c'est un semi-conducteur puisqu'il présente un gap pour les états de spin majoritaire, d'une valeur de 0.925 eV obtenue par la GGA+ U et 0.547 eV pour la GGA.

L'augmentation de la valeur du gap où l'approximation GGA+ U a été utilisée, révèle que le système est fortement corrélés, cette forte corrélation est due à la présence de l'élément Cr qui possède plusieurs électrons dans sa couche d partiellement remplie. C'est ainsi que l'utilisation du potentiel Hubbard U qui a jouée un rôle important dans la correction des erreurs dans la valeur de la bande interdite dont la présence des atomes de Cr sont à l'origine de ces erreurs. En ce qui concerne la diminution relative de la bande interdite causée par l'incorporation d'un faible taux des éléments : Sc , Lu , Cr , et Y , dans le composé AlN , elle est due à l'augmentation du volume des composés ternaires (voir le [Tableau 4.1](#)), ce phénomène connu sous le nom de “*quantum size effects*” a été confirmé par Furukawa et Miyasato (1988) [39], dans leur article. De plus, il semble que la diminution des valeurs de l'électronégativité des éléments Sc , Lu , Cr , et Y réduit la bande interdite.

Afin de mieux comprendre la structure des bandes électroniques et d'en tirer plus d'informations, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) de spin majoritaire et minoritaire pour tous nos composés, ils sont représentées sur les [Figure 4.3](#) et [Figure 4.4](#).

L'examen visuel de la forme générale des DOS de la [Figure 4.3](#) montre l'existence d'un comportement métallique pour le composé substitué La et semi-métallique pour celui substitué Ti , où on voit bien entre la bande de valence et la bande de conduction une région étroite autour du niveau de Fermi, avec une densité d'états faible mais non nulle. Cette métallicité, a été déduite précédemment à partir des courbes de la structure de bandes. En plus, tous les composés de la [Figure 4.3](#) possèdent des densités d'états de spin-up et spin-down symétriques, par conséquent, ces composés sont non magnétiques.

Les courbes des densités d'états totale et partielle pour les électrons de spin majoritaire et minoritaire du composé $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ obtenue par la GGA+ U ($U = 3$ eV) ainsi que ceux des états s , p , d du Cr , Sc , La et s , p des éléments Al et N sont montrées dans la [Figure 4.4](#). À première vue, nous pouvons constater clairement, du fait que les densités d'états de spin majoritaire et minoritaire ne sont pas identiques, le caractère magnétique de l'alliage ternaire $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ dont le moment magnétique total a une valeur de $3 \mu B/f.u.$ Ce moment magnétique a été induit par l'atome de Cr , il provient principalement de l'hybridation entre les états $3d$ de Cr et les états $2p$ de N . Cette hybridation est le résultat des interactions fortes qui sont due aux distances interatomique $Cr-N$ relativement courte (2.051 Å), tandis que celles de $Cr-Al$ sont proportionnellement longues (2.9 Å) ce qui entraînent des interactions faibles. Les pics aigus dans les régions éloignées du niveau d'énergie de Fermi appartiennent aux éléments du groupe sp (Al et N).

Sur la [Figure 4.4-\(b\)](#), nous distinguons trois régions séparées situées au-dessous du niveau de Fermi (dans la bande de valence). La région la plus profonde de la bande de valence est située dans l'intervalle d'énergie de -9 eV à -5 eV prédominé par les électrons des états de type p de N avec une faible contribution des états de type s et p de Al et avec une faible participation des électrons d de Cr , d'où la valeur nulle du moment magnétique dans cette région. La deuxième région largement étendue située entre -5 eV et -1.5 eV est constituée principalement des états p de N avec des états d de Cr qui forment une hybridation entre

eux, indiquant une forte interaction entre les électrons p d'azote et les électrons d du chrome. Cette hybridation est due aux orbitales d'énergies proches ainsi qu'aux courtes liaisons. Le moment magnétique dans cette région est différent de zéro (voir le [Tableau 4.2](#)). La troisième région est située entre -1.5 eV jusqu'au niveau de Fermi, la topologie de la densité d'état dans cette région est étroite indiquant des interactions limitées.

Tab. 4.2 – La densité d'état des spin up et down des orbitales de l'atome de Cr et le moment magnétique

Atome	Orbitale	Spin Up	Spin Down	Moment magnétique
Cr	S	0.195	0.131	0.063
Cr	D_{ZZ}	0.423	0.261	0.162
Cr	D_{ZY}	0.997	0.077	0.920
Cr	D_{ZX}	0.997	0.077	0.920
Cr	D_{XX-YY}	0.423	0.261	0.162
Cr	D_{XY}	0.997	0.077	0.920
Cr	P_X	0.112	0.072	0.040
Cr	P_Y	0.112	0.072	0.040
Cr	P_Z	0.112	0.072	0.040

D'après la règle d'échange de Hunt, les bandes d de Sc et de La sont de nature inerte et ne contribue pas à la liaison chimique. Il est clair dans les figures (c) et (d) ([Fig. 4.4](#)) que les courbes de la densité d'état de l'atome de nitrogène dans les deux composés $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ et $Al_{0.75}La_{0.25}N$ sont différent, cela est due à l'environnement de N dans les deux composés (distances interatomique, population, etc.) ce qui a influe directement sur la densité d'état totale. La TDOS du composé $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ est formée principalement des orbitales p des atomes Al et N , où il prend le caractère semi-conducteur vue à l'invariance du comportement de Al et N par rapport au composé non dopée AlN . La TDOS du composé $Al_{0.75}La_{0.25}N$ est formée principalement des orbitales p des atomes La et N où il prend le caractère conducteur, ce dernier est due au changement du comportement de N dans ce composé et a la contribution du terre rare La dans les interactions électronique.

En se basant sur tout ce qui a été dit précédemment, nous pouvons conclure que l'effet du dopage sur les propriétés électroniques est bien évident et significatif sur la nature des composés ternaires étudiés ainsi que sur la valeur du gap pour les composés semi-conducteurs. En effet, dans notre supercellule, la substitution d'un atome d'Aluminium par un autre de Sc , Lu ou de Y (concentration de 0.25) diminue la valeur du gap de l' AlN et on obtient dans ce cas des semi-conducteurs non magnétiques, tandis que dans les cas de La et Ti , les composés obtenus possèdent un caractère purement métallique et semi-métallique respectivement (non magnétiques). En fin, le composé obtenu par le dopage au Cr est un semi-conducteur magnétique dilué (*Diluted Magnetic Semiconductor* ou DMS), ce résultat fait de l'alliage $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ un candidat potentiel pour des applications spintroniques.

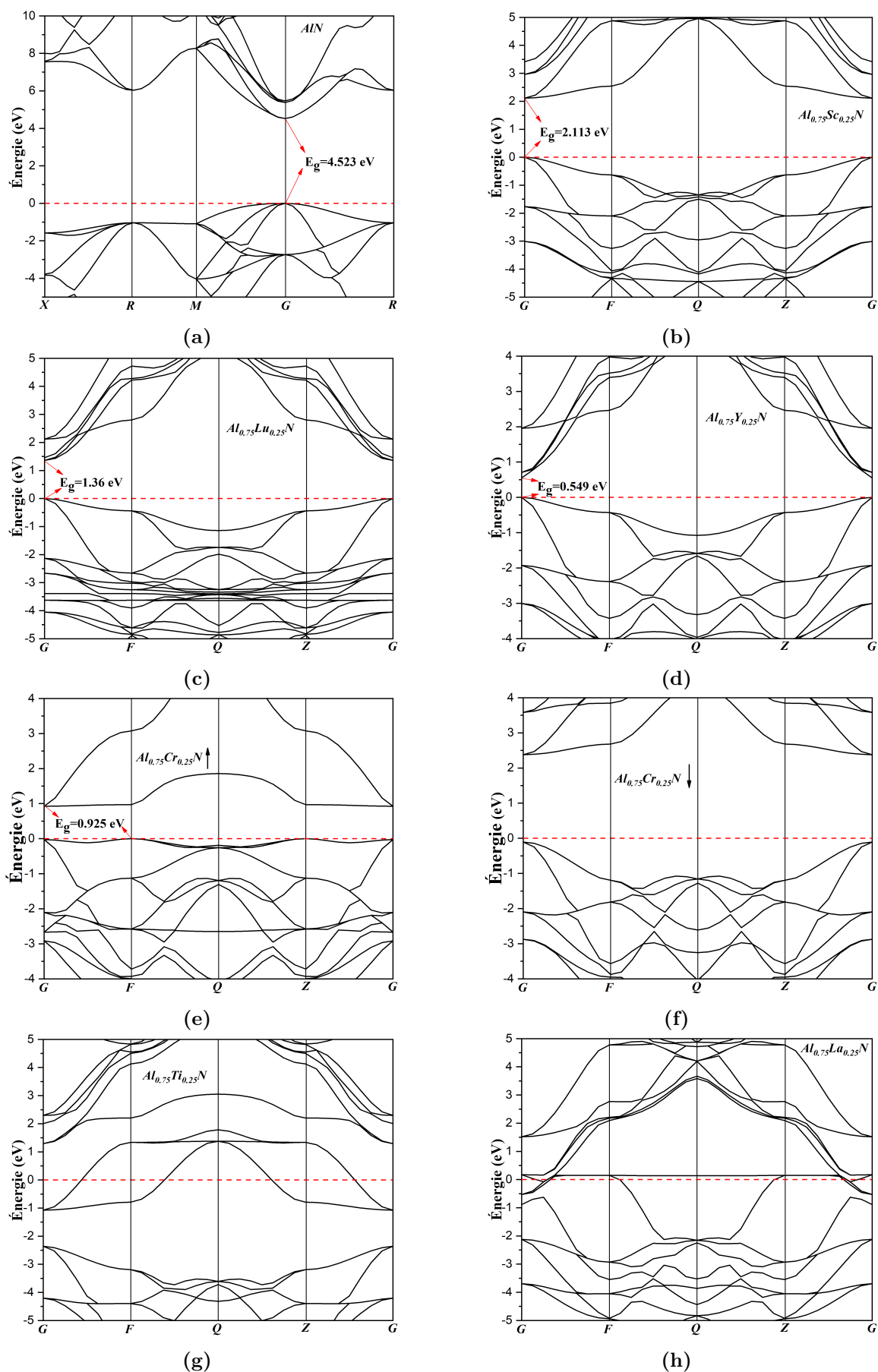


Fig. 4.2 – Structure de bandes du composés AlN et Al_{0.75}M_{0.25}N ($M = Sc, Lu, Y, Cr, Ti$ et La).

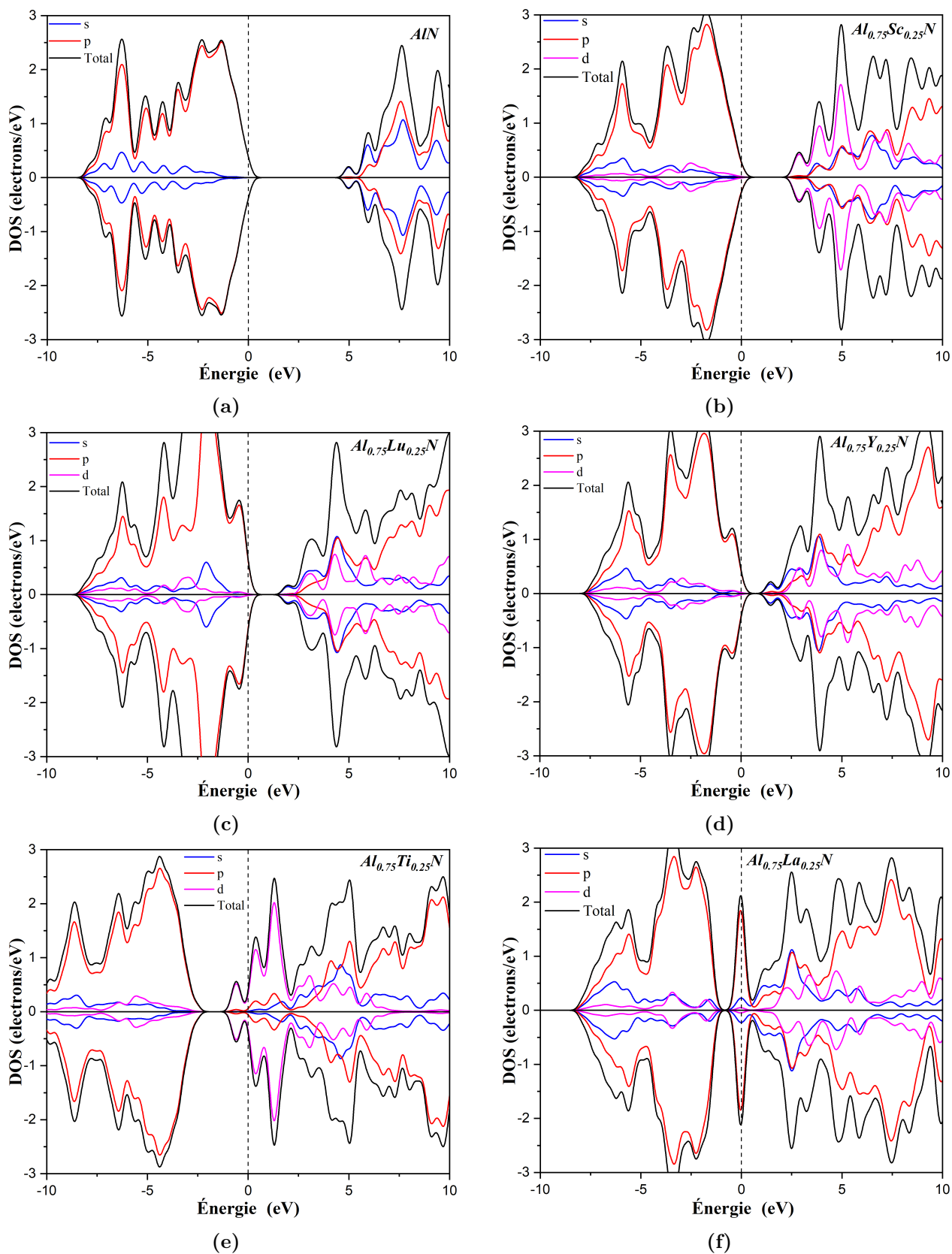


Fig. 4.3 – Densités d'états électroniques totale et partielle de spin majoritaire et minoritaire pour les composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Lu, Y, Ti$ et La).

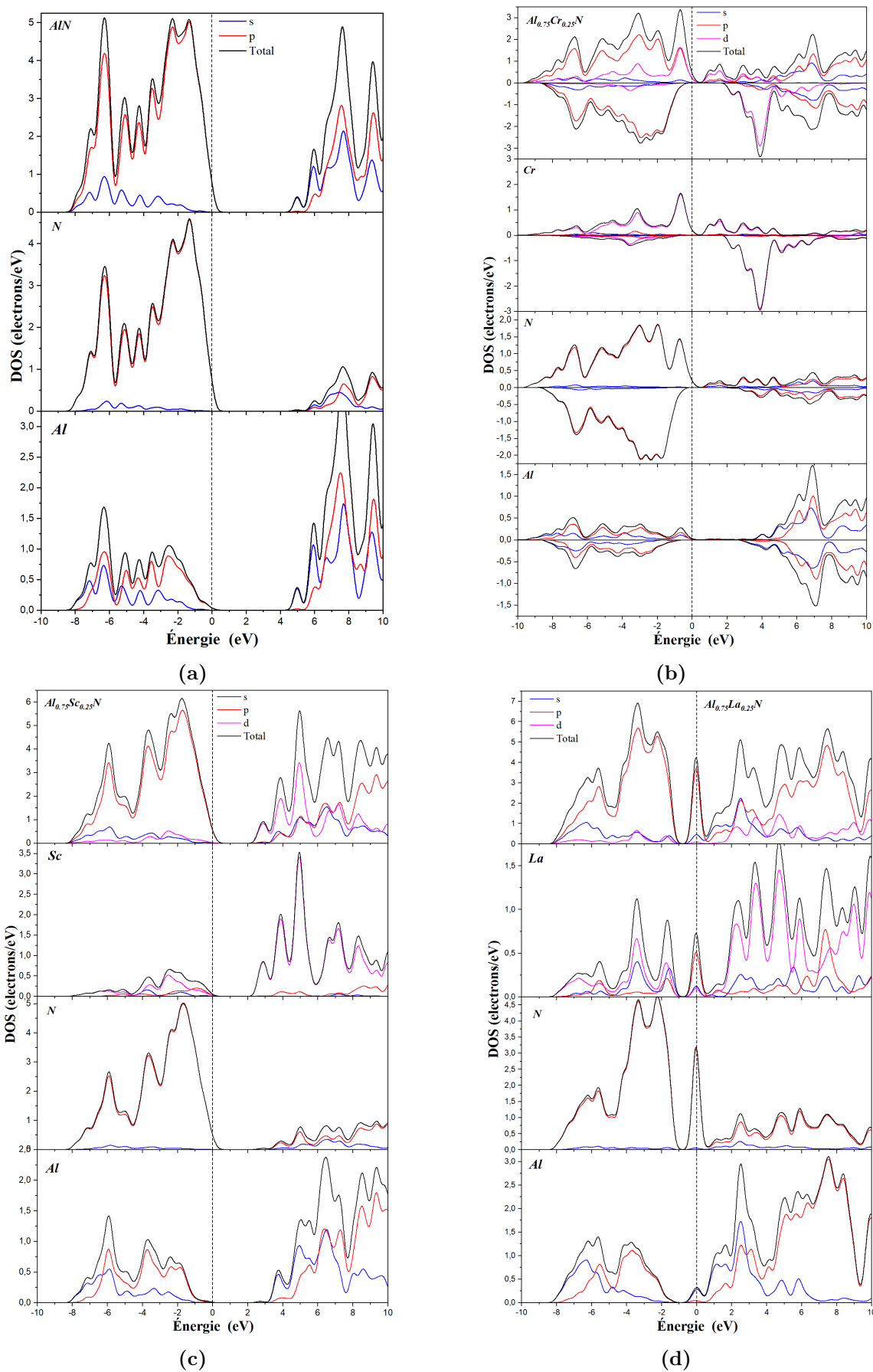


Fig. 4.4 – Densités d'états électronique totale et partielle par la GGA+ U ($U = 3$ eV) pour le composé $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ et par la GGA pour les composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc$ et La).

4.4.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des solides suscitent un grand intérêt dans la recherche fondamentale et pour les applications industrielles [40]. Pour les semi-conducteurs, ces propriétés peuvent fournir un large éventail de caractéristiques importantes et conduisent à une vaste gamme d'applications ainsi qu'à la mise en œuvre et à la fabrication de nombreux dispositifs. De plus, lorsque les semi-conducteurs sont modélisés sous forme de couches minces ou de nanomatériaux, en raison de leurs applications technologiques, les propriétés optiques sont vitales pour l'analyse et la mise en œuvre [41].

Un aspect très important des propriétés optiques des semi-conducteurs à bandes interdites directes est que ce type de semi-conducteurs émet une forte luminescence lorsque les électrons sont promus à la bande de conduction. C'est la base physique des dispositifs électroluminescents utilisés dans l'industrie opto-électronique [42].

Motivé par ce qui a été dit, plusieurs paramètres optiques ont été calculés et étudiés dans cette section.

Il est bien connu que l'absorption ou l'émission de photons provoque une transition entre les états occupés et inoccupés, la fonction de réponse macro-optique du solide peut généralement être décrite par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, qui correspond à la probabilité et à l'intensité des transitions électroniques. Cette fonction diélectrique complexe est utilisée pour évaluer les propriétés optiques des matériaux, elle s'exprime comme suit [43] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (4.2)$$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, qui reflète l'absorption du matériau, peut être obtenue en calculant les éléments de matrice de quantité de mouvement entre les fonctions d'onde occupées et inoccupées par les règles de sélection, tandis que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$, qui est liée à la polarisation, peut être dérivée de $\varepsilon_2(\omega)$ par la relation de Kramer-Kronig [42, 44-46].

Le code CASTEP permet de calculer numériquement la partie imaginaire $\varepsilon_2 = Im(\varepsilon)$ de la fonction diélectrique en évaluant les éléments matriciels entre les états occupés de la bande de valence et les états inoccupés de la bande de conduction.

D'autres paramètres optiques tels que le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, l'indice de réfraction complexe (indice de réfraction n et coefficient d'extinction k) et la réflectivité $R(\omega)$ peuvent être calculés à partir de $\varepsilon(\omega)$ en utilisant les relations suivantes [40, 47, 48] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

$$n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} + \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

$$k(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon(\omega)^{1/2} - 1}{\varepsilon(\omega)^{1/2} + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4.6)$$

Les propriétés optiques sont toujours liés à la structure de bandes électroniques. Puisque nos composés $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Y$ et Lu) se caractérisent par un gap direct et indirect dans le cas de Cr , cela nous a poussé d'aller vers l'étude des paramètres optiques dépendants de la fréquence. La compréhension de cette étude est essentielle pour prédire comment un matériau réagira lorsqu'il est exposé à un rayonnement électromagnétique. Afin d'étudier les applications opto-électroniques possibles d'un composé, la connaissance de la réponse du composé aux spectres infrarouge, visible et ultraviolet est importante [37].

Pour analyser les effets du dopage sur le comportement optique des semi-conducteurs obtenus en substituant un atome de Al par un autre de Sc, Cr, Y et Lu , plusieurs courbes de paramètres optiques, à savoir la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ (parties réelles et imaginaires), l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction k , la réflectivité et l'absorption en fonction de la fréquence ont été tracées et étudiées. Il est à noter que ces courbes sont obtenus directement du CASTEP. Les matériaux étudiés dans ce chapitre se cristallisent dans le système cubique dont les composantes principales de $\varepsilon_2(\omega)$ sont isotropes, donc : $\varepsilon_2(\omega)_{xx} = \varepsilon_2(\omega)_{yy} = \varepsilon_2(\omega)_{zz}$.

La Figure 4.5-(a) montre les spectres de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ calculée par l'approximation GGA-PBE, pour les alliages AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Y$ et Lu) et par la GGA+ U pour le cas de $M = Cr$. Ces spectres permettent d'obtenir la valeur de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(\omega = 0)$. Il est bien connu que la polarisabilité des éléments augmente lorsque le numéro atomique Z augmente, c'est pour cela la constante diélectrique statique pour le composé $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ est la plus élevée.

Dans l'intervalle énergétique de ≈ 9 à 23 eV, $\varepsilon_1(\omega)$ devient négative qui correspond à un comportement métallique des alliages AlN $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr$ et Y), tandis que le comportement métallique du composé $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ commence à partir de 15 eV et dépasse 40 eV.

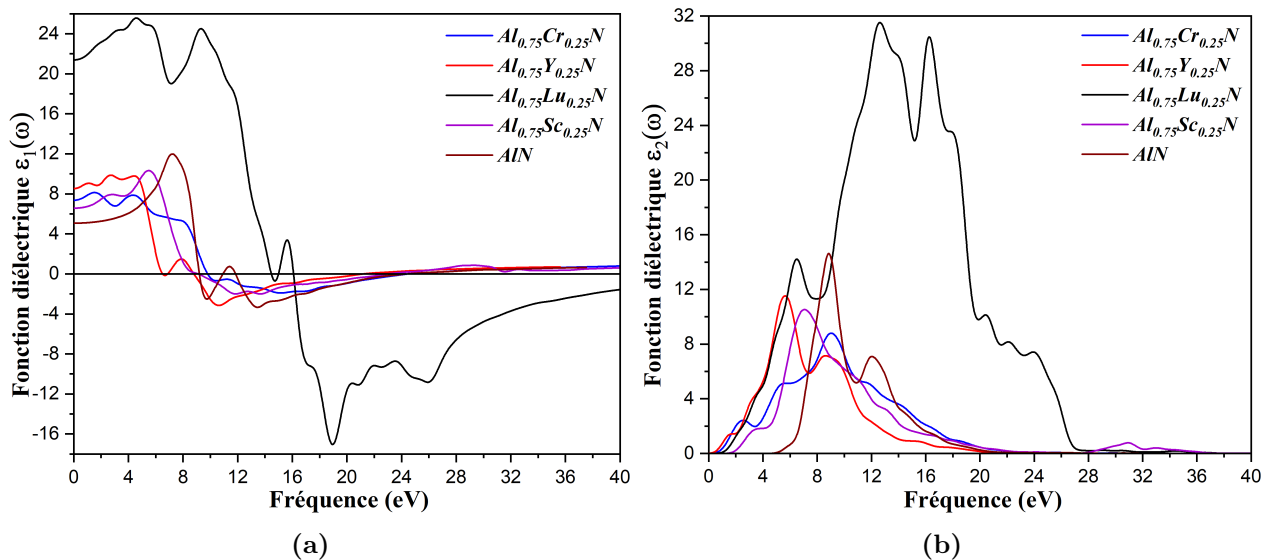


Fig. 4.5 – Fonction diélectrique en fonction de la fréquence des composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr, Y$ et Lu) : (a) la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$, (b) la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$.

La Figure 4.5-(b) illustre les dispersions de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$. Les pics de la courbe de variation de $\varepsilon_2(\omega)$ correspondent aux transitions électroniques inter-bandes c'est-à-dire, entre la bande de valence et la bande de conduction, et représente l'absorption du cristal. On remarque que l'énergie de seuil qui représente le premier point critique se trouve à

environ 5 eV pour AlN . Avant ce seuil, le matériau est transparent et au-delà, on constate une croissance rapide de la fonction diélectrique avec une succession de pics. De plus le composé $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ possède un large spectre d'absorption.

La Figure 4.6 montre la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fréquence des composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr, Y$ et Lu).

L'indice de réfraction $n(\omega)$ caractérise la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans un matériau et il est directement relié à la valeur de la fonction diélectrique de ce matériau, tandis que la réflectivité $R(\omega)$ est un paramètre important qui caractérise la partie d'énergie réfléchié à l'interface du solide.

À partir de la Figure 4.6-(a), on peut relever les valeurs numériques de l'indice de réfraction statique $n(0)$. Il est égale à 2.25 eV pour AlN et atteint une valeur de 4.58 eV pour $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$. Les valeurs de cet indice peuvent être également obtenues à partir de la partie réelle de la fonction diélectrique. Les valeurs de $n(\omega)$ pour des faibles fréquences peut être estimé comme étant la racine carrée de la fonction diélectrique à un niveau d'énergie nul (Éq. 4.4). En utilisant cette équation, nous pouvons confirmer les valeurs trouvées précédemment à partir de la Figure 4.6-(a).

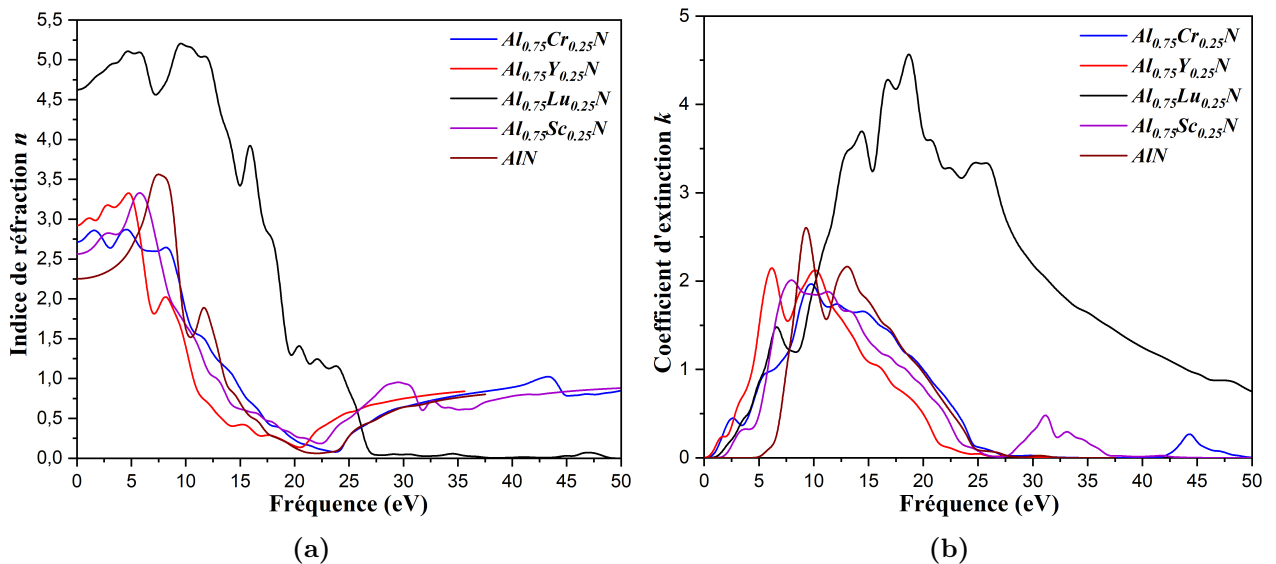


Fig. 4.6 – L'indice de réfraction en fonction de la fréquence de l' AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr, Y$ et Lu) : (a) la partie réelle (indice de réfraction $n(\omega)$) , (b) la partie imaginaire (coefficient d'extinction $k(\omega)$).

On constate que les courbes de réflectivité de nos semi-conducteurs présentent une similitude dans leur allure à l'exception du composé substitué Lu . Elles varient légèrement dans la gamme d'énergie $\approx 0 - 5$ eV ce qui confirme la nature semi-conducteur de nos composés, puis elles augmentent où plusieurs pics apparaissent, ensuite elles subissent une décroissance brutale. Dans l'intervalle d'énergie de 10 à 25 eV, qui représente une partie du spectre ultraviolet, les valeurs de la réflectivité sont élevées ce qui donne la possibilité d'utiliser ces matériaux comme des films sombres contre les rayons ultraviolets.

En outre, les réflectivités $R(0)$ de nos composés sont tous inférieure à 1, ce qui signifie que ces matériaux se comportent comme des semi-conducteurs (Figure 4.7-(a)).

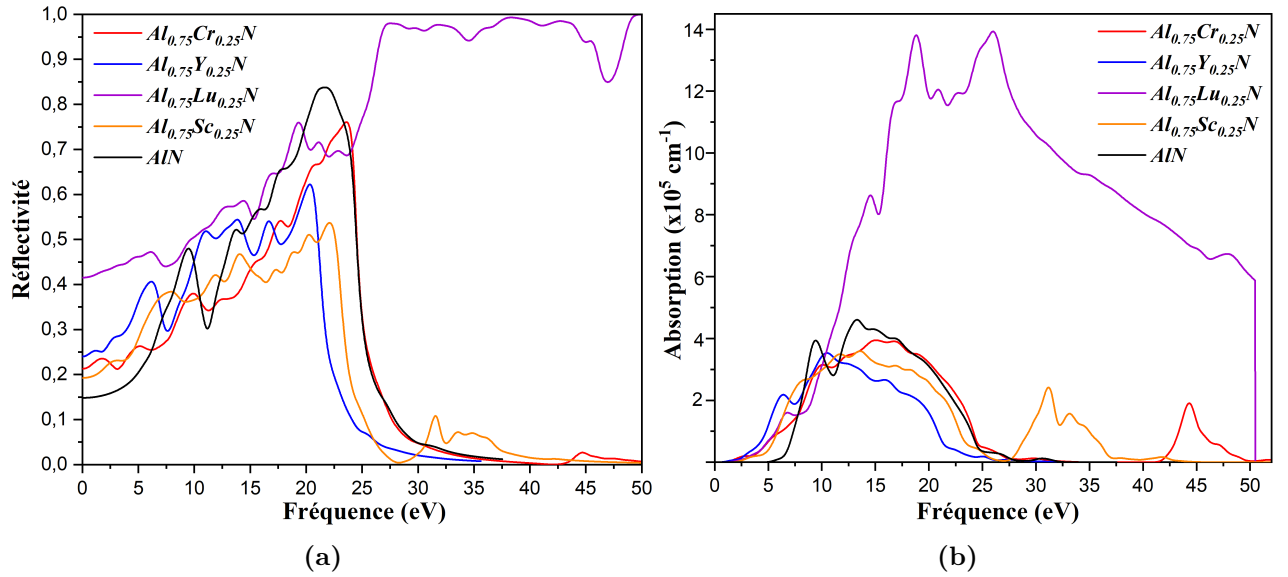


Fig. 4.7 – (a) La variation de la réflectivité $R(\omega)$, (b) Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de la fréquence des composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr, Y$ et Lu).

La [Figure 4.7-\(b\)](#) illustre les coefficients d'absorption optique de $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr, Y$ et Lu). L'inspection visuelle des courbes de cette figure permet facilement de prédire la nature métallique ou non de nos composés. Pour un métal, le début de la courbe du coefficient d'absorption commence toujours à une énergie photonique nulle, de plus ce point de début correspond au gap du composé et au-delà de ce point l'absorption optique commence. De ce fait, il est bien évident que les composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Y$ et Lu) sont des semi-conducteurs, ce résultat est cohérent avec les conclusions tirées plus haut (La réflectivité, calculs du DOS et de structure de bande). On remarque, également, que le coefficient d'absorption est élevé dans la région spectrale de ≈ 7.5 eV à 22.7 eV pour les alliages AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr$ et Y) ainsi que aux points 31.13 eV et 43.72 eV pour les composés $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ et $Al_{0.75}Y_{0.25}N$, respectivement. En ce qui concerne le cas du $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$, on constate qu'il possède un coefficient d'absorption très élevé dans une région spectrale plus large allant de ≈ 5 eV jusqu'à 50 eV et atteint son point culminant autour de $13.92 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à une fréquence d'environ 26 eV.

Le coefficient d'extinction k permet de mesurer l'atténuation du rayonnement électromagnétique à l'intérieur d'un matériau [37]. Plus ce coefficient est élevé, plus efficace sera l'atténuation du rayonnement entrant [49]. Sur la [Figure 4.6-\(b\)](#) sont présentées les coefficients d'extinction de nos composés semi-conducteurs en fonction de la fréquence. L'analyse de cette figure révèle que l'alliage ternaire $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ atténue le rayonnement entrant plus efficacement que les autres semi-conducteurs, ce composé possède le coefficient k le plus élevé sur la plus large gamme énergie (de 1.2 à > 50 eV) et atteint son maximum de 4.56 à une énergie photonique de 18.62 eV.

4.4.3 Propriétés élastiques et mécaniques

Dans le but d'étudier le changement du comportement élastique et mécanique apporté par le dopage de l' AlN aux métaux de transition et terres rares, nous avons calculé les trois constantes élastiques indépendantes du système cubique de nos composés : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les valeurs de ces constantes calculées à pression nulle sont regroupées dans le [Tableau 4.3](#).

Ce dernier contient également d'autres paramètres calculés à savoir les modules (Hill) de compression B , de cisaillement G et de Young E , le coefficient de Poisson ν , le rapport de Pugh (B/G) et la dureté Vickers Hv.

Tab. 4.3 – Constantes élastiques C_{ij} (GPa), modules élastiques (Hill) B , G et E (GPa), coefficient de Poisson ν , rapport de Pugh (B/G) et la dureté Hv (GPa) pour AlN et AlN dopés.

Composé	Source	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	B/G	Hv
AlN	Notre Calc.	408.4	165.5	307.5	246.5	211.9	494.0	0.17	1.16	34.3
	Autre Calc. ^a	420	165	300	254.3					
$Al_{0.75}Cr_{0.25}N$	Notre Calc.	459.3	141.8	242.8	247.6	204.8	481.6	0.18	1.21	32.1
$Al_{0.75}Ti_{0.25}N$	Notre Calc.	423.1	159.7	228.2	247.6	183.0	440.6	0.20	1.35	26.1
$Al_{0.75}Sc_{0.25}N$	Notre Calc.	386.0	145.3	239.6	225.5	181.8	429.8	0.18	1.24	28.6
$Al_{0.75}Lu_{0.25}N$	Notre Calc.	336.6	123.9	195.3	194.4	152.9	363.5	0.19	1.27	24.6
$Al_{0.75}Y_{0.25}N$	Notre Calc.	376.3	111.1	159.5	199.5	148.2	356.4	0.20	1.35	22.6
$Al_{0.75}La_{0.25}N$	Notre Calc.	265	104.8	123.4	158.2	103.8	255.5	0.23	1.52	15.2

^a Ref.[50]

D'après les résultats répertoriés dans le [Tableau 4.3](#), il est évident que toutes les constantes élastiques C_{11} , qui caractérisent la résistance à la compression unidirectionnelle selon la direction x [51] sont supérieures aux C_{12} et C_{44} , ce dernier représente la tolérance au cisaillement dans le plan (010) ou (100) suivant la direction [001] [52, 53]. Ces résultats indiquent que les alliages binaire et ternaires étudiés sont plus incompressibles le long de la direction x lorsqu'ils sont soumis à une contrainte uniaxiale. L' AlN a la valeur la plus élevée de C_{44} , et parmi les composés dopés, $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ et $Al_{0.75}La_{0.25}N$ possèdent, respectivement, la valeur la plus élevée et la plus basse. Il résulte de ces faits que les composés AlN et $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ sont plus résistants à la déformation par cisaillement sur le plan (100) tandis que l' $Al_{0.75}La_{0.25}N$ a la tolérance la plus faible au cisaillement dans le même plan (100).

De plus, le rapport C_{44}/C_{11} pour tous les composés est inférieur à 1 indiquant une résistance plus faible à la déformation par cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle.

La stabilité mécanique des matériaux peut être évaluée par leurs constantes élastiques, les critères de stabilité de Born [54-56] pour les réseaux cubiques sont : $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$ et $C_{11} + 2C_{12} > 0$. Ces conditions sont suffisantes pour établir la stabilité élastique. Nous pouvons constater que les constantes élastiques calculées obéissent à toutes ces conditions indiquant la stabilité mécanique des alliages AlN et AlN dopés.

De plus, les constantes élastiques permettent de calculer d'autres paramètres macroscopiques tels que le coefficient de Poisson ν et les modules d'élasticité polycristallins à savoir : le module de compression B de cisaillement G et de Young E , ces modules sont essentiellement utilisés pour estimer les propriétés mécaniques des matériaux cristallins. Ils peuvent être obtenus à l'aide de la méthode Voigt-Reuss-Hill. Pour un cristal cubique, les équations ci-dessous sont utilisées [57, 58] :

$$B_R = B_V = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (4.7)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (4.8)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4.9)$$

Le module de compression B est considéré comme une mesure de la résistance d'un solide au changement de volume sous pression hydrostatique, par conséquent, plus sa valeur est grande plus le solide est incompressible [51-53].

Du Tableau 4.3, on constate que l'effet du dopage sur le module de compression est très évident seulement dans les cas de AlN substitués Lu, Y et La. L'alliage $Al_{0.75}La_{0.25}N$ possède la valeur la plus faible de B ce qui indique qu'il est le plus facile à comprimer parmi les composés étudiés.

Le module de cisaillement G reflète la résistance au changement de forme sous une contrainte de cisaillement, il est lié au constante élastique C_{44} . De plus, il est considéré comme un prédicteur de la dureté plus pertinent et plus efficace que le module de compression B [53, 59].

En examinant les valeurs du module de cisaillement G mentionnées dans le Tableau 4.3, on peut observer que l'AlN et $Al_{0.75}La_{0.25}N$ ont les modules de cisaillement le plus grand et le plus faible respectivement, par conséquent ils possèdent, respectivement, la dureté la plus élevée et la plus faible. En outre, on constate que la résistance au cisaillement des composés étudiés décroît avec l'augmentation du volume (Tab. 4.1).

Le module de Young E est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation, il est souvent utilisé pour estimer la rigidité des matériaux et il a, également, un impact sur la ductilité. Une valeur plus élevée de E correspond à un matériau plus rigide [53, 60].

Il est clair, à partir du Tableau 4.3, que le dopage affecte la rigidité de l'AlN. Pour les alliages ternaires, $Al_{0.75}La_{0.25}N$ est le moins rigide.

Notez que les valeurs des modules de compression B et de cisaillement G listés dans le Tableau 4.3 sont celles de la moyenne de Voigt-Reuss-Hill (B_H et G_H). Les expressions utilisées pour calculer ces deux modules ainsi que le module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont déjà vues dans le chapitre précédent.

La ductilité et la fragilité de nos composés ont été également inspectées en utilisant le rapport de Pugh B/G , une valeur de ce rapport supérieure à 1.75 indique que le matériau est ductile sinon il est fragile [61]. Le coefficient de Poisson ν peut également être utilisé pour classer les matériaux selon leur ductilité ou fragilité, une valeur de ν supérieure à 0.26, le matériau est ductile et sinon il est fragile [62]. Les valeurs calculées de B/G et de ν confirment la fragilité de tous nos alliages, ainsi l'AlN est le plus fragile parmi eux.

De plus, le coefficient de Poisson représente généralement la stabilité du solide contre la déformation par cisaillement. Sa valeur varie entre -1 et 0.5 pour un solide élastique stable et linéaire. Généralement, un coefficient de Poisson élevé indique que le solide a une bonne plasticité [51]. Comme le montre le Tableau 4.3, tous les coefficients de Poisson obtenus se situe dans l'intervalle de $[-1, 0.5]$, ce qui indique que nos composés sont des solides élastiques stables et linéaires.

La dureté est l'une des propriétés mécaniques les plus importantes d'un matériau, elle joue toujours un rôle crucial dans ses applications [63]. Pour le calcul de la dureté nous avons utilisé la même formule du chapitre précédent. En inspectant les résultats obtenus (Tab. 4.3), on observe que la dureté de l'AlN substitué Cr a légèrement changé de valeur par rapport à celle de l'AlN, tandis que le changement le plus observé est celui qu'il a subi le composé

$Al_{0.75}La_{0.25}N$ (une diminution considérable de 55.7 %).

4.4.4 Propriétés anisotropiques

L'anisotropie élastique est un paramètre important dans l'étude des propriétés physiques des matériaux, elle a un effet sur la déformation anisotrope et elle peut être à l'origine de l'apparition et de la propagation des microfissures dans les matériaux [64]. Elle joue également un rôle important dans la conception des matériaux [65]. Pour l'étude de l'anisotropie élastique de nos composés, nous avons calculé l'indice universel d'anisotropie élastique (A_U) [66], le facteur d'anisotropie pour le plan de cisaillement (100) (A_1) [67] et le pourcentage d'anisotropie de cisaillement (A_{shear}) [65], en utilisant les formules suivantes :

$$A_U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (4.10)$$

$$A_1 = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.11)$$

$$A_{shear} = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100\% \quad (4.12)$$

Si la valeur de A_U , A_{shear} est égale à zéro et A_1 égal à un, le matériau est isotrope tandis qu'un écart par rapport à 0 pour A_U , A_{shear} et à 1 pour A_1 indique que le matériau présente un certain degré d'anisotropie mécanique [68, 69]. Les valeurs calculées de A_U , A_1 et A_{shear} sont regroupées dans le Tableau 4.4. À partir de ces valeurs, il apparaît nettement que tous les composés étudiés sont anisotropes. L' AlN et $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ possèdent, respectivement, la valeur la plus élevée et la plus faible de A_1 , indiquant que l' AlN montre l'anisotropie de cisaillement la plus élevée dans le plan (100) tandis que $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ a la plus faible. L' AlN possède, également, l'indice universel d'anisotropie élastique U_A le plus élevé parmi les composés étudiés, ce qui indique qu'il est le plus anisotrope en élasticité.

Tab. 4.4 – L'indice universel d'anisotropie élastique (A_U), le facteur d'anisotropie pour le plan de cisaillement (100) (A_1) et le pourcentage d'anisotropie de cisaillement (A_{shear}) pour l' AlN et AlN dopés.

Composé	Source	A_U	A_1	A_{shear} (%)
AlN	Notre Calc.	1.112	2.532	10.010
	Autre Calc. ^a		2.35	
$Al_{0.75}Cr_{0.25}N$	Notre Calc.	0.220	1.529	2.151
$Al_{0.75}Ti_{0.25}N$	Notre Calc.	0.372	1.733	3.589
$Al_{0.75}Sc_{0.25}N$	Notre Calc.	0.592	1.991	5.592
$Al_{0.75}Lu_{0.25}N$	Notre Calc.	0.459	1.836	4.390
$Al_{0.75}Y_{0.25}N$	Notre Calc.	0.041	1.203	0.407
$Al_{0.75}La_{0.25}N$	Notre Calc.	0.228	1.541	2.228

^a Ref.[50]

La Figure 4.8 illustre les courbes de la projection des modules de Young E et de compression B sur les plans (XY) et (XZ), cette projection peut être utilisée comme une autre méthode pour évaluer l'anisotropie mécanique des composés étudiés.

Pour le système cristallin cubique, la dépendance directionnelle de E et de B peut être écrite

comme suit [64, 70] :

$$\frac{1}{E} = S_{11} + 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + 2S_{12})(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) \quad (4.14)$$

Dans les équations 4.13 et 4.14, S_{ij} sont les constantes de complaisance ou de souplesse (la matrice des complaisances [S] est l'inverse de la matrice [C]), tandis que l_1 , l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs, qui sont donnés dans le système de coordonnées sphériques par :

$$l_1 = \sin\theta \cos\varphi, \quad l_2 = \sin\theta \sin\varphi \quad \text{et} \quad l_3 = \cos\theta.$$

D'après la Figure 4.8-(a), la courbe de projection de E la plus proche de la forme circulaire est celle du composé $Al_{0.75}Y_{0.25}N$, il possède donc le degré d'isotropie élastique le plus élevé (faible degré d'anisotropie), ainsi, il est clair que les courbes de projection, pour le reste des composés étudiés, montrent un écart significatif par rapport à la forme circulaire, indiquant un degré d'anisotropie plus élevé ce qui est confirmé, plus haut, par l'analyse des paramètres d'anisotropie. De plus, ces composés sont plus rigide dans la direction [111] puisque leur module de Young atteint un maximum dans cette direction.

Sur la Figure 4.8-(b), il est évident que toutes les courbes de projection de B sur les plans (XY) et (XZ) sont circulaire, par conséquent, les modules de compression de tous nos composés sont isotrope.

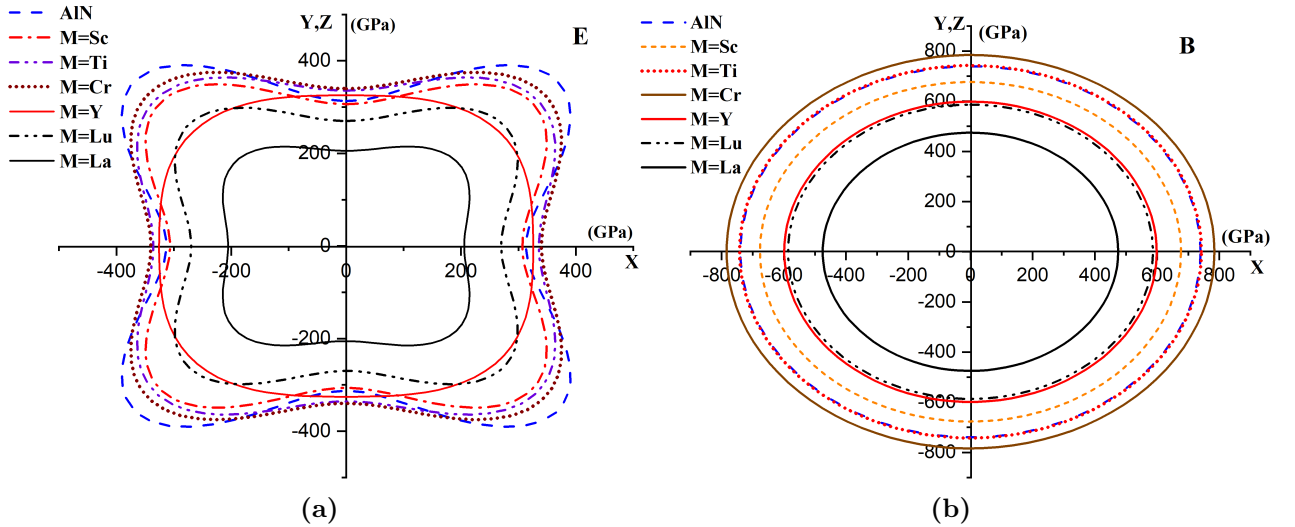


Fig. 4.8 – Projections en 2D sur les plans XY et XZ de E et de B des composés AlN et $Al_{0.75}M_{0.25}N$.

4.4.5 Propriétés thermodynamiques

Afin d'étudier l'effet du dopage sur les propriétés thermodynamiques de l'AlN, nous avons calculé la vitesse moyenne d'onde acoustique v_m , utilisée par la suite pour calculer la température de Debye Θ_D qui est considérée comme un paramètre fondamental dans l'étude des propriétés thermiques des matériaux. Les détails sur ce paramètre et les formules de calcul peuvent être trouvées dans le chapitre précédent.

Il existe d'autres paramètres thermodynamiques utiles et importants pour comprendre le comportement des matériaux lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement à très haute température, tels que la température de fusion T_m , le coefficient de dilatation thermique α et la conductivité thermique minimale k_{min} .

La température de fusion T_m peut donner une idée de la liaison atomique et du coefficient de dilatation thermique des matériaux, une température de fusion élevée indique une forte liaison atomique et un faible coefficient de dilatation thermique. La température de fusion permet également de déterminer les limites des matériaux utilisés en continu dans des conditions extrêmes et dans des environnements agressifs (oxydation, transformations chimiques et déformations excessives) [37].

La température de fusion des solides cristallins cubiques peut être calculée à partir du constante élastique C_{11} en utilisant l'équation [71, 72] :

$$T_m = 553 + 5.91 C_{11} \pm 300K \quad (4.15)$$

Des informations sur la conductivité thermique minimale (K_{min}) d'un matériau sont nécessaires pour contrôler ses applications à haute température. Elle est définie comme la conductivité thermique d'un matériau, qui atteint sa valeur minimale à une température suffisamment élevée [37]. À haute température, la formule de Clarke [73] est utilisée pour calculer la conductivité thermique minimale K_{min} de matériaux :

$$K_{min} = k_B v_m (V_{atomic})^{-2/3} \quad (4.16)$$

Où, k_B est la constante de Boltzmann, v_m est la vitesse moyenne du son et V_{atomic} est le volume de cellule par atome.

Pour le calcul du coefficient de dilatation thermique, la formule suivante a été utilisée [38] :

$$\alpha = \frac{1.6 \times 10^{-3}}{G} \quad (4.17)$$

Le [Tableau 4.5](#) regroupe les résultats de calcul des paramètres thermodynamiques pour tous les composés étudiés dans ce chapitre.

Tab. 4.5 – La vitesse moyenne d'onde acoustique v_m ($km.s^{-1}$), la température de Debye Θ_D (K), la température de fusion T_m ($\pm 300K$), la conductivité thermique minimale K_{min} (W/mK) et le coefficient de dilatation thermique α de l' AlN et AlN dopés.

Composé	Source	v_m	Θ_D	T_m	K_{min}	$\alpha \times 10^{-5}$
AlN	Notre Calc.	7807	1142	2966	2.602	0.755
$Al_{0.75}Cr_{0.25}N$	Notre Calc.	7375	1069	3268	2.412	0.781
$Al_{0.75}Ti_{0.25}N$	Notre Calc.	7124	1026	3054	2.299	0.874
$Al_{0.75}Sc_{0.25}N$	Notre Calc.	7321	1034	2834	2.272	0.880
$Al_{0.75}Lu_{0.25}N$	Notre Calc.	5426	739	2542	1.569	1.046
$Al_{0.75}Y_{0.25}N$	Notre Calc.	6682	879	2777	1.799	1.080
$Al_{0.75}La_{0.25}N$	Notre Calc.	5263	674	2119	1.344	1.542

À partir du résultats fournis dans le [Tableau 4.5](#), nous observons que l' AlN montre les valeurs les plus élevées de la température de Debye Θ_D et de la conductivité thermique minimale K_{min} et parmi les alliages dopés, le composé $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ possède les valeurs les plus élevées. Par conséquent, les composés AlN et $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ ont les liaisons atomiques les plus

fortes, la conductivité thermique la plus grande par rapport aux autres composés étudiés et ils sont des excellents candidats pour les applications industrielles où la température est très élevée. En ce qui concerne la température de fusion, nous constatons que la substitution d'un atome de *Al* par un atome de *Cr* mène à une augmentation de la valeur de T_m , de ce fait, le coefficient de dilatation thermique de l'alliage $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ est le plus faible.

De même raisonnement, on peut dire que l' $Al_{0.75}La_{0.25}N$ présente la force des liaisons atomiques, la conductivité thermique les plus faibles et le coefficient de dilatation thermique le plus élevé.

4.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des effets du dopage aux métaux de transition et terres rares sur les propriétés structurales, électroniques, optiques, mécanique, élastiques et thermodynamiques du nitrure de l'Aluminium dans sa phase rocksalt.

À partir des résultats des calculs réalisés par les approximations GGA-PBE et GGA+ U , nous pouvons dire que toutes les propriétés étudiées ont été fortement affectés par le dopage aux métaux de transition et terres rares.

Une diminution du gap a été constatée pour certains composés et une disparition pour les autres donnant des alliages métalliques. Nous avons observé également un caractère magnétique obtenu par le dopage.

En ce concerne les propriétés optiques, l'effet du dopage au *La* a été très évident, les courbes des paramètres optiques pour ce composé ont été largement différentes du reste.

De plus, la dureté (H_v) des alliages substitués métaux de transition et terres rares a été réduite.

La vitesse moyenne du son, la température de Debye, la température de fusion, la conductivité thermique minimale ont été diminuées, tandis que le coefficient de dilatation thermique a été augmenté pour les composés dopés.

L'étude menée dans ce chapitre a révélée que le dopage au *Cr* de l'alliage binaire *AlN* donne naissance à un composé très intéressant par ses propriétés électronique, élastique, mécanique et thermique, ce composé est un candidat potentiel pour des applications spintroniques et pour des composants travaillant à haute température.

Références du chapitre 4

1. ↑ ATWOOD, D. *The Rare Earth Elements : Fundamentals and Applications* (Wiley, 2012).
2. ↑^{a b c} WANG, K. *et al. Journal of Electronic Materials* **48**, 5135-5142 (2019).
3. ↑ XU, R. L. *et al. Journal of Applied Physics* **126**, 185105 (2019).
4. ↑ CHENG, Z. *et al. Physical Review Materials* **4**, 044602 (2020).
5. ↑ WANG, Z. *et al. Materials Research Express* **4**, 016303 (2017).
6. ↑ ZHANG, Z. *et al. Materials* **13**, 3212 (2020).
7. ↑ YIN, L.-J. *et al. Journal of the American Ceramic Society* **102**, 310-319 (2019).
8. ↑^{a b} SUN, S. *et al. Surface and Interface Analysis* **52**, 167-173 (2020).
9. ↑ KALEMTAS, A. *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **23**, 1304-1313 (2013).
10. ↑ GUIBBIERS, G. & BUCHAILLOT, L. *Journal of Physics D : Applied Physics* **41**, 172001 (2008).
11. ↑ JAIN, S. *et al. Journal of Applied Physics* **87**, 965-1006 (2000).
12. ↑ ZORODDU, A. *et al. Physical Review B* **64**, 045208 (2001).
13. ↑ TURNER, R. *et al. Applied acoustics* **41**, 299-324 (1994).
14. ↑ MAYRHOFER, P. H. *et al. Applied Physics Letters* **83**, 2049-2051 (2003).
15. ↑^{a b c} HOLEC, D. & MAYRHOFER, P. H. *Scripta materialia* **67**, 760-762 (2012).
16. ↑^{a b} ESPITIA, M. J., D&IAZ, J. H. & L&OPEZ, C. O. *International Journal of Physical Sciences* **10**, 520-527 (2015).
17. ↑^{a b} CONG, R. *et al. Journal of Materials Science* **55**, 8325-8336 (2020).
18. ↑ LEI, W. *et al. Applied physics letters* **95**, 162501 (2009).
19. ↑ WU, S. Y. *et al. Applied physics letters* **82**, 3047-3049 (2003).
20. ↑ FRAZIER, R. *et al. Journal of Applied Physics* **94**, 1592-1596 (2003).
21. ↑ YANG, Y. *et al. Applied Physics Letters* **90**, 092118 (2007).
22. ↑ DRIDI, Z., LAZREG, A. & BOUHAFS, B. *Journal of magnetism and magnetic materials* **323**, 1174-1178 (2011).
23. ↑ WU, R. *et al. Applied physics letters* **89**, 142501 (2006).
24. ↑ ZHANG, Y. *et al. Solid state communications* **147**, 254-257 (2008).

25. ↑ WU, Q., HUANG, Z. & WU, R. *Cu-doped AlN : A dilute magnetic semiconductor free of magnetic cations from first-principles study,* *J. Phys. : Condens. Matter* **19**, 056209-1.
26. ↑ HOLEC, D. *et al. Scripta Materialia* **62**, 349-352 (2010).
27. ↑^{a b c} YADAV, S. K., WANG, J. & LIU, X.-Y. *arXiv preprint arXiv :1604.02590* (2016).
28. ↑ DURANDURDU, M. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 2894-2897 (2008).
29. ↑ TSUNEDA, T. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry* (Springer Japan, 2014).
30. ↑ CLARK, S. J. *et al. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **220**, 567-570 (2005).
31. ↑ PERDEW, J. P., BURKE, K. & ERNZERHOF, M. *Physical Review Letters* **78**, 1396 (1997).
32. ↑ FISCHER, T. H. & ALMLOF, J. *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 9768-9774 (1992).
33. ↑ RAHAMAN, M. M. *et al. Journal of Materials Research and Technology* **8**, 3783-3794 (2019).
34. ↑ MONKHORST, H. J. & PACK, J. D. *Physical review B* **13**, 5188 (1976).
35. ↑^{a b c} VOLLSTÄDT, H. *et al. Proceedings of the Japan Academy, Series B* **66**, 7-9 (1990).
36. ↑^{a b c} PENG, M. J., DUAN, Y. H. & SUN, Y. in *Materials Science Forum* **817** (2015), 740-747.
37. ↑^{a b c d e} NAHER, M. *et al. arXiv preprint arXiv :2108.07411* (2021).
38. ↑^{a b} NAHER, M. & NAQIB, S. *Scientific Reports* **11**, 1-21 (2021).
39. ↑ FURUKAWA, S. & MIYASATO, T. *Physical Review B* **38**, 5726 (1988).
40. ↑^{a b} AMBROSCH-DRAXL, C. & SOFO, J. O. *Computer physics communications* **175**, 1-14 (2006).
41. ↑ PECH-CANUL, M. & RAVINDRA, N. *Semiconductors : Synthesis, Properties and Applications* (Springer International Publishing, 2019).
42. ↑^{a b} FOX, M. *Optical Properties of Solids* (OUP Oxford, 2010).
43. ↑ ADACHI, S. *Physical properties of III-V semiconductor compounds* (John Wiley & Sons, 1992).
44. ↑ TOUAM, S. *et al. Bulletin of Materials Science* **43**, 1-11 (2020).
45. ↑ SUN, J. *et al. Applied physics letters* **84**, 4544-4546 (2004).
46. ↑ ZHANG, X. *et al. Journal of Physics : Condensed Matter* **19**, 425231 (2007).
47. ↑ BENKABOU, M. *et al. Chinese journal of physics* **56**, 131-144 (2018).
48. ↑ LI, L. *et al. The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 8460-8464 (2009).
49. ↑ LALIC, M. & SOUZA, S. *Optical Materials* **30**, 1189-1192 (2008).
50. ↑^{a b} VERMA, U. & BISHT, P. *Solid state sciences* **12**, 665-669 (2010).
51. ↑^{a b c d} BAO, W. *et al. Ceramics International* **45**, 1857-1867 (2019).

52. ↑^{a b c} GAO, X. *et al. Journal of Alloys and Compounds* **587**, 819-826 (2014).
53. ↑^{a b c d} LISHI, M., YONGHUA, D. & RUNYUE, L. *Physica B : Condensed Matter* **507**, 147-155 (2017).
54. ↑ BORN, M. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **36** (1940), 160-172.
55. ↑ NOOR, N. *et al. Ceramics International* **44**, 13750-13756 (2018).
56. ↑ LEBGA, N. *et al. Journal of Electronic Materials* **47**, 3430-3439 (2018).
57. ↑ JI, X. *et al. Journal of Alloys and Compounds* **623**, 304-310 (2015).
58. ↑ MAIBAM, J. *et al. Physica B : Condensed Matter* **406**, 4041-4045 (2011).
59. ↑ IVANOVSKII, A. *Progress in Materials Science* **57**, 184-228 (2012).
60. ↑ KOROZLU, N. *et al. Journal of alloys and compounds* **546**, 157-164 (2013).
61. ↑ PUGH, S. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **45**, 823-843 (1954).
62. ↑ SUNDARESWARI, M., RAMASUBRAMANIAN, S. & RAJAGOPALAN, M. *Solid state communications* **150**, 2057-2060 (2010).
63. ↑ LIU, Y. *et al. Journal of alloys and compounds* **582**, 500-504 (2014).
64. ↑^{a b} QIN, H. *et al. Materials* **10**, 1419 (2017).
65. ↑^{a b} KORKMAZ, M., DELIGOZ, E. & OZISIK, H. *Journal of Electronic Materials* **50**, 2779-2788 (2021).
66. ↑ RANGANATHAN, S. I. & OSTOJA-STARZEWSKI, M. *Physical review letters* **101**, 055504 (2008).
67. ↑ JIA, L. *et al. The Journal of Chemical Thermodynamics* **154**, 106346 (2021).
68. ↑ BAO, L. *et al. Chemical Physics Letters* **756**, 137833 (2020).
69. ↑ WANG, Y. X. *et al. RSC Advances* **10**, 37142-37152 (2020).
70. ↑ NYE, J. F. *et al. Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices* (Oxford university press, 1985).
71. ↑ TIAN, W. & CHEN, H. *Journal of Alloys and Compounds* **648**, 229-236 (2015).
72. ↑ FAN, Q. *et al. Chinese Journal of Physics* **55**, 400-411 (2017).
73. ↑ CLARKE, D. R. *Surface and Coatings Technology* **163**, 67-74 (2003).

Conclusion générale

“On ne s’aperçoit jamais de ce qui a été fait ; on ne peut que voir ce qu’il reste à faire”

Marie Curie

Dans ce travail de thèse nous avons présenté, dans un premier chapitre, une étude bibliographique sur les éléments chimiques notamment les métaux de transition, terres rares et métalloïdes, leur classification dans le tableau périodique des éléments et sur les notions de bases des solutions solides. Dans le chapitre deux, nous avons détaillé les principes des méthodes *ab-initio* et DFT. Le chapitre trois a consisté en l’étude de propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques, élastiques et mécaniques de diborure de Titane dopés aux Scandium Sc avec les concentrations de 0, 0.25, 0.5, 0.75 et 1. Nous nous sommes ensuite, dans le chapitre quatre, tournés vers un autre type de composé, le nitrure d’Aluminium où nous avons mis en évidence l’influence du dopage aux métaux de transition et terres rares sur ses propriétés structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques, élastiques et mécaniques.

Les deux derniers chapitres de cette thèse, nous ont permis d’exposer nos résultats de calculs et de tirer plusieurs conclusions.

Pour le diborure de Titane, tous les calculs ont été effectués par deux approximations : la supercellule (SC) et l’approximation du cristal virtuel (VCA). Nos résultats concordent bien avec d’autres calculs et données expérimentales.

Des résultats obtenus, nous concluons que toutes les propriétés physiques sont affectées par le dopage du diborure de Titane :

D’un point de vue structural, les paramètres de maille augmentent progressivement lorsque la concentration en Sc croit, d’où l’augmentation du volume cellulaire. En plus, les solutions solides $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ sont facile à obtenir expérimentalement.

D’après les propriétés électroniques obtenus, le TiB_2 montre un caractère semi-métallique et possède un pseudo-gap, qui disparaît progressivement au niveau de Fermi (E_F), où il s’est déplacé vers la bande de conduction lorsque les concentrations de Scandium augmentent de $x = 0.25$ jusqu’à 1 . Alors que le niveau d’énergie des électrons augmente progressivement à E_F .

Les propriétés élastiques révèlent que les composés $Ti_{1-x}Sc_xB_2$ sont mécaniquement stables, tous les paramètres élastiques tels que : les constantes élastiques, le volume, la dureté, le module de cisaillement et de Young sont diminués en augmentant la teneur en x .

Nous avons constaté, également, une diminution de la température de Debye, des vitesses acoustiques, de la conductivité thermique minimale et de la température de fusion dans le sens de l'augmentation de la teneur en x ; cependant, le coefficient de dilatation thermique a augmenté en augmentant x .

Les résultats que nous avons obtenu par la méthode de supercellule (SC) se sont avérés les plus précis par rapport à la VCA, en particulier pour les propriétés physiques.

En ce qui concerne le nitrure d'Aluminium et après une étude détaillée des propriétés des solutions solides $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Ti, Cr, Y, La$ et Lu), nous avons obtenu un panel de résultats. Ainsi, ces résultats ont permis de mettre en évidence l'effet du dopage sur le nitrure d'Aluminium dans sa phase rocksalt. Plusieurs chose à noter :

La stabilité thermodynamique des composés étudiés, a été inspectée en calculant leurs énergies de formation. Elles révèlent que les composés AlN et AlN substitués Cr et Ti sont énergétiquement stable. De plus, le composé ternaire $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ a la structure la plus stable.

En se basant sur les courbes de la structure de bande et du DOS, nous avons remarqué que les composés $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Lu, Y$ et Cr) ont conservés le caractère semi-conducteur avec une diminution du gap énergétique. En revanche, le gap a complètement disparu pour les composés substitué La et Ti , ces deux alliages montrent alors un caractère métallique et semi-métallique respectivement. De plus, il a été montré l'existence du caractère magnétique pour le composé $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$, c'est un semi-conducteur magnétique dilué. Ce résultat fait de ce composé un candidat potentiel pour des applications spintroniques.

La variété de paramètres optiques calculés ont permis de montrer que parmi les semi-conducteurs étudiés, l'alliage ternaire $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ est le plus efficace dans l'atténuation des rayonnements entrant. Il possède également un coefficient d'absorption très élevé dans une région spectrale plus large. Cette étude des paramètres optiques a permis en outre de confirmer certains propriétés obtenus telle que la nature non métallique de $Al_{0.75}M_{0.25}N$ ($M = Sc, Cr, Y$ et Lu) ce qui a montré la pertinence de nos résultats.

En étudiant les différentes propriétés mécaniques et élastiques, nous sommes parvenus à confirmer la stabilité mécanique de tous les alliages étudiés (AlN et AlN dopés). Nous avons également constaté que la dureté de l' AlN substitué Cr a été légèrement diminuée par rapport à celle de l' AlN , tandis que le changement le plus observé a été celui qu'a subi le composé $Al_{0.75}La_{0.25}N$ (une diminution considérable de 55.7%).

La résistance au cisaillement des composés étudiés décroît avec l'augmentation du volume. Parmi les composés dopés, l' $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ et l' $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ possèdent, respectivement, la valeur la plus élevée et la plus basse de A_1 , indiquant que $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ est plus résistants à la déformation de cisaillement sur le plan (100) tandis que l' $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ a la tolérance la plus faible au cisaillement dans le même plan.

On a remarqué, également, que l'effet du dopage sur le module de compression a été très évident pour les cas de AlN substitués Lu , Y et La , dont la valeur la plus faible a été celle de l'alliage $Al_{0.75}La_{0.25}N$ ce qui a indiqué qu'il est le plus facile à comprimer parmi les composés étudiés. De plus, il a été significatif de l'examen des valeurs du module de Young obtenus, que le dopage a affecté la rigidité de l' AlN où l'alliage ternaire $Al_{0.75}La_{0.25}N$ a montré encore la valeur la plus faible.

Les résultats de calculs du rapport B/G et de coefficient de Poisson ν ont montrés la fragilité de tous nos alliages, cette fois-ci le composé $Al_{0.75}La_{0.25}N$ a été le moins fragile, tandis que l' AlN a été le plus fragile.

De plus, le coefficient de Poisson nous a permis de montrer que tous nos composés sont stables contre la déformation par cisaillement.

Nous avons aussi effectué une analyse de l'anisotropie de nos composés qui a révélée que l' AlN montre l'anisotropie de cisaillement la plus élevée dans le plan (100) et qu'il est le plus anisotrope en élasticité, tandis que l'alliage $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ a l'anisotropie de cisaillement la plus faible.

L'anisotropie mécanique a été, également, évaluée en traçant les courbes de projection du module de Young E et de compression B sur les plans (XY) et (XZ) . Ces courbes ont montré un degré d'isotropie élastique élevé (faible degré d'anisotropie) pour le composé $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ et un degré d'anisotropie très élevé pour le reste des composés étudiés, ce qui a confirmé les conclusions de l'analyse des paramètres d'anisotropie. De plus, ces composés sont plus rigides dans la direction $[111]$.

En outre, il a été évident que les modules de compression de tous nos composés sont isotrope.

De nos calculs des propriétés thermodynamiques, nous avons pu conclure que les composés AlN et $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ ont les liaisons atomiques les plus fortes, la conductivité thermique la plus grande par rapport aux autres. Par conséquent, ils sont d'excellents candidats pour les applications industrielles où la température est très élevée. En ce qui concerne la température de fusion, nous avons remarqué que la substitution d'un atome de Al par un atome de Cr a menée à une augmentation de la valeur de T_m , de ce fait, le coefficient de dilatation thermique de l'alliage $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ est le plus faible. De même raisonnement, on a trouvé que l' $Al_{0.75}La_{0.25}N$ présente la force de liaisons atomiques et la conductivité thermique les plus faibles et le coefficient de dilatation thermique le plus élevé.

Notre étude a révélée que le dopage de l'alliage binaire AlN au Cr donne naissance à un composé très intéressant par ses propriétés électronique, élastique, mécanique et thermique, ces propriétés fait de $Al_{0.75}Cr_{0.25}N$ un candidat potentiel pour des applications spintroniques et pour des composants travaillant à haute température.

Perspectives

Finalement il convient de présenter un aperçu des perspectives qu'ouvre cette étude. On se propose d'effectuer une étude DFT sur l'effet du dopage de d'autres matériaux par d'autres éléments avec des différentes concentrations dans l'espérance de l'obtention de nouveaux composés possédant des propriétés intéressantes pour l'industrie moderne. En espère, également de synthétiser ces matériaux pour authentifier les résultats théoriques obtenus.



Light doping effects of rare-earth elements: Sc, Y, La and Lu in rockSalt AlN—first-principles study

Mourad Rougab^{1,2} · Ahmed Gueddouh^{1,2}

Received: 23 September 2021 / Accepted: 15 November 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2021

Abstract

Although rare earth (RE) nitride adopt a rock salt as equilibrium structure, the first-principles calculations; based on density functional theory (DFT) with the ultrasoft pseudopotential method and the generalized gradient approximation (GGA), were used to investigate the light doping effects of RE elements : *Sc*, *Y*, *La* and *Lu* in aluminum nitride “AlN” structure, which is well known as hard and wide band gap semiconductor materials. The light introductions of *Sc*, *Y*, *La* and *Lu* into AlN were obtained using supercell (SC) method. As a results in this paper, ternary alloys which were focused on rock salt RE nitrides revealed that the band gap (E_g) and hardness (H_v) were significantly reduced from 4.523 eV (34.1 GPa), 2.113 eV (28.6 GPa) , 1.285 eV (24.6 GPa), 0.549 eV (22.6 GPa) and 0 eV (15.2 GPa) for AlN, $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$, $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ and $Al_{0.75}La_{0.25}N$, respectively. All structural, electronic, optic, elastic and thermal parameters were affected by the RE ion contents in the alloys. Some obtained results are consistent well with other available calculations and experimentally measured data.

Keywords DFT · Light doping · Aluminum nitride · “AlN” · Rare earth (RE) · Semiconductor materials · Physical properties.

Introduction Aluminum nitride (AlN), which is commonly reported to be an ultra-wide bandgap semiconductor material [1–4], possesses also many interesting properties such as high thermal conductivity, good ultraviolet transmittance, chemical stability [1, 5], high strength, corrosion resistance [6], high electrical resistivity, low dielectric constant [7], high melting temperature, low thermal expansion coefficient and high thermal stability [8]. Because of its excellent properties, AlN is a widely used material in optoelectronic and electronic devices [9, 10], for applications in the fields of composite materials, photoelectric materials [6], in mobile phone Radio Frequency filters [11], for producing short-wavelength ultraviolet light-emitting diodes [1] and for nano/micro applications [8, 12].

Transition metals (TMs) consitute an important family by their applications. The electronic structure of transition

metals, which consists of a narrow *d band* superimposed on a wide *s band*, is crucial in explaining a wide range of properties of these metals [13].

Transition metals can give rise to interstitial compounds : in which, small non-metal atoms sit between the metal atoms in the lattice without significantly deforming it. The formation of interstitial compounds can have significant effects on their properties [14].

Recently, some important methods such as functionalization/doping, size-dependent, morphology control, alloying, and engineering have been used to improve the material properties. Among them, doping process has been subject of intensive research in order to develop suitable material properties for use of it in wide range of applications [15–19].

There are some studies in the literature, on the solid solution $Al_{1-x}Sc_xN$ [20, 21] and $Al_{1-x}Y_xN$ [22], *La-doped AlN* [1], and *Lu-doped AlN* [23] alloys, which are focused on band gap engineering, and all these research are interest on the zinc bend or wurtzite phase, furthermore those studies are interested at one doped element and do not cover entire physical properties.

The aim of this work is to investigate, the structural, electronic, optic, anisotropic elastic properties, sound velocities,

✉ Mourad Rougab
m.rougab@lagh-univ.dz

¹ Laboratoire de Physique des Matériaux, Université Amar Telidji de Laghouat, BP37G, Laghouat 03000, Algeria

² Department of Science and Technology - Common Core, University Amar Telidji of Laghouat, Laghouat, Algeria

Debye temperature, thermal expansion coefficient and melting temperature of light doping effects of RE elements : *Sc*, *Y*, *La* and *Lu* in rocksalt alloy *AlN*, from the first principles (DFT-based calculations). The general gradient approximation is used to investigate the lattice parameters of the materials. The discussion of the dependences of E_g , H_v , elastic and thermal parameters on RE ion contents in the alloys are of great interest in both fundamental sciences and as promising materials semiconductors for applications in optoelectronics. The findings presented in this paper may encourage further experimental investigations of electronic structures of mixed group III and RE nitride materials as well as thier potential applications.

Doping of *AlN* with rare earth elements such as *Sc*, *Y*, *La* and *Lu* are currently pursued in order to achieve semiconductors with a variable band gap depending on elements and doping rate. In fact according to the results obtained, all properties are related to the lattice parameters.

1 Materials and theoretical method

All calculations were carried out, at zero pressure, using density functional theory (DFT) [24], as implemented in the Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) code [25]. The generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [26] was used for exchange–correlation energy calculations. To optimize the geometry by minimizing the total energy and internal forces the Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) algorithm was applied [27, 28]. In our calculations, the ultrasoft pseudopotential was used to describe the interaction between ions and electrons and the cutoff energy value was set at 480 eV, we also employed $8 \times 8 \times 8$ k-points defined using the Monkhorst–Pack approach [29]. For the geometric optimization, the convergence tolerances, the maximum stress, the maximum force on atoms and the ionic displacement were set to : 5×10^{-6} eV/atom, 0.02 GPa, 0.01 eV/Å and 5×10^{-4} Å, respectively.

A $1 \times 1 \times 1$ supercell was considered to obtain and studying the *doped-AlN* solid solutions.

2 Results and discussion

2.1 Structural properties

In this study, the cubic structure of *AlN*, with the space group $Fm\bar{3}m$ (N° : 225), has been used. In the unit cell, the *Al* and *N* atoms occupy the $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ and the (0, 0, 0) positions, respectively (see Fig. 1).

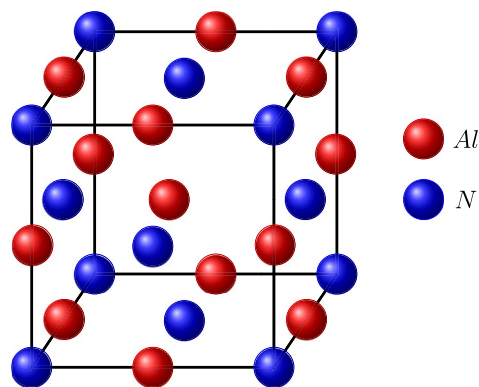


Fig. 1 Unit cell for rocksalt *AlN* structure

Table 1 The Optimized lattice parameter a , volume V and the density ρ of *AlN* and *Doped-AlN*

Compound	Source	a (Å)	V (Å ³)	ρ (g.cm ⁻³)
<i>AlN</i>	This work	4.070	67.40	4.04
	Other Calc. ^a	4.229		
	Other Calc. ^b	4.06		
	Exp. ^c	4.045	66.186	
<i>Al</i> _{0.75} <i>Sc</i> _{0.25} <i>N</i>	This work	4.217	75.00	4.03
<i>Al</i> _{0.75} <i>Lu</i> _{0.25} <i>N</i>	This work	4.370	83.44	6.21
<i>Al</i> _{0.75} <i>Y</i> _{0.25} <i>N</i>	This work	4.529	92.87	4.04
<i>Al</i> _{0.75} <i>La</i> _{0.25} <i>N</i>	This work	4.648	100.45	4.56

^a Ref. [30]

^b Ref. [31]

^c Ref. [32]

The calculated values of lattice constant a , equilibrium volume and density of *AlN* and *doped-AlN* as well as the available experimental and theoretical data are listed in Table 1.

The calculated equilibrium lattice parameter and volume are in good agreement with previous results reported for *AlN*(Tab. 1), indicating the reliability of the calculation.

In order to provide an idea about the relative stability of studied compounds, the corresponding formation energies E_f were calculated using the following relationship :

$$E_f(Al_xTM_{1-x}N) = E_{(Al_xTM_{1-x}N)}^{tot} - xE_{(AlN)}^{tot} - (1-x)E_{(TMN)}^{tot} \quad (1)$$

Where $E_{(Al_xTM_{1-x}N)}^{tot}$ is the total energy of the ternary phases $Al_xTM_{1-x}N$, and $E_{(AlN)}^{tot}$ and $E_{(TMN)}^{tot}$ are the references states of rocksalt *AlN* and *TMN* ($TM = Sc, Lu, Y$ and La). It is worth noting that all total energies of the binary compounds *AlN*, *TMN* and ternary phases $Al_{0.75}TM_{0.25}N$ in their ground states are negative. The calculated formation energy for *AlN* is negative (−1.389 eV), this value agrees with the data (−1.3038 eV) calculated by D. Holec and P. H. Mayrhofer

Table 2 The energy of formation E_f for the *Doped-AlN*

Compound	E_f (eV)
$Al_{0.75}Sc_{0.25}N$	0.162
$Al_{0.75}Lu_{0.25}N$	0.433
$Al_{0.75}Y_{0.25}N$	0.714
$Al_{0.75}La_{0.25}N$	0.973

[33]. The calculation results of the formation energies for ternary phases $Al_{0.75}TM_{0.25}N$ are given in Table 2.

As shown in Table 2, the obtained energy of formation are positive; indicating that the $Al_{0.75}TM_{0.25}N$ compounds are metastable, and to produce these ternary phases, providing energy is required, as what confirmed Espitia et al. in their study of $Al_xCr_{1-x}N$ ternary systems using DFT [34].

The Table 2 show that the calculated values of formation energy are moderate, Espitia et al. also reported that

when the formation energy values are moderate, the ternary phases can be easily formed experimentally.

2.2 Electronic structure

2.2.1 Band structure

Band structure plays a very important role in understanding a many physical features such as electrical, optical, and some magnetic properties of crystals [35, 36].

The electronic band structures of *un-doped-AlN* and *doped-AlN* which show band gaps namely $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ and $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ at zero pressure and temperature were investigated and are plotted in Fig. 2. It can be seen the existence of a direct band gaps at the *G* point (top of valence band and bottom of conduction band) of the Brillouin zone (BZ) for *AlN*, $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ and $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$, therefore *AlN*, $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, $Al_{0.75}Y_{0.25}N$

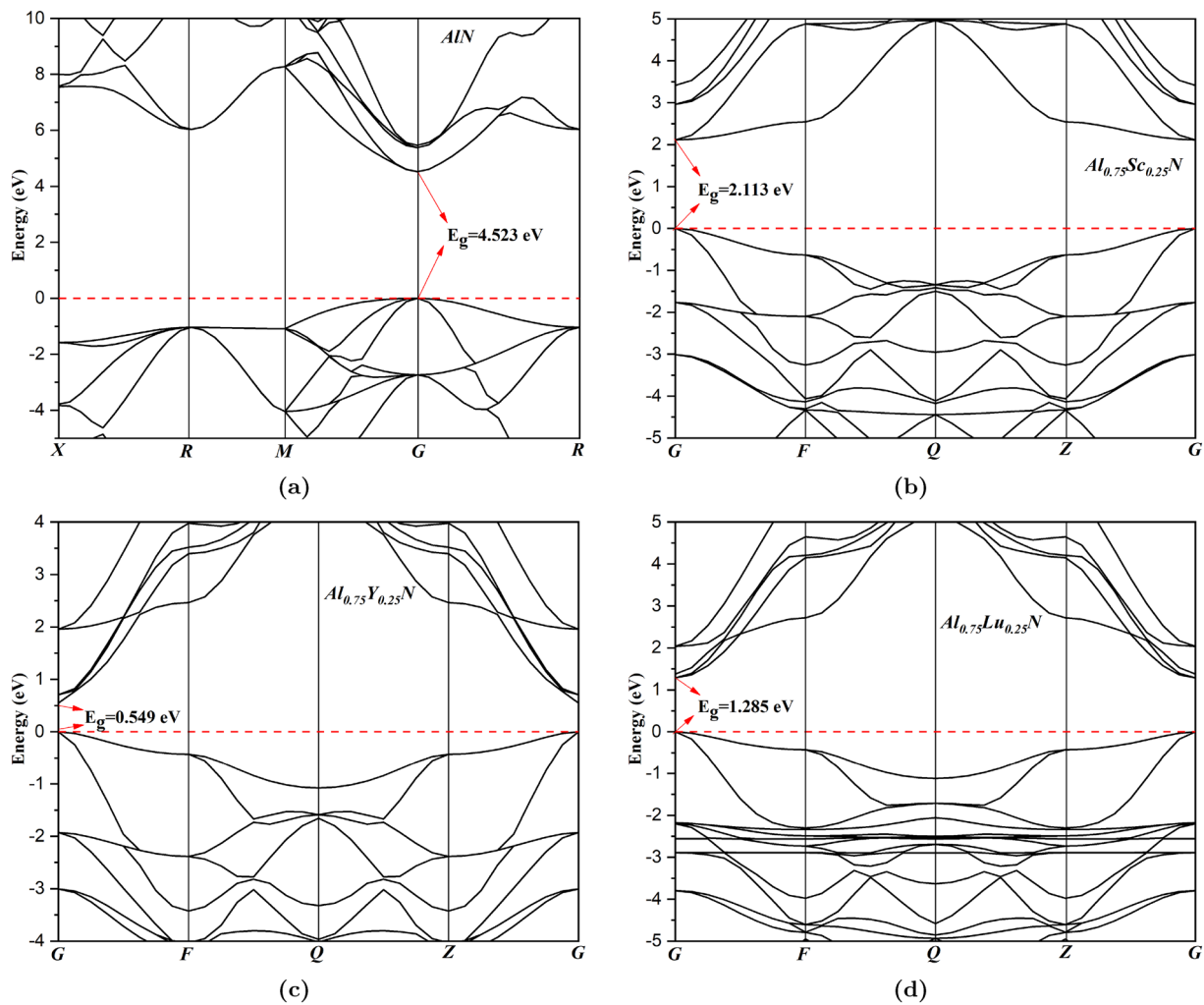


Fig. 2 The band structure of *AlN*, $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ and $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ along the high symmetry directions of the *k*-space within the first Brillouin zone

and $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ are a direct bandgap semiconductor compounds.

The calculated wide band gap of AlN (4.523 eV) agrees well with reported values of 4.53 eV [37] and 4.40 eV [38]. However, such data experimentally unavailable for the RS phase. The wide band gap semiconductors are promising materials for opto- and micro-electronic devices technological advancements.

The band gap of the binary compound AlN (4.523 eV) is wider than the ternary compounds $Al_{0.75}TM_{0.25}N$ ($TM = Sc, Y, Lu$ and La), which their band gap is narrowing gradually for semiconductor: $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ (2, 113 eV), $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$ (1.218 eV) and $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ (0.549 eV) respectively, then vanishing for $Al_{0.75}La_{0.25}N$ (0 eV) to exhibit metal character, and we can see the overlap between valence and conduction band in density of state (see Fig. 3e). The significant band gap reduction caused by incorporation of low substitution rate of rare earth elements: Sc, Y, La and Lu in rocksalt AlN , is due to the increase volume of ternary compounds (see Tab. 1), this phenomenon known as “quantum size effects” was confirmed by Furukawa and Miyasato (1988) [39], in their paper. In addition, it seems that decreasing the values of electronegativity elements reduces the band gap.

2.2.2 Density of states (DOS)

Total and partial density of state (DOS and PDOS) of *un-doped-AlN* and light *doped-AlN* compounds were calculated using the first principle, the results are shown in Fig. 3, where the orthogonal dashed line denotes the Fermi level. All light doping RE AlN figures (Fig. 3a,b,c,d) exhibit semiconductor characteristic, while $Al_{0.75}La_{0.25}N$ compound exhibits metallic character (Fig. 3e).

2.3 Optical properties

2.3.1 Reflectivity and Absorption

It is well known that the photon absorption or emission caused transition between occupied and unoccupied states, the macro-optical response function of solid usually can be described by the dielectric function, which corresponds to the probability and intensity of electronic transitions. The band structure and density of states can explain each dielectric peak [40]. The formula of dielectric function is expressed as follows :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2)$$

Where the imaginary part of dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ can be obtained by calculating unoccupied states and non-occupied state wave function matrix elements.

Kramers-Kronig transform can be used to derive real part $\varepsilon_1(\omega)$ from the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ [41]. Other optical parameters such as reflectivity $R(\omega)$ and absorption coefficient $\alpha(\omega)$, will be calculated from $\varepsilon_2(\omega)$ using the following relationships :

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon(\omega)^{1/2} - 1}{\varepsilon(\omega)^{1/2} + 1} \right|^2 \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) - \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (4)$$

CASTEP code can compute the imaginary part $\varepsilon_2 = Im(\varepsilon)$ of dielectric function numerically by evaluating the matrix elements between the occupied states of the valence band and the unoccupied states of the conduction band.

Figure 4 depicts the reflectivity and absorption of *un-doped-AlN* and rare-earth-element Sc, Y, La and Lu *doped-AlN*. The reflectivity indicates the probability of reflection of photons during transmission. As shown in Fig. 4(a), the static reflectivity for *un-doped-AlN* is 0.148, and after doping are 0.193, 0.24, 0.415 and 0.76, for $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$, $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ and $Al_{0.75}La_{0.25}N$, respectively. The maximum reflectivity corresponds to photon energies of 21.71 eV, 22.20 eV, 38.27 eV, 20.34 eV and 11.38 eV, respectively.

The absorption coefficient represents the percentage of photon attenuation of the photon propagation distance in the medium. When the photon energy of the incident light exceeds the forbidden band width of the semiconductor material, the valence band electrons in the semiconductor atom are excited to the conduction band, thereby generating an electrons-hole pair.

As shown in Fig. 4(b), the intrinsic AlN has no absorption in the infrared and visible regions, making it an excellent infrared light-transmitting material. The absorption main peak of the *un-doped-AlN* is located at 9.40 eV, and 13.8 eV. For the other absorptions of AlN doped, as seen in Fig. 4, the light *Lu-doping* causes high level absorption at level energy (18.80 eV and 26.16 eV) and large range energy extended to the extreme-ultraviolet (EUV), for Sc elements, additional peaks appear in the region from 30 to 35 eV after light doping with Sc , which should be caused by the transition between Sc 3p orbital to Sc 3d orbital. The Y and La doping affect the absorption range of AlN to show a curve-shift, which is caused by the reduction of the forbidden band width of AlN . When the bandgap is reduced as the case of Y and La , the electrons are more likely to transit from the valence band to the conduction band, lowering the energy required for the electron transition, and causing a curve-shift at the edge of the absorption spectrum. It can be

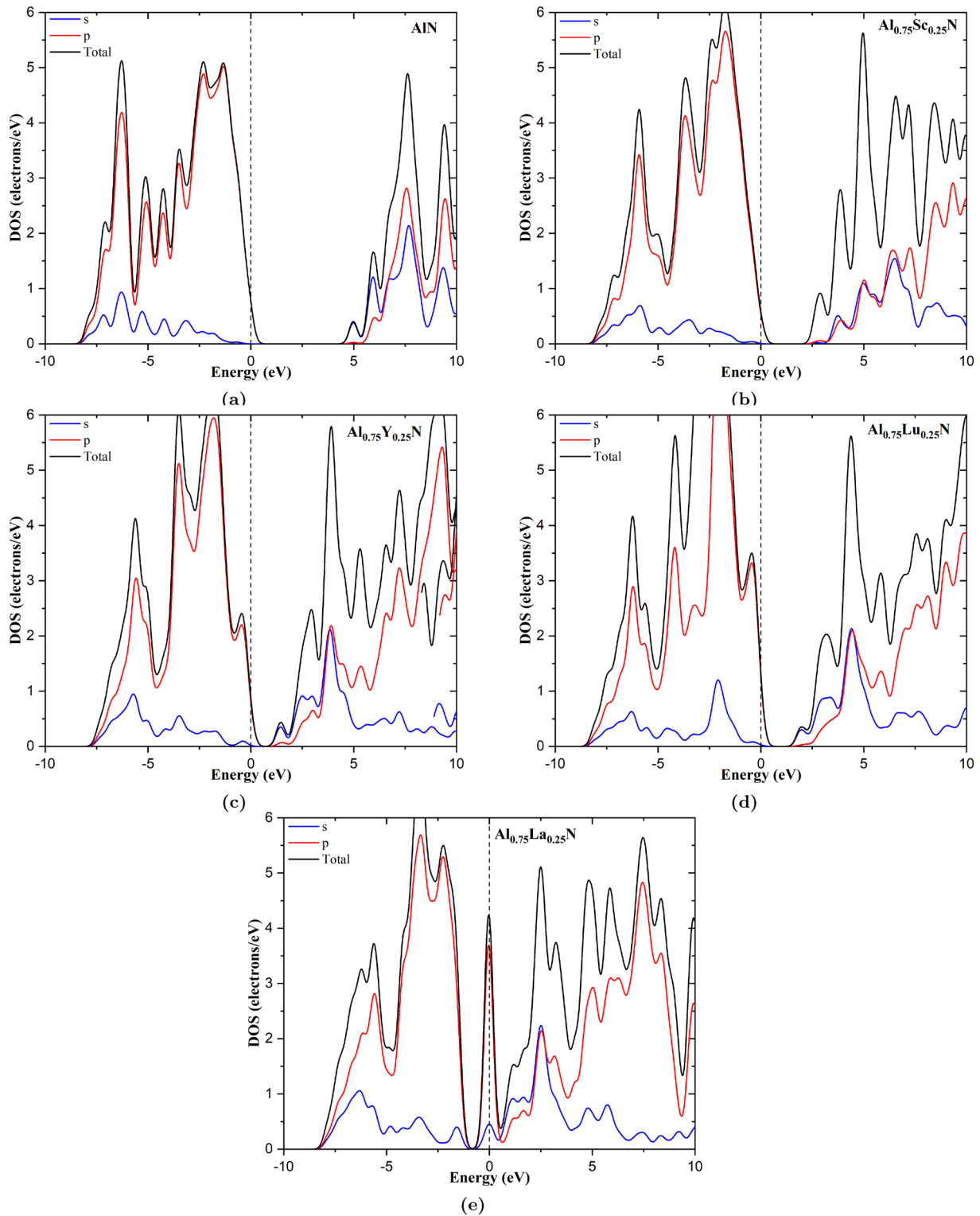


Fig. 3 Total and Partial DOS for AlN and RE-doped-AlN

seen that the rocksalt AlN is a good ultraviolet optical material after rare earth elements Sc, Y and La doping especially Lu element.

2.4 Elastic constants and mechanical properties

The studied compounds belong to the cubic system; hence they have three independent stiffness constants namely C_{11} ,

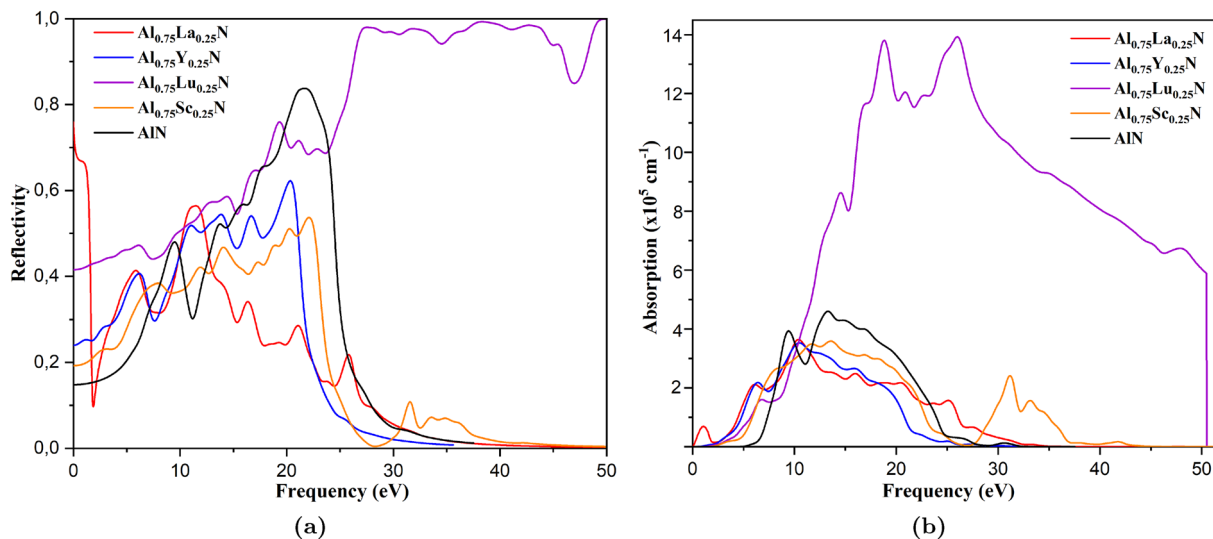


Fig. 4 Reflection and absorption spectra of un-doped and rare-earth-element *Sc*, *Y*, *Lu* and *La*-doped *AlN*. (a) Reflectivity, (b) Absorption

C_{12} and C_{44} .

According to the calculated elastic constants listed in Table 3, it is obvious that the elastic constants C_{11} , which characterize the X ($a - axis$) direction resistance to linear compression [42], for *un-doped-AlN* and *doped-AlN* are greater than C_{12} and C_{44} , which characterize the shear deformation at (010) or (100) plane in the [001] direction [43, 44]. These results indicate that these compounds are more incompressible along the X axis when subjected to the uniaxial stress. *AlN* has the highest value of C_{44} , and among the light *doped-AlN*, $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ and $Al_{0.75}La_{0.25}N$ have the highest and lowest one, respectively, indicating that *AlN* and $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ are more resistant to the shear deformation on the (100) plane and the $Al_{0.75}La_{0.25}N$ has the weakest resistance to the shear deformation on the (100).

Moreover, the C_{44}/C_{11} ratio for all compounds is less than 1 indicating a weaker resistance to shear deformation compared to the resistance of unidirectional compression.

The mechanical stability of materials can be evaluated by these elastic constants, the Born stability criteria [45–47] for the cubic lattices are : $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, and $C_{11} + 2C_{12} > 0$. These conditions are sufficient to establish

the elastic stability. It can be seen that the calculated elastic constants satisfy all of these conditions indicating that our *un-doped-AlN* and *doped-AlN* structures are mechanically stable.

The polycrystalline elastic moduli are essentially used to estimate the mechanical properties of crystalline materials. The polycrystalline elastic moduli include the bulk modulus B , shear modulus G , Young’s modulus E and Poisson’s ratio ν , which can be obtained using Voigt-Reuss-Hill method. For a cubic crystal, the equations below are used [48, 49] :

$$B_R = B_V = (C_{11} + 2C_{12})/3 \tag{5}$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \tag{6}$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \tag{7}$$

The arithmetic average of the Voigt and Reuss bounds is known as the Voigt-Reuss-Hill (VRH) average, which is regarded as the best estimation method of the theoretical value for the polycrystalline elastic modulus equation :

Table 3 Elastic constants C_{ij} (GPa), mechanical modulus (GPa), Poisson’s ratio, Pugh’s ratio (G/B), B/C_{44} ratio and the Vickers Hardness (GPa) of *AlN* and *doped-AlN*

Compound	Source	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	B/G	B/C_{44}	Hv
<i>AlN</i>	This work	408.4	165.5	307.5	246.5	211.9	494.0	0.17	1.16	0.802	34.3
	Other Calc. ^a	420	165	300	254.3						
$Al_{0.75}Sc_{0.25}N$	This work	386.0	145.3	239.6	225.5	181.8	429.8	0.18	1.24	0.941	28.6
$Al_{0.75}Lu_{0.25}N$	This work	336.6	123.9	195.3	194.4	152.9	363.5	0.19	1.27	0.996	24.6
$Al_{0.75}Y_{0.25}N$	This work	376.3	111.1	159.5	199.5	148.2	356.4	0.20	1.35	1.251	22.6
$Al_{0.75}La_{0.25}N$	This work	265	104.8	123.4	158.2	103.8	255.5	0.23	1.52	1.281	15.2

^a Ref. [38]

$$B_H = (B_R + B_V)/2 \quad , \quad G_H = (G_R + G_V)/2 \quad (8)$$

The Young modulus and Poisson ratio can be computed using the following relations :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad , \quad \nu = \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \quad (9)$$

Table 3 shows the calculated polycrystalline elastic modulus values. It can be seen that the values of Young’s *E*, bulk *B* and shear *G* moduli of all the *doped-AlN* are lower than that of *AlN*.

Moreover, the bulk modulus *B* can be used to provide a qualitative assessment of Vickers hardness *H_v* (*B* and *H_v* vary proportionally) [47].

The mechanical behavior, whether ductile or brittle, of materials can be predicted using Pugh’s ratio *B/G*, a value of *B/G* greater than 1.75, indicating that the material is ductile otherwise it is brittle [50]. The Poisson ratio *ν* can also be used to classify materials according to its ductility or brittleness, a value of *ν* greater than 0.26, the material is ductile and otherwise it is brittle [51]. From Table 3 and taking into account the two previous conditions, it is confirmed that *AlN* is found to be the more brittle.

The calculated Vickers hardness presented in Table 3 is based on the use of *B* and *G* moduli according to the following widely used formula [52] :

$$H_v = 0,92 \left(\frac{G}{B} \right)^{1,137} \times G^{0,708} \quad (10)$$

From the Table 3, one can clearly see that doping *AlN* decreases its hardness.

The plasticity of a material can be measured using the ratio *B/C₄₄*, more its value is higher, more the material has excellent lubricating properties [51, 53]. According to Table 3, all compounds have low value of *B/C₄₄* ratio which indicate that they are not good lubricants. *AlN* has the lowest value, hence doping *AlN* improves lubricating properties especially when doping with *La*, *Al_{0.75}La_{0.25}N* which has the highest value of 1.281.

2.5 Elastic anisotropy

The elastic anisotropy is an important parameter in the study of the physical properties of materials, it has an effect on the anisotropic deformation, it can be the cause of the appearance and propagation of microcracks in materials [54], and it also plays an important role in the design of materials [55]. The study of the elastic anisotropy of our compounds consists in the calculation of the universal elastic anisotropic index (*A_U*) [56], the (100) planar shear factor (*A₁*) [57], the percentages of compression anisotropy (*A_{comp}*) and anisotropy shear (*A_{shear}*) [55], using the formulas as follows :

$$A_U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (11)$$

$$A_1 = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (12)$$

$$A_{comp} = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100\% \quad (13)$$

$$A_{shear} = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100\% \quad (14)$$

If the value of *A_U*, *A_{comp}*, *A_{shear}* equal to zero and *A₁* equal to one, the material is isotropic, and a deviation from zero for *A_U*, *A_{comp}*, *A_{shear}* and from one for *A₁* denote that the material shows a certain degree of mechanical anisotropy [58, 59], it should be noted that, for cubic structure, *A_{comp}* = 0 is due to the equality *B_V* = *B_R* [60].

The calculated values of *A_U*, *A₁* and *A_{shear}* for *un-doped-AlN* and light *doped-AlN* are tabulated in Table 4. As shown, all of our studied compounds are anisotropic. *un-doped-AlN* and *Al_{0.75}Y_{0.25}N* have the largest and lowest values, respectively, indicating that *AlN* shows the highest shear anisotropy in the (100) plane while *Al_{0.75}Y_{0.25}N* has the lowest one.

AlN shows, also, the highest *A_U* among the investigated compounds which indicates that it is the most anisotropic in elasticity.

The directional Young’s and bulk moduli can be used as another method to evaluate the mechanical anisotropy of the calculated compounds.

To visualize the anisotropic properties of the pure and doped *AlN*, we plotted the Young modulus *E*, and bulk modulus *B* in different directions using spherical coordinates are plotted (see Fig. 5).

For cubic crystal class, the directional dependence *E* and *B* can be written as [54, 61] :

$$\frac{1}{E} = S_{11} + 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (15)$$

Table 4 The calculated universal elastic anisotropic index (*A_U*), the (100) planar shear factor (*A₁*) and the percent anisotropy shear (*A_{shear}*)

Compound	Source	<i>A_U</i>	<i>A₁</i>	<i>A_{shear}</i> (%)
<i>AlN</i>	This work	1.112	2.532	10.010
<i>Al_{0.75}Sc_{0.25}N</i>	This work	0.592	1.991	5.592
<i>Al_{0.75}Lu_{0.25}N</i>	This work	0.459	1.836	4.390
<i>Al_{0.75}Y_{0.25}N</i>	This work	0.041	1.203	0.407
<i>Al_{0.75}La_{0.25}N</i>	This work	0.228	1.541	2.228

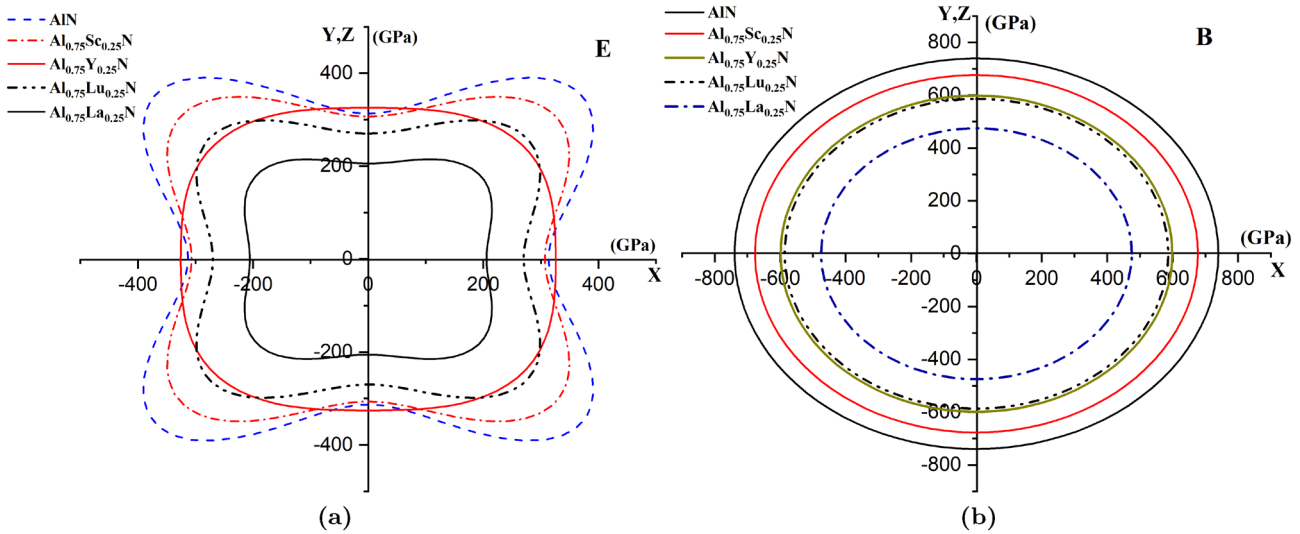


Fig. 5 Projections on 2D planes of : (a) Young’s moduli, (b) bulk moduli for *un-doped-AlN* and *doped-AlN*

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + 2S_{12})(l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) \tag{16}$$

In the above equations, S_{ij} represents the compliance matrix and l_1, l_2 and l_3 are the direction cosines, which are given as $l_1 = \sin\theta \cos\varphi, l_2 = \sin\theta \sin\varphi$ and $l_3 = \cos\theta$ in the spherical coordinates.

From the Fig. 5(a), it is clear that all of our compounds show Young’s modulus anisotropy on both the (XY) and (XZ) planes.

It can be seen from the Fig. 5(b), that the projection of B on (XY) and (XZ) planes of all our compounds is closer to a circle indicating that their bulk modulus is almost isotropic.

2.6 Thermal properties

Among the thermodynamic parameters, Debye temperature is considered as a fundamental parameter in the study of material properties, it correlates with many physical properties of solids, such as specific heat, thermal expansion coefficient, elastic constants and melting temperature. At low temperatures the vibrational excitations arise solely from acoustic vibrations. Hence, at low temperatures the Debye temperature calculated from elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements [62, 63].

Based on the calculated density and elastic constants data, the Debye temperature Θ_D can be calculated using the following formula [60, 64] :

$$\Theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \tag{17}$$

where h is the Planck constant, k is Boltzmann’s constant, n is the number of atoms in the molecule, N_A is the Avogadro number, ρ is the density, M is molar mass and v_m is the average sound velocity which can be calculated as follows [60, 64] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \tag{18}$$

Here, v_t and v_l are the transverse and longitudinal elastic wave velocity respectively, obtained using the the bulk modulus B and the shear modulus G in the following equations [60, 64] :

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{and} \quad v_l = \left[\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{19}$$

As is well known, Debye temperature is affected the bonding strength. Therefore, it can characterize the corresponding bond strength. A higher Debye temperature means a higher bonding strength [65].

At low temperatures (below Θ_D), the bonding energy promotes the coordinated motion of atoms and only the low frequency lattice waves are excited, whereas at higher temperatures (above Θ_D) the movement is more chaotic and all lattice waves are excited. In other words, When $T \gg \Theta_D$ all the vibrational modes are excited; when $T < \Theta_D$, only long waves (low frequency) vibrations are excited [66, 67].

In addition, Debye temperature can characterize the thermal conductivity (a high Debye temperature means a higher thermal conductivity) [68].

There are other thermodynamic parameters that are useful and important for understanding the behavior of materials when used in very high temperature environment including melting temperature T_m , thermal expansion coefficient α and minimum thermal conductivity k_{min} .

Knowing T_m can provide an idea about atomic bonding and the coefficient of thermal expansion of materials, a high melting temperatures indicate strong atomic bonding and low coefficient of thermal expansion. The melting temperature can be used to determine the limits of the materials that are continuously used in extreme conditions and in agrressive environments (oxidation, chemical changes and excessive distortion) [35].

The melting temperature of cubic crystalline solids can be calculated from the stiffness constants using the equation [69, 70] :

$$T_m = 553 + 5.91 C_{11} \pm 300K \tag{20}$$

The minimum thermal conductivity k_{min} and the thermal expansion coefficient α can also be calculated.

At high temperature, Clarke’s formula [71] was used to calculate k_{min} of materials [35] :

$$k_{min} = k_B v_m (V_{atomic})^{-2/3} \tag{21}$$

where, k_B is the Boltzmann constant, v_m is the average sound velocity and V_{atomic} is the cell volume per atom.

For the thermal expansion coefficient calculation, the following equation is used [36] :

$$\alpha = \frac{1.6 \times 10^{-3}}{G} \tag{22}$$

The calculated thermodynamic properties of *un-doped-AlN* and *doped-AlN* compounds are listed in Table 5. It can be seen that *AlN* show the highest value of Θ_D and among *doped-AlN*, $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ has the highest value (1034 K), this value is close to that of *AlN*. Therefore *AlN* and $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ have largest thermal conductivity and the stronger ionic bonding.

In previous study, Juan Yan et al [65], reported that Debye temperature can also be used to qualitatively

characterize hardness, therefore, we can say that *un-doped-AlN* and $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$ possesse the largest Vickers hardness, for the pure and the doped *AlN* respectively. These results are confirmed by the values of Hv calculated above (Table 3).

From Table 5, it can be seen that *AlN* has the highest value of melting temperature, the highest value of k_{min} and the lowest value of the thermal expansion coefficient α (0.755×10^{-5}), this value is slightly less than that of $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$.

3 Conclusion

In this paper, several calculations were performed using the first principle method to investigate the structural, electronic, optic, mechanical properties, anisotropic elastic and thermodynamic properties of *un-doped-AlN* and light *doped-AlN*, with 0.25 of *Sc, Y, Lu* and *La*. The influence of doping *AlN* on the mentioned properties was also studied. Based on obtained results, the following conclusions can be drawn :

- All structural, electronic, optic, elastic and thermal parameters were affected by the RE ion contents in the alloys (as function of volume).
- The intrinsic *AlN* has a wide direct bandgap semiconductor 4.523 eV, and high hardness 34.1 GPa, the light rare-earth-element doping *AlN* significantly reduced the band gap (Eg) and hardness (Hv) from 4.523 eV (34.1 GPa), 2.113 eV (28.6 GPa) ,1.285 eV (24.6 GPa), 0.549 eV (22.6 GPa) and 0 eV (15.2 GPa) for *un-doped AlN*, $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$, $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ and $Al_{0.75}La_{0.25}N$, respectively.
- Absorption spectra curve reaches the highest peak of $14 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ and large range energy (0 to 50 eV) for light doping *Lu* in rocksalt *AlN* compound.
- The average sound velocity , Debye temperature, melting temperature, minimum thermal conductivity, were decreased for *un-doped AlN*, $Al_{0.75}Sc_{0.25}N$, $Al_{0.75}Lu_{0.25}N$, $Al_{0.75}Y_{0.25}N$ and $Al_{0.75}La_{0.25}N$, respectively, while the thermal expansion coefficient was increased according to the order of concentrations listed previously.

Table 5 The average sound velocity v_m , Debye temperature Θ_D , melting temperature T_m , minimum thermal conductivity K_{min} and the thermal expansion coefficient α of *AlN* and *doped-AlN*

Compound	Source	v_m (m/s)	Θ_D (K)	T_m ($\pm 300K$)	K_{min} (W/mK)	$\alpha \times 10^{-5}$
<i>AlN</i>	This work	7807	1142	2966	2,602	0,755
$Al_{0.75}Sc_{0.25}N$	This work	7321	1034	2834	2.272	0.880
$Al_{0.75}Lu_{0.25}N$	This work	5426	739	2542	1.569	1.046
$Al_{0.75}Y_{0.25}N$	This work	6682	879	2777	1.799	1.080
$Al_{0.75}La_{0.25}N$	This work	5263	674	2119	1.344	1.542

References

1. K. Wang, Q. Xiao, Q. Xie, L. Wang, T. He, H. Chen, J. Shi, First-principles study of electronic structure and optical properties of la-doped aln. *J. Electron. Mater.* **48**(8), 5135–5142 (2019)
2. X. Runjie Lily, M.M. Rojo, S.M. Islam, A. Sood, B. Vareskic, A. Katre, N. Mingo, K.E. Goodson, H.G. Xing, D. Jena et al., Thermal conductivity of crystalline aln and the influence of atomic-scale defects. *J. Appl. Phys.* **126**(18), 185105 (2019)
3. Z. Cheng, Y.R. Koh, A. Mamun, J. Shi, T. Bai, K. Huynh, L. Yates, Z. Liu, R. Li, E. Lee et al., Experimental observation of high intrinsic thermal conductivity of aln. *Phys. Rev. Mater.* **4**(4), 044602 (2020)
4. Z. Wang, J. Zhao, Y. Gao, Y. Zhang, First-principle studies on the influence of anisotropic pressure on the physical properties of aluminum nitride. *Mater. Res. Express* **4**(1), 016303 (2017)
5. L.-J. Yin, S.-H. Zhang, H. Wang, X. Jian, X. Wang, X. Xin, M.-Z. Liu, C.-M. Fang, Direct observation of eu atoms in aln lattice and the first-principles simulations. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**(1), 310–319 (2019)
6. S. Sun, S. Sun, Y. Ren, X. Tan, X. Pingping, First principle calculations study of aln surface terminal structure evolution under different conditions. *Surf. Interface Anal.* **52**(4), 167–173 (2020)
7. A. Kalemias, G. Topates, K.A.Y.A. Ozlem Bahadir, Pinar, H. Mandal., Thermal properties of pressureless melt infiltrated aln-si-al composites. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* **23**(5), 1304–1313 (2013)
8. G. Guisbiers, L. Buchaillot, Thermo-opto-mechanical properties of aln nanostructures: a promising material for nems applications. *J. Phys. D Appl. Phys.* **41**(17), 172001 (2008)
9. R. Pandey, A. Sutjianto, M. Seel, J.E. Jaffe, Electronic structure of high pressure phase of aln. *J. Mater. Res.* **8**(8), 1922–1927 (1993)
10. S. Chintalapati, M. Yang, S.P. Lau, Y.P. Feng, Surface magnetism of mg doped aln: a first principle study. *J. Phys.: Condens. Matter* **26**(43), 435801 (2014)
11. Y. Dai, W. Wang, C. Gui, X. Wen, Q. Peng, S. Liu, A first-principles study of the mechanical properties of aln with raman verification. *Comput. Mater. Sci.* **112**, 342–346 (2016)
12. C.N.R. Rao, F.L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, Inorganic nanowires. *Prog. Solid State Chem.* **31**(1–2), 5–147 (2003)
13. M. Gerl, J.P. Issi. *Physique des matériaux*. PPUR presses polytechniques (1997)
14. I. de Aguirre, M-A. Van de Wiel. *Introduction à la chimie générale: Vol. 2-Chimie minérale*, 2, De Boeck Supérieur, (1987)
15. İ Muz, M. Kurban, A first-principles evaluation on the interaction of 1, 3, 4-oxadiazole with pristine and b-, al-, ga-doped c60 fullerenes. *J. Mol. Liq.* **335**, 116181 (2021)
16. H. Kurban, S. Alaei, M. Kurban, Effect of mg content on electronic structure, optical and structural properties of amorphous zno nanoparticles: A dftb study. *J. Non-Cryst. Solids* **560**, 120726 (2021)
17. F. Kara, M. Kurban, B. Coşkun, Evaluation of electronic transport and optical response of two-dimensional fe-doped tio2 thin films for photodetector applications. *Optik* **210**, 164605 (2020)
18. İ Muz, M. Kurban, Enhancement of electronic, photophysical and optical properties of 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophene molecule: new aspect to molecular design. *Opto-Electron. Rev.* **27**(2), 113–118 (2019)
19. M. Kurban, Electronic structure, optical and structural properties of si, ni, b and n-doped a carbon nanotube: Dft study. *Optik* **172**, 295–301 (2018)
20. C. Höglund, J. Birch, B. Alling, J. Bareño, Z. Czigány, P.O. Å. Persson, G. Wingqvist, A. Zukauskaitė, L. Hultman, Wurtzite structure sc 1-x al x n solid solution films grown by reactive magnetron sputter epitaxy: Structural characterization and first-principles calculations. *J. Appl. Phys.* **107**(12), 123515 (2010)
21. R. Deng, S.R. Evans, D. Gall, Bandgap in al1-x sc x n. *Appl. Phys. Lett.* **102**(11), 112103 (2013)
22. A. Žukauskaitė, C. Tholander, J. Palisaitis, P.O. Å. Persson, V. Darakchieva, N.B. Sedrine, F. Tasnádi, B. Alling, J. Birch, L. Hultman, Yxal1-xn thin films. *J. Phys. D Appl. Phys.* **45**(42), 422001 (2012)
23. L. Xuefeng, T. Zhao, J. Ren, X. Guo, X. Yan, P. La, Research on electronic structures and optical properties of zinc-blende aluminum nitride doped with transition metals from first-principles. *Mod. Phys. Lett. B* **32**(19), 1850220 (2018)
24. T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry* (Bücher. Springer, Japan, 2014)
25. S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using castep. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Mater.* **220**, 567–570 (2005)
26. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **78**(7), 1396 (1997)
27. T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization. *J. Phys. Chem.* **96**(24), 9768–9774 (1992)
28. M.M. Rahaman, M.H.K. Rubel, M.A. Rashid, M. Ashraf Alam, K.M. Hossain, M.I. Hossain, A.A. Khatun, M.M. Hossain, A.K.M. Azharul Islam, S. Kojima et al., Mechanical, electronic, optical, and thermodynamic properties of orthorhombic licubio4 crystal: a first-principles study. *J. Market. Res.* **8**(5), 3783–3794 (2019)
29. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**(12), 5188 (1976)
30. S. Goumri-Said, M. Benali Kanoun, A.E. Merad, G. Merad, H. Aourag, Prediction of structural and thermodynamic properties of zinc-blende aln: molecular dynamics simulation. *Chem. Phys.* **302**(1–3), 135–141 (2004)
31. S. K Yadav, J. Wang, X-Y. Liu, First-principles modeling of zinc-blende aln layer in al-aln-tin multilayers. *arXiv preprint arXiv: 1604.02590*, (2016)
32. H. VOLLSTÄDT, E. ITO, M. AKAISHI, S. AKIMOTO, O. FUKUNAGA, High pressure synthesis of rocksalt type of aln. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* **66**(1), 7–9 (1990)
33. D. Holec, P.H. Mayrhofer, Surface energies of aln allotropes from first principles. *Scripta Mater.* **67**(9), 760–762 (2012)
34. M.J.R. Espitia, H.F. John, D&iaz, and C&esar O L&opez., Ab-initio calculations of magnetic behavior in wurtzite alxv1-xn compound. *Int. J. Phys. Sci.* **10**(17), 520–527 (2015)
35. M.I. Naher, M. Mahamudujjaman, A. Tasnim, R.S. Islam, and S.H. Naqib, Ab-initio insights into the elastic, bonding, phonon, optoelectronic and thermophysical properties of sntas2. *arXiv preprint arXiv: 2108.07411*, (2021)
36. M.I. Naher, S.H. Naqib, An ab-initio study on structural, elastic, electronic, bonding, thermal, and optical properties of topological weyl semimetal ta x (x= p, as). *Sci. Rep.* **11**(1), 1–21 (2021)
37. X. Zhang, Z. Chen, S. Zhang, R. Liu, H. Zong, Q. Jing, G. Li, M. Ma, W. Wang, Electronic and optical properties of rock-salt aluminum nitride obtained from first principles. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**(42), 425231 (2007)
38. U.P. Verma, P.S. Bisht, Ab-initio study of aln in zinc-blende and rock-salt phases. *Solid State Sci.* **12**(5), 665–669 (2010)
39. S. Furukawa, T. Miyasato, Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline si: *H. Phys. Rev. B* **38**(8), 5726 (1988)
40. L. Lallemand, N. Roussel, G. Fantozzi, V. Garnier, G. Bonnefont, T. Douillard, B. Durand, S. Guillemet-Fritsch, J.-Y. Chane-Ching, D. Garcia-Gutierrez et al., Effect of amount of doping agent on sintering, microstructure and optical properties of zr-and la-doped alumina sintered by sps. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**(5), 1279–1288 (2014)

41. S. Touam, R. Belghit, R. Mahdjoubi, Y. Megdoud, H. Meradji, M. Shehryar Khan, R. Ahmed, R. Khenata, S. Ghemid, D.P. Rai et al., First-principles computations of y_xga_{1-x} ternary alloys: a study on structural, electronic, optical and elastic properties. *Bull. Mater. Sci.* **43**(1), 1–11 (2020)
42. W. Bao, D. Liu, P. Li, Y. Duan, Structural properties, elastic anisotropies and thermal conductivities of tetragonal Inb2c2 (In= rare earth) compounds from first-principles calculations. *Ceram. Int.* **45**(2), 1857–1867 (2019)
43. X.P. Gao, Y.H. Jiang, R. Zhou, J. Feng, Stability and elastic properties of y-c binary compounds investigated by first principles calculations. *J. Alloy. Compd.* **587**, 819–826 (2014)
44. M. Lishi, D. Yonghua, L. Runyue, Structural, elastic and electronic properties of c14-type al2m (m= mg, ca, sr and ba) laves phases. *Phys. B* **507**, 147–155 (2017)
45. M. Born. On the stability of crystal lattices. i. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 36, pages 160–172. Cambridge University Press, (1940)
46. N.A. Noor, Q. Mahmood, M. Rashid, B.U. Haq, A. Laref, The pressure-induced mechanical and optoelectronic behavior of cubic perovskite pbsno3 via ab-initio investigations. *Ceram. Int.* **44**(12), 13750–13756 (2018)
47. N. Lebga, S. Daoud, S. Xiao-Wei, N. Bioud, A. Latreche, Mechanical and thermophysical properties of cubic rock-salt aln under high pressure. *J. Electron. Mater.* **47**(7), 3430–3439 (2018)
48. X. Ji, Yu. Yang, J. Ji, J. Long, J. Chen, D. Liu, Theoretical studies of the pressure-induced phase transition and elastic properties of bes. *J. Alloy. Compd.* **623**, 304–310 (2015)
49. J. Maibam, B.I. Sharma, R. Bhattacharjee, R.K. Thapa, R.K. Brojen Singh, Electronic structure and elastic properties of scandium carbide and yttrium carbide: A first principles study. *Phys. B* **406**(21), 4041–4045 (2011)
50. S.F. Pugh (1954) Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. London, Edinburgh, Dublin Phil. Mag. *J. Sci.* **45**(367), 823–843
51. M. Sundareswari, S. Ramasubramanian, M. Rajagopalan, Elastic and thermodynamical properties of a15 nb3x (x= al, ga, in, sn and sb) compounds—first principles dft study. *Solid State Commun.* **150**(41–42), 2057–2060 (2010)
52. Y. Tian, X. Bo, Z. Zhao, Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *Int. J. Refract Metal Hard Mater.* **33**, 93–106 (2012)
53. E. Viswanathan, M. Sundareswari, S. Krishnaveni, M. Manjula, D.S. Jayalakshmi, Theoretical investigation on effect of boron on improving the hardness of zincblende-aluminium nitride and its mechanical, thermal and thermoelectric properties. *J. Superhard Mater.* **41**(5), 321–333 (2019)
54. H. Qin, X. Luan, C. Feng, D. Yang, G. Zhang, Mechanical, thermodynamic and electronic properties of wurtzite and zinc-blende gan crystals. *Materials* **10**(12), 1419 (2017)
55. M.A. Korkmaz, E. Deligoz, H. Ozisik, Strong elastic anisotropy of low-dimensional ternary compounds: Inxt3 (x= si, ge). *J. Electron. Mater.* **50**(5), 2779–2788 (2021)
56. S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index. *Phys. Rev. Lett.* **101**(5), 055504 (2008)
57. L. Jia, X. Wang, S. Yan, Z. Li, Y. Zhang, Elastic anisotropies and thermodynamic properties of metal dodecaborides under high pressure. *J. Chem. Thermodyn.* **154**, 106346 (2021)
58. L. Bao, Z. Kong, Q. Deyi, Y. Duan, Insight of structural stability, elastic anisotropies and thermal conductivities of y, sc doped mg2pb from first-principles calculations. *Chem. Phys. Lett.* **756**, 137833 (2020)
59. Y.X. Wang, Y.Y. Liu, Z.X. Yan, W. Liu, J.B. Gu, . Ab initio study of elastic anisotropies and thermal conductivities of rhenium diborides in different crystal structures. *RSC Adv.* **10**(61), 37142–37152 (2020)
60. X. Liu, F. Jia, First principle study on electronic structure, elastic properties and debye temperature of pure and doped kcaf3. *Vacuum* **179**, 109504 (2020)
61. J. Frederick Nye et al. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, (1985)
62. P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to tisi 2. *J. Appl. Phys.* **84**(9), 4891–4904 (1998)
63. N. Miao, B. Sa, J. Zhou, Z. Sun, Theoretical investigation on the transition-metal borides with ta3b4-type structure: A class of hard and refractory materials. *Comput. Mater. Sci.* **50**(4), 1559–1566 (2011)
64. D. Jiang, W. Xiao, D. Liu, S. Liu, Structural stability, electronic structures, mechanical properties and debye temperature of w-re alloys: A first-principles study. *Fusion Eng. Des.* **162**, 112081 (2021)
65. J. Yan, H. Shou, M. Peng, Y. Duan, Y. Cao, The anisotropic properties and debye temperatures of ti-zn compounds: a first-principles calculation. *Mater. Res. Express* **6**(11), 1165228 (2019)
66. J.A. Alarco, I.D.R. Mackinnon. Phonon dispersions as indicators of dynamic symmetry reduction in superconductors. In *Phonons in Low Dimensional Structures*. IntechOpen, (2018)
67. D.F. Guojun Jin. *Introduction To Condensed Matter Physics, Volume 1*. World Scientific Publishing Company, (2005)
68. Y.H. Duan, Y. Sun, M.J. Peng, First-principles investigations on pb-ba intermetallic compounds. *Comput. Mater. Sci.* **92**, 258–266 (2014)
69. W. Tian, H. Chen, Theoretical investigation of the mechanical and thermodynamics properties of nb3ga superconductor under pressure. *J. Alloy. Compd.* **648**, 229–236 (2015)
70. Q. Fan, C. Chai, Q. Wei, Y. Yang, Thermodynamic, elastic, elastic anisotropy and minimum thermal conductivity of β -gan under high temperature. *Chin. J. Phys.* **55**(2), 400–411 (2017)
71. D.R. Clarke, Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* **163**, 67–74 (2003)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.