

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR

BADJI MOKHTAR UNIVERSITY

Faculté des Sciences
Département de Physique



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية العلوم
قسم الفيزياء

Année 2010

—0000000—

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

**Etude des propriétés structurales, électroniques et
thermodynamiques des composés intermétalliques
 Al_3V et Al_3Ti par la méthode FP-LAPW**

Option: Physique de la Matière Condensée

par

Rahima BOULECHFAR

Directeur de thèse Sebti GHEMID M.C. Université Badji Mokhtar, Annaba

Devant le jury

Président Hocine MERADJI M.C. Université Badji Mokhtar, Annaba

Examineurs Rabah Khenata M.C. Université de Mascara

 Hadj Beltache M.C. Université de Mascara

 Hafid BELKHIR Professeur Université Badji Mokhtar, Annaba

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire *LPR* de l'université de Annaba et le laboratoire *LMSSM* de l'université de Sidi Bel Abbès sous la direction conjointe du Docteur *Sebti GHEMID* et le Professeur *Bachir BOUHAFS*. Je tiens à les remercier vivement et leur rendre un grand hommage pour leurs encouragements, leurs conseils et l'aide qu'ils m'ont apporté tout au long de la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier le *Docteur Hocine MERADJI* qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'adresse mes sincères remerciements à monsieur *Hafid BELKHIR*, Professeur à l'université de Annaba, monsieur *Rabah Khenata MC* à l'université de Mascara, ainsi que monsieur *Hadj Beltache MC* à l'université de Mascara pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie très sincèrement mes collègues *S. DRABLIA*, *C. DJEBBARI* et *H. ZAITTER*.

Je remercie très sincèrement mon mari et ma famille pour leurs conseils et leur aide tout au long de la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I- Les composés trialuminures	
I-1. Les composés intermétalliques.....	3
I-2. Les composés trialuminures.....	3
I-2. 1. Intérêt et application des composés trialuminures	4
I-2. 2. La ductilité des trialuminures	4
I-3. Diagrammes de phase.....	5
I-3. 1. Système Al-Ti	5
I-3. 2. Système Al-V.....	6
I-4. La structure cristalline des composés trialuminures.....	7
I-4. 1. La structure DO_{22}	8
I-4. 2. La structure $L1_2$	9
I-5. Propriétés électroniques	9
I-5.1. Pseudogap	10
I-5.2. Liaisons covalentes.....	10
<i>Références</i>	11
Chapitre II- La théorie de la densité fonctionnelle	
II-1. Introduction.....	13
II-2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	13
II-3. Approximation de Hartree-Fock.....	14
II-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	15
II-4. 1. Les théorèmes Hohenberg et Kohn.....	15
II-4. 2. Equation de Kohn et Sham.....	16
II-4. 3. Approximation de la densité locale (LDA)	17
II-4. 4. Approximation de gradient généralisé	18
II-4. 5. La résolution des l'équations de Khon et Sham.....	19
<i>Références</i>	21

Chapitre III – La méthode linéaire des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW

III-1. Introduction.....	22
III-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	22
III-3. La méthode LAPW.....	24
III-3-1. Le rôle d'énergie de linéarisation E_l	25
III-3-2. Construction des fonctions radiales non relativistes.....	26
III-3-3. Détermination des coefficient A_{lm} et B_{lm}	28
III-3-4. Détermination des potentiels.....	29
III-3-4-1. La résolution de l'équation de Poisson.....	29
III-3-4-2. Le potentiel d'échange et de corrélation.....	30
III-4. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	30
III-5. Le code Wien 2K.....	31
<i>Références</i>	34

Chapitre IV- Résultats et discussions

IV-1. Détails de calcul.....	35
IV-2. Test de convergences.....	35
IV-3. Propriétés structurales.....	38
IV-3. 1. Calcul de l'énergie totale.....	38
IV-3. 2. Enthalpie de formation.....	47
IV-4. Propriétés électroniques.....	48
IV-4.1. Structure de bandes.....	48
IV-4.2. Densité d'états.....	49
IV-4.3. La densité de charge.....	53
IV-5. Propriétés thermodynamiques.....	58
IV-5. 1. Le modèle quasi harmonique.....	58
IV-5. 2. Résultats et discussions.....	59
<i>Références</i>	65
Conclusion générale	66

Liste des figures

Figure I-1: Diagramme de phase du système Al-Ti.	5
Figure I-2: Diagramme de phase du système Al-V	6
Figure I-3: La structure D0 ₂₂	8
Figure I-4: La structure L1 ₂	9
Figure II-1: Le cycle auto-cohérent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.....	19
Figure II-1 : la partition de l'espace selon la méthode APW	21
Figure II-2: Le code Wien 2k.....	32
Figure IV-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux pour Al ₃ V dans les deux approximations LDA (a) et GGA (b).....	35
Figure IV-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux Pour Al ₃ Ti dans les deux approximations LDA (a) et GGA (b).....	36
Figure IV-3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume (a) et du rapport c/a (b) pour le composé Al ₃ V dans la structure D0 ₂₂ en utilisant la LDA.....	38
Figure IV-4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume (a) et du rapport c/a (b) pour le composé Al ₃ V dans la structure D0 ₂₂ en utilisant la GGA.....	39
Figure IV-5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Al ₃ V dans la structure L1 ₂ en utilisant la LDA (a) la GGA(b).....	40
Figure IV-6 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume (a) et du rapport c/a (b) pour le composé Al ₃ Ti dans la structure D0 ₂₂ en utilisant la LDA.....	41
Figure IV-7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume (a) et du rapport c/a (b) pour le composé Al ₃ Ti dans la structure D0 ₂₂ en utilisant la GGA.....	42
Figure IV-8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Al ₃ Ti dans la structure L1 ₂ en utilisant la LDA (a) et la GGA(b).....	43
Figure IV-9: Structure de bande des composés Al ₃ V(a) et Al ₃ Ti (b) dans la structure D0 ₂₂ , en utilisant la GGA.....	47
Figure IV-10: Densité d'états totale et partielle du composé Al ₃ V dans les structures D0 ₂₂ et L1 ₂ en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.....	49
Figure IV-11: Densité d'états totale et partielle du composé Al ₃ Ti dans les structures D0 ₂₂ et L1 ₂ en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.....	50
Figure IV-12: Décomposition des orbitales d dans les structures D0 ₂₂ (a) et L1 ₂ (b).....	51

Figure IV-13: Cellule élémentaire d' Al_3V dans la structure D0_{22} . Trois types de liaisons covalentes sont indiqués	53
Figure IV-14: Densité de charge du composé Al_3V dans le plan $Y=0.5$ (a), $Z=0$ (c), $Z=0.25$ (e). (b), (d) et (f) présentent la différence de la densité de charge dans les mêmes plans, respectivement. Dans la structure D0_{22}	54
Figure IV-15: Densité de charge du composé Al_3Ti dans le plan $Y=0.5$ (a), $Z=0$ (c), $Z=0.25$ (e). (b), (d) et (f) présentent la différence de la densité de charge dans les même plans, respectivement. Dans la structure D0_{22}	55
Figure (IV-16): Densité de charge des composés Al_3V (a) et Al_3Ti (b) dans le plan $Z=0$, dans la structure L1_2	56
Figure IV-17: Effets de la température sur le volume de la cellule unitaire à différentes pressions : 0, 10, 20 et 30 GPa, pour les deux composés.....	60
Figure IV-18: Variation du module de compressibilité avec la pression aux températures : 0, 300, 600, 900, 1100 K pour les deux composés.....	61
Figure IV-19: Variation de la capacité calorimétrique en fonction de la température aux pressions : 0, 10, 20, et 30 GPa.....	62
Figure IV-20: Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température aux pressions : 0, 10, 20, et 30 GPa.....	63

Liste des tableaux

Tableau I-1: les structures cristallines, les densité et les température de fusion des composés trialuminures.....	8
Tableau IV-1 : Les paramètres du réseau a et c en (\AA), le rapport c/a , le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour les composés Al_3V et Al_3Ti comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.....	44
Tableau IV-2: Valeurs des enthalpies de formation pour Al_3V et Al_3Ti	46
Tableau IV-3 : $n(E_F)$: densité d'états totale à E_F ; $n_{\text{TM}}(E_F)$, $n_{\text{Al1}}(E_F)$, $n_{\text{Al2}}(E_F)$, densité d'états des atomes TM, Al_1 et Al_2 à E_F . $n_{\text{int}}(E_F)$: densité d'états dans la région interstitielle à E_F	51
Tableau IV-4: Valeurs de la température de Debye pour les deux composés.....	59

I-1. Les composés intermétalliques

Un alliage forme un intermétallique à certaines compositions et sous certaines conditions de pression. Il s'agit d'une alternance d'atomes qui forment une structure périodique. Les intermétalliques se forment lorsque les atomes de l'alliage ont une forte différence d'électronégativité; la densité électronique devient alors hétérogène, la liaison n'est plus strictement métallique mais devient partiellement covalente ou ionique. Leur stabilité dépend de différents facteurs: facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité).

Les composés intermétalliques sont une classe de matériaux avancés qui peuvent être définis comme une phase ordonnée formée de deux ou plusieurs éléments métalliques. Une phase d'alliage est ordonnée si deux sous réseaux ou plus sont requis pour décrire la structure atomique. Cette structure ordonnée est avantageuse si elle possède un ordre de longue portée (long-range order) avec la difficulté accompagnatrice dans le mouvement des dislocations. Ces facteurs engendrent des propriétés importantes à haute température; telles que la robustesse et la rigidité. Mais cet ordre de longue portée a également, comme conséquences, de faibles propriétés telles que la basse ductilité et la dureté de rupture, dues à la basse mobilité des dislocations à température ambiante.

Les principaux candidats pour l'utilisation à haute température sont les aluminures des métaux de transitions, tels que les aluminures de fer, de nickel et de titane, qui maintiennent de bonnes propriétés mécaniques à de telles températures. Les composés intermétalliques tels que Ni_3Al , NiAl , TiAl , et Ti_3Al pourraient être utilisés comme matériaux de structures mécaniques à haute température. Actuellement, certains éléments de turboréacteurs fabriqués en alliages de Ni_3Al , de TiAl et de Ti_3Al sont sous tests en dimensions réelles, particulièrement, les composants en alliages de Ti_3Al sont déjà utilisés en pratique.

I- 2. Les composés trialuminures

Les composés riches en Aluminium avec les métaux de transition (TM) ont attiré une grande attention dans le domaine spatial, aérien, et dans l'industrie automobile. Ceci est dû au besoin des matériaux de construction à rendement élevé. Les trialuminures (Al_3TM) sont parmi

les candidats les plus prometteurs, notamment, les composés avec les trois premiers éléments de transition (Sc, Ti, V) sont d'intérêt pour les applications des structures à faible poids.

I-2.1. Intérêt et applications des composés trialuminures

Les composés trialuminures se distinguent des autres matériaux par leurs propriétés remarquables tels que: la basse densité, la bonne conductivité thermique, le point de fusion élevé, la résistance suffisante au fluage, la grande robustesse spécifique [1-3], la résistance à l'oxydation, la basse diffusion et la solubilité dans l'aluminium,..etc. Les trialuminures sont compétitifs aux superalliages actuellement utilisés à base de Ni [4]. Cependant, les trialuminures sont extrêmement fragiles à basse température. Cet inconvénient limite leurs applications pratiques. Actuellement des efforts expérimentaux considérables sont déployés visant à rendre ces composés ductiles à la température ambiante.

I-2.2. Ductilité des trialuminures

Les trialuminures manquent de ductilité à basse température ce qui limite leurs applications en industrie. De grands projets de recherche ont été consacrés à l'étude de ces matériaux pour la compréhension de leurs propriétés structurales, électroniques et élastiques [1, 5]. La structure $D0_{22}$ est caractérisée par un nombre réduit de symétries (16 opérations), ce qui est souvent considéré comme la raison principale de la faible ductilité des composés Al_3 (Ti, V). Leur faible ductilité est probablement associée au nombre insuffisant de systèmes de glissement en agrégats polycristallins [6]. En revanche, la structure $L1_2$ possède une symétrie plus élevée et par conséquent un plus grand nombre de systèmes de glissement; ce qui est à l'origine d'une meilleure ductilité. Par conséquent des tentatives ont été effectuées pour transformer la structure $D0_{22}$ en $L1_2$ par l'addition des éléments ternaires [7-10]. Cependant, des résultats préliminaires pour le composé Al_3Sc ($L1_2$) ne sont pas encourageants. Le composé Al_3Sc ($L1_2$) se fracture d'une façon extrêmement fragile par le fendage trans-granulaire selon le plan $\{110\}$ [11]. Le composé Al_3Ti dans la phase ($L1_2$) ne présente pas également une ductilité élevée [12], ainsi que la phase Al_3V ($L1_2$) [13] n'est pas encore produite jusqu'à présent. L'expérience a prouvé que la simple conversion de $D0_{22}$ en $L1_2$ ne mènera pas à une bonne ductilité des trialuminides, une meilleure compréhension des mécanismes intrinsèques entraînant leur fragilité est nécessaire.

I-3. Diagrammes de phase

I-3.1. Système Al-Ti

Les composés intermétalliques dans le système Al-Ti sont particulièrement prometteurs pour les applications aérospatiales car ils possèdent d'excellentes propriétés à hautes températures. Plusieurs recherches ont été orientées vers des essais qui ont pour but d'améliorer la ductilité des composés AlTi, et Al_3Ti sans altérer les autres excellentes propriétés mécaniques. Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire Al-Ti [13] est présenté sur la figure (I-1). Nous observons que pour des compositions inférieures approximativement à 10 % d'Al, la phase α -Ti (hc) est à l'équilibre. A haute température, cette dernière se transforme en phase β -Ti (cc). Pour des compositions entre 25 et 35 % d'Al, la phase α_2 (AlTi₃) qui se forme dans la structure D0₁₉, s'avère stable. Pour de plus grandes concentrations d'Al, les phases d'équilibre se produisent en structures de base cubique à face centrée (cfc). En particulier, les composés γ (AlTi) se forment dans la structure L1₀ et sont stables sur une gamme prolongée de compositions. A 75 % d'Al, la structure D0₂₂ n'est stable que dans une gamme très petite de compositions. D'autre part, le diagramme de phase dans la gamme de compositions d'Al comprise entre 55 et 75 % a été longuement l'objet de plusieurs études et discussions [14-16], à cause des transformations très compliquées de la phase L1₀ aux structures fortement ordonnées, telles que TiAl₂ (C12: Ga₂Zr-type), Ti₃Al₅ (oP4: Ti₃Al₅-type), ...etc.

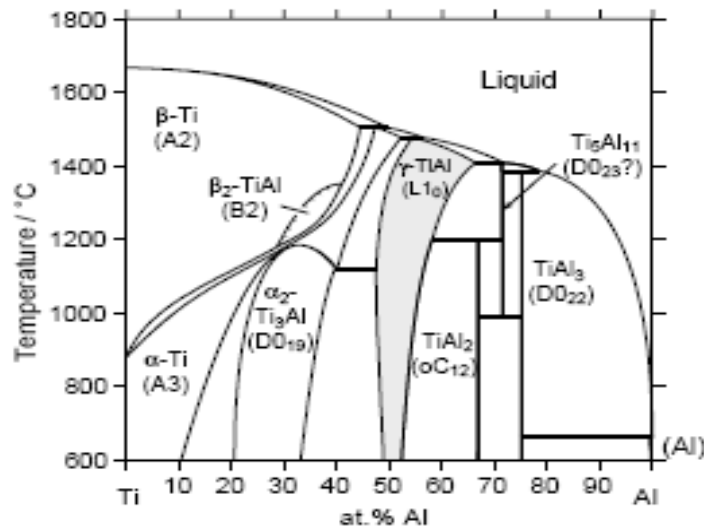


Figure I-1: Diagramme de phase du système Al-Ti.

I-3.2. Système Al-V

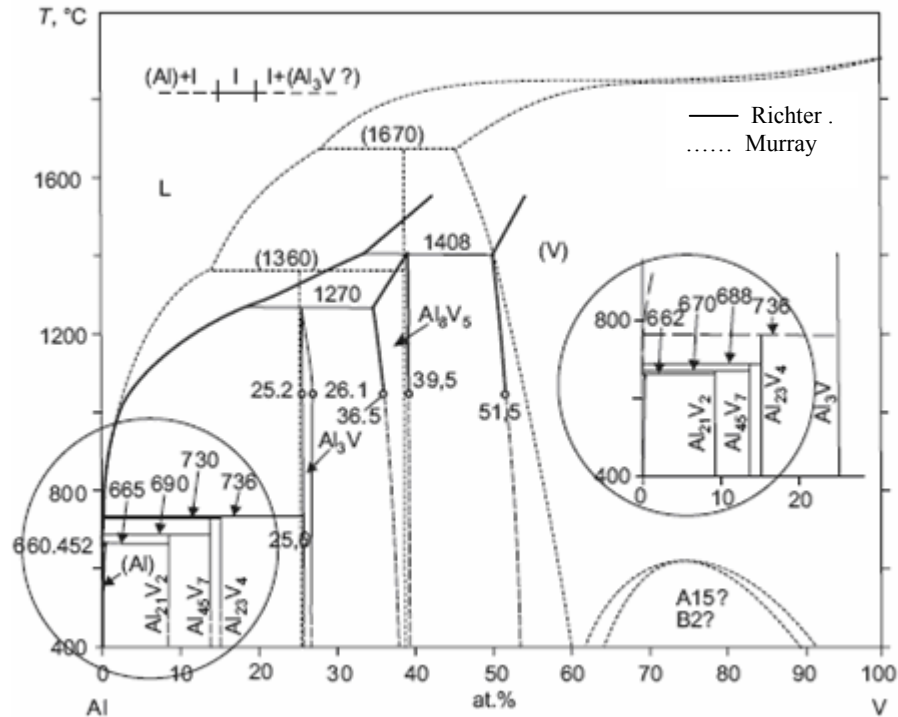


Figure I-2 : Diagramme de phase du système Al-V

Les phases intermétalliques du système Al-V sont structurellement bien caractérisées, et la solubilité de V dans l'aluminium liquide dilué est connue, mais le diagramme de phase dans l'ensemble contient toujours beaucoup d'incertitudes. Murray [17] a adopté le diagramme de phase du système Al-V montré sur figure I-2. Richter [18] a réexaminé le diagramme de phase d'Al-V dans la gamme de compositions comprise entre 0 et 50 % de V (figure I-2). La différence entre les résultats de Murray et Richter est significative en particulier en ce qui concerne les températures de fusion d' Al_3V et d' Al_8V_5 . Les phases d'équilibre du système Al-V sont :

- Les solutions solides de l'Al (CFC) et du V (CC), la première étant avec une gamme très étroite d'homogénéité (0 à 0,3 % V) et la seconde avec une large gamme (-50 à 100 % V).
- Les composés riches d'Al qui sont: Al_{21}V_2 avec la structure cubique complexe (aussi indiquée Al_{11}V ou Al_{10}V), Al_{45}V_7 avec la structure monoclinique (aussi indiquée Al_7V), Al_{23}V_4 hexagonale (aussi indiquée Al_5V), et Al_3V avec la structure D0_{22} .

Le composé Al_8V_5 , avec la structure cubique γ , est supposé avoir une certaine gamme d'homogénéité à température élevée. (Cette gamme, n'étant pas quantitativement connue, elle n'est pas indiquée sur figure I-2.)

Dans la partie riche en Vanadium, les hautes températures de fusion rendent les températures du liquide et du solide difficiles à mesurer et également l'équilibre dans les états solides difficile à réaliser. La possibilité que " AlV_3 " pourrait avoir de bonnes propriétés supraconductrices a conduit à de nombreuses investigations autour de 75 % de V, et des résultats contradictoires ont été obtenus. Quant à la partie riche en Aluminium, les réactions de fusion sont de types péritectiques et par conséquent lentes; il est possible que des réactions métastables ont été interprétées comme étant stables, et/ou que la décomposition d'un ou de plusieurs intermétalliques dans l'état solide a été ignorée, et que ceci est la raison de la contradiction dans les diagrammes de phase.

Kostov et al [19] ont réalisé une étude des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires Ti-V et Al-V en utilisant le programme de FactSage. Dans cette étude sont inclus les diagrammes de phase, la détermination thermodynamique des activités, les coefficients d'activités, les valeurs partielles et intégrales des énergies de Gibbs de la mixture et des énergies excessives pour différentes températures. D'autre part, la même étude est réalisée pour les systèmes : Ti-Al, Ti-V, Al-V et le système ternaire Ti-Al-V [20]

I-4. Structure cristalline des composés trialuminures

Les composés des tri aluminures avec les métaux de transition (Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) adoptent habituellement les structures ordonnées basées sur la structure cubique à faces centrées (cfc): cubique ($L1_2$), ou tétragonale ($D0_{22}$, $D0_{23}$). Les composés Al_3Y et Al_3La cristallisent dans la structure hexagonale ordonnée $D0_{19}$ qui peut être dérivée de la structure hexagonale compacte (hc). Dans le tableau 1 on présente quelques propriétés physiques de ces composés.

I-4.1. Structure $D0_{22}$

Les composés Al_3V et Al_3Ti se cristallisent dans la structure tétragonale $D0_{22}$ (type- Al_3Ti). Le groupe d'espace est $I4/mmm$ (N° 139). La cellule élémentaire se compose de deux édifices (unités) cubiques à faces centrées rangés selon la direction (OZ) (Figure I-3). Dans le plan $Z=0$

	structure	Groupe spatial	densité	Température de fusion
Al ₃ Sc	L1 ₂	P4/mmm	(3.03 Mg m ⁻³)[21]	1320 °c1593 K) [21]
Al ₃ Y	D0 ₁₉	P6 ₃ /mmc		
Al ₃ La	D0 ₁₉	P6 ₃ /mmc		
Al ₃ Ti	D0 ₂₂	I4/mmm	3.361(g. cm ⁻³) [22]	1620 K[22]
Al ₃ Zr	D0 ₂₃	I4/mmm	3.910 (g. cm ⁻³) [23]	1580°C[23]
Al ₃ Hf	D0 ₂₃	I4/mmm	6.31 (g. cm ⁻³)	1590°C[23]
Al ₃ V	D0 ₂₂	I4/mmm	3.683 (g. cm ⁻³) [23]	1360°C[23]
Al ₃ Nb	D0 ₂₂	I4/mmm	4.54 (g. cm ⁻³) [22]	1680°C[22]
Al ₃ Ta	D0 ₂₂	I4/mmm	6.887(g. cm ⁻³) [23]	1551°C[23]

Tableau I-1: les structures cristallines, les densités et les températures de fusion des composés trialuminures

les atomes des métaux de transition occupent les sommets de la maille et ceux d'Aluminium occupent les centres des faces. Dans le plan $Z=0.5$ l'arrangement des atomes est inversé. Les plans $Z=0.25$ et $Z=0.75$ sont occupés par les atomes d'Aluminium.

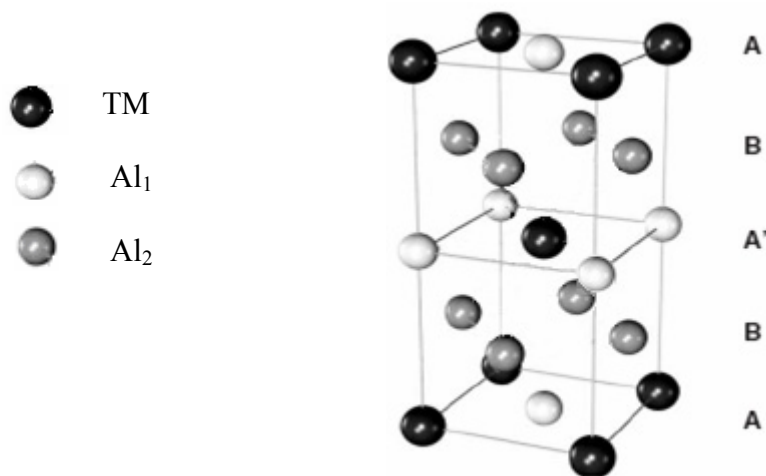


Figure I-3: La structure D0₂₂.

Dans la cellule élémentaire, il y a un site cristallographique (Wyckoff) pour les atomes des métaux de transition ($2a$) et deux sites pour l'Aluminium Al₁ ($2b$) et Al₂ ($4d$).

La structure peut être regardée en tant qu'empilement de deux types de plans. Le plan A se compose des atomes d' Al_1 et des atomes de TM occupant les sommets de la maille. Le plan B se compose des atomes d' Al_2 seulement. L'empilement des plans est: $ABA'B$, où A' est le plan A décalé horizontalement de la moitié de la diagonale [24].

I-4.2. Structure $L1_2$

Dans la structure $L1_2$ (type- Cu_3Au) le groupe d'espace est $Pm\bar{3}m$ (N° 221). Tous les atomes occupent les sites de la structure cubique à faces centrées, Figure (I-4). Les atomes des métaux de transition occupent les sommets du cube et les atomes d'Aluminium occupent les faces du cube. Dans cette orientation habituelle, on remarque un empilement -ABAB- des plans A et B; le plan A contient les atomes Al et ceux des métaux de transition (TM) par contre le plan B contient les atomes d'Al seulement [24].

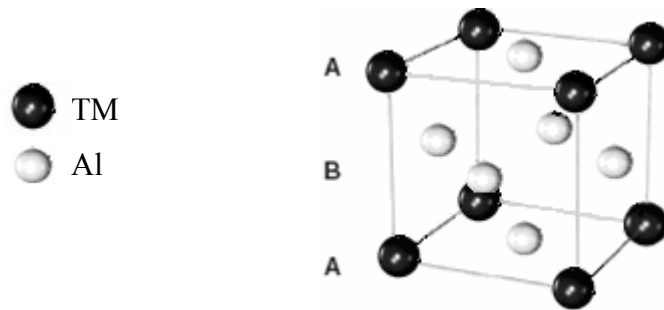


Figure I-4: La structure $L1_2$.

I-5. Etude des composés trialuminures

Les propriétés structurales et électroniques des composés trialuminures ont été déterminées par plusieurs méthodes théoriques. La méthode linéaire des orbitales Muffin-Tin (LMTO) dans l'approximation (ASA) (Atomic Sphere Approximation) a été utilisée par Hong et *al.*[25] pour étudier le composé Al_3Ti , et par Xu et *al* [26] pour étudier les composés Al_3Sc et Al_3Zr . Clouet et *al* [27] ont étudié la solubilité de Zr dans Al par la méthode FP-LMTO. Cette dernière a été utilisée par Asta et *al* [28] pour traiter le système Ti-Al. Utilisant la méthode du pseudopotentiel, Colinet et *al* ont étudié les composés Al_3Ti [29], Al_3Hf [30] et Al_3Zr [31]

En 2002 Krajčević et Hafner ont effectué une étude détaillée de la structure électronique du composé Al_3V [24]. Ils ont montré l'existence d'une hybridation forte entre les orbitales Al(s, p)

et V (d) responsables de la formation d'un pseudogap profond près du niveau de Fermi, cette hybridation est également à l'origine de la formation des liaisons covalentes. Jahnátek et al [32] ont analysé les liaisons inter-atomiques pour les composés Al_3V et Al_3Ti dans les deux structures $D0_{22}$ et $L1_2$. Récemment Jahnátek et al [33] ont étudié l'anisotropie de tension dans la limite d'élasticité des composés Al_3 (Sc, Ti, V, Cr) dans les structures $D0_{22}$ et $L1_2$. Ils ont étudié la réponse des trialuminides Al_3 (Sc, Ti, V) à la déformation de tension uniaxiale selon la direction $[110]$ [34]

I-6. Pseudogap

Plusieurs études théoriques relatives à la structure électronique d'Al-TM (riche en Al) sont disponibles dans la littérature. Ces matériaux se trouvent dans des structures cristallines ou quasi-cristallines. Certaines de ces phases sont plutôt des phases "simples" qui contiennent un petit nombre d'atomes dans la cellule unitaire, tandis que d'autres sont des phases "complexes" qui contiennent grand nombre d'atomes dans la cellule unitaire.

Dans beaucoup d'aluminures des métaux de transition le niveau de Fermi est localisé près d'une grande vallée de la densité d'états (DOS) qui sépare les états liants et les états antiliants. Cette vallée est appelée "pseudogap". Généralement, ce pseudogap est attribué à une forte hybridation entre les états Al (s, p) et les orbitales TM (d) [24, 32, 35].

Références

- [1] Y.V. Milman, D.B. Miracle, S.I. Chugunova, *Intermetallics* 9 839 (2001).
- [2] H.A. Calderon, V. Garibay-Febles, M. Umemoto, et al. *Mat. Sci. Eng. A* 329–331 196(2002).
- [3] K. Venkateswarlu, L.C. Pathak, A.K. Ray, *Mat. Sci. Eng. A* 383, 374 (2004).
- [4] K.S. Kumar, in *Structural Intermetallics, Microstructure and Mechanical Properties of Ternary L12 Aluminum-rich Intermetallics*, edited by R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, et al. (TMS Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1993), pp. 87–96.
- [5] P. Villars, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (American Society for Metals, Materials Park, OH, 1997).
- [6] R.B. Schwarz, P.B. Desch, S. Srinivasan, *Nanostruc. Mater.* 1, 37 (1992).
- [7] A. Raman and K. Schubert, *Z. Metallkd.* 56 99 (1965).
- [8] E.P. George, D.P. Pope, C.L. Fu, et al., *ISIJ Int.* 31 1063 (1991).
- [9] T. Takahashi, K. Tominaga, Y. Tsuchida, et al., *Mat. Sci. Eng. A* 329–331 474 (2002).
- [10] M.V. Karpets, Y.V. Milman, O.M. Barabash, et al., *Intermetallics* 11 241 (2003).
- [11] E.P. George, J.A. Horton, W.D. Porter, et al., *J. Mater. Res.* 5 1639 (1990).
- [12] M. Yamaguchi and H. Inui, in *Intermetallic Compounds, Al₃Ti and its L12 variations*, edited by J. Westbrook and R. Fleischer (John Wiley & Sons, New York, 1994), pp.147–172.
- [13] H. Okamoto, *Desk handbook phase diagrams for binary alloys*. Materials Park: ASM International; 2000 p. 46.
- [14] A. Loiseau, G. Van Tendeloo, R. Portier, and F. Ducastelle, *J.Phys. (Paris)* **46**, 595 (1985).
- [15] Murray JL. *Phase diagrams of binary titanium alloys*. Materials Park: ASM International; 1987.
- [16] Schuster JC, Ipser H. *Z Metallkde* 1990;81:389.
- [17] J.L. Murray: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1989, vol. 10 (4), pp. 351-57
- [18] K.W. Richter and H. Ipser: *Z. Metallkd.*, 2000, vol. 91 (5), pp. 383-88.
- [19] A. Kostov, D. Zivkovic and B. Friedrich *J. Mining and Metallurgy*, 42 B (2006) 57 - 65
- [20] A. Kostov, D. Zivkovic *J. Alloys and Compounds* 460 (2008) 164–171
- [21] H. Okamoto, *J Phme Equilibrin.* 12 (1991) 612
- [22] George E. Totten , *Handbook of Aluminum Volume 2 Alloy Production and Materials Manufacturing* (Marcel Dekker, Inc. New York Basel 2003.)
- [23] R. Ciach *Advanced light alloys and composites* page 184

- [24] M. Krajčí and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 1865 (2002).
- [25] T. Hong, T. J. Watson-Yang, A. J. Freeman, T. Oguchi and J. -H. Xu, *Phys. Rev. B* 41, N° 18, 12462 (1990).
- [26] J. -H. Xu and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 41, N° 18, 12553 (1990).
- [27] E. Clouet, J. M. Sanchez and C. Sigli, *Phys. Rev. B* 65, 094105 (2002).
- [28] M. Asta, D. de Fontaine, M. Schilfgaard, M. Sluiter, and M. Methfessel, *Phys. Rev. B* 46, 5055(1992).
- [29] C. Colinet, and A. Pasturel, *intermetallics*, 10, 751(2002).
- [30] C. Colinet, and A. Pasturel, *Phys. Rev. B* 64,205102 (2001).
- [31] C. Colinet, and A. Pasturel, *J. Alloys and compounds*, 319, 154 (2000).
- [32] M. Jahnátek, M. Krajčí, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 71, 024101 (2005).
- [33] M. Jahnátek, M. Krajčí, and J. Hafner, *phil. mag*, 87 N° 11,1769 (2007)
- [34] M. Jahnátek, M. Krajčí, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 76, 014110 (2007).
- [35] G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen-Manh, D. Mayou, *Prog. Mater. Sci.* 50, 679 (2005).

II-1. Introduction

Le solide est un arrangement des ions et électrons. Les propriétés des solides soit structurales, électroniques, optiques...etc, sont liés aux interactions de ces constituons. L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs ions et électrons est l'équation de Schrödinger :

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

Où H est l'hamiltonien qui inclut tous les termes de l'énergie cinétique et potentiel. Ψ est la fonction d'ondes du système et E est l'énergie totale.

$$H = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II-2})$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

Pour un système à N électrons, l'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement.

II-2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [1] considère la position des noyaux atomiques comme fixes ; leur énergie cinétique peut donc être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considérés comme une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Cette approximation se justifie par le rapport de masse entre les noyaux et les électrons. Selon cette approximation, l'hamiltonien du système se réduit à :

$$H = T_n + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II-3})$$

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

II-3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree [2] est basé sur l'hypothèse de l'électron libre ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin, (le principe d'exclusion de Pauli est négligé).

la fonction d'onde du système est le produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles:

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II-4})$$

Dans l'approximation de Hartree-Fock [3] les l'état du spin sont prise en compte dans la résolution de l'équation de Schrödinger. La fonction d'onde est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-5})$$

$\varphi_i(x_i) = \varphi_i(r)\alpha_i(\sigma_i)$: (la spinorbitale) est une fonction monoélectronique des variables d'espace $\varphi_i(r)$ et de spin $\alpha_i(\sigma_i)$.

Les spinorbitales $\varphi_i(x_i)$ sont les solutions d'un système d'équations différentielles couplées appelées équations de Hartree-Fock :

$$F|\varphi_i\rangle = \sum_{k=1}^N \lambda_{ik} |\varphi_k\rangle \quad (\text{II-6})$$

où F est un opérateur monoélectronique qui a pour expression :

$$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - r_A|} + \sum_{j=1}^N J_j - K_j \quad (\text{II-7})$$

L'opérateur J_j opérateur coulombien représente le potentiel moyen créé par les autres électrons et K_j est l'opérateur d'échange; la correction à ce potentiel est due à l'antisymétrie.

Ces opérateurs sont définis à partir de leur action sur une spinorbitale quelconque:

$$J_j(1)\varphi(1) = \left(\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) \right) \varphi(1) \quad (\text{II-8})$$

$$K_j(1)\varphi(1) = \left(\int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi(2) \right) \varphi_j(1) \quad (\text{II-9})$$

La méthode de Hartree-Fock est une approximation de champ moyen à particules indépendantes. La méthode de résolution la plus utilisée est la méthode du champ auto cohérent. La complexité ajoutée par la prise en compte de l'échange est considérable. Elle rend les calculs de type Hartree-Fock difficiles à mener pour des systèmes dépassant les petits ensembles de molécules.

II-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité

II-4. 1. Les théorèmes Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Hohenberg et Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi[4, 5] par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [6]

Théorème 1 : l'énergie totale d'un système électronique à l'état fondamental est une fonctionnelle universelle de la densité électronique ρ .

$$E = E(\rho) \quad (\text{II-10})$$

Ce théorème est la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui explique l'appellation donnée à cette théorie. Hohenberg et Kohn expriment cette fonctionnelle comme suit :

$$E(\rho) = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F_{HK}(\rho) \quad (\text{II-11})$$

Où F_{HK} représente la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn et V_{ext} le potentiel externe agissant sur ces particules.

Théorème 2 : l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la valeur exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-12})$$

Malheureusement, le théorème de *Hohenberg et Kohn* ne fournit pas une expression bien définie de cette fonctionnelle $E(\rho)$.

II-4. 2. Equation de Kohn et Sham

Le théorème de Kohn et Sham [7] permet de ramener le traitement d'un système de N électrons en interaction à un système fictif d'électrons sans interaction mutuelle ($V_{ee} = 0$) mais soumis à un potentiel effectif V_{eff} (potentiel de Kohn et Sham) ; ce système à la même densité et énergie totale que le système réel.

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_{XC}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{ee} - E_H \quad (\text{II-13})$$

Avec

$T(\rho)$: L'énergie cinétique du système en interaction.

$T_s(\rho)$: L'énergie cinétique du système sans interaction.

E_{ee} : L'énergie d'interaction électron-électron pour le système réel.

E_H : L'énergie de Hartree (coulombienne) pour le système fictif.

Avec cette définition de l'énergie d'échange et de corrélation, l'énergie totale du système s'écrit :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC} + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II-14})$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham (un électron) est ainsi de la forme :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{eff}\right]}_{H_{KH}} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II-15})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-16})$$

Avec

$$V_{eff} = V_{KH} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II-17})$$

Le potentiel de Hartree $V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr'$

Le potentiel d'échange et de corrélation

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)}$$

II-4. 3. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approche de Kohn Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans

E_{XC} qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree.

La forme explicite de E_{XC} comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue ; il est nécessaire de faire des approximations concernant ce terme. L'approche, la plus simple, de la densité locale (Local Density Approximation)[8] est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron (la densité homogène)

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif}(\rho = \rho(r)) d^3r \quad (\text{II-18})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{unif}(\rho)$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électron.

La fonction ε_{XC} peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)) \quad (\text{II-19})$$

La contribution d'échange est connue ; elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [9] :

$$\varepsilon_X(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{\pi}{3} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II-20})$$

Des valeurs précises de ε_C sont disponibles par les calculs de Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder [10] et l'énergie de corrélation $\varepsilon_C(\rho)$ est paramétrisée par Perdew et Zunger [11].

L'estimation la plus utilisée de ε_{XC} a été donnée par Hedin et Lundqvist [12] :

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = \frac{-3}{4\pi\alpha r_s} e^2 \quad (\text{II-21})$$

avec r_s est le paramètre d'un gaz d'électron qui vérifie la condition suivante : $\frac{4\pi}{3}(r_s a_B)^3 = \frac{1}{\rho}$

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-22})$$

où $c=0.045$ et $x = \frac{r_s}{21}$

Remarque : Pour un système polarisé, la densité de charge est décomposée en deux parties, la densités du spin haut ρ_\uparrow et du spin bas ρ_\downarrow ; c'est l'approximation de la densité locale du spin (LSDA)[13, 14] :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif}(\rho_\uparrow(r) + \rho_\downarrow(r)) d^3r \quad (\text{II-23})$$

II-4. 4. Approximation de gradient généralisé

L'approximation LDA donne de bons résultats pour plusieurs systèmes (homogènes), mais ce n'est le cas pour d'autres systèmes où la densité possède une variation spatiale. Dans l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation), l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-24})$$

Les fonctionnelles les plus répandues dans les programmes de DFT sont celles de : J.Perdew et Y.Wang [15], A.P.Becke [16], J.Perdew [17]. Il faut cependant noter que l'approximation GGA ne mène pas obligatoirement à de meilleurs résultats que la LDA, tout dépend des propriétés que l'on calcule et du système que l'on traite.

II-4. 5. La résolution des l'équations de Khon et Sham

L'équation (II-15) est l'équation de Khon et Sham mono électronique. On observe que le potentiel dépend de la densité électronique qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons qui elles même dépend du potentiel calculé à partir de la densité, etc. donc la résolution doit s'effectuer de manière auto-cohérente (Self-Consistent Ffield). La procédure habituelle est d'écrite sur l'organigramme de la figure (II-1). : en partant d'une valeur initiale de la densité de charge ρ_{in} , on calcule le potentiel ensuite on résout l'équation de Khon et Sham. A partir des orbital de Khon et Sham φ_i on détermine une nouvelle densité ρ_{out} (eq (III-6)). Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II-25})$$

i représente la ième itération et α un paramètre de mixage qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

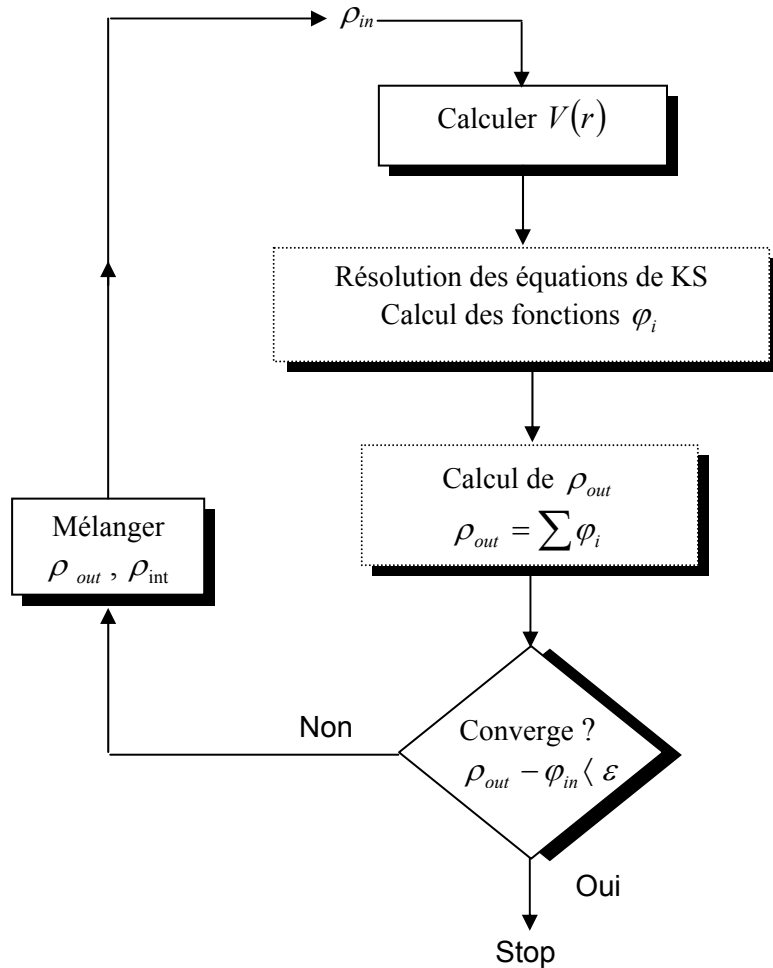


Figure II-1: Le cycle auto-cohérent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

Cependant, pour la résolution des équations de Kohn-Sahm, plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo-potentiel, la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO), la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) et la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

Références

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [2] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z.Phys. **61**, 126 (1930) ; **62**, 795 (1930).
- [4] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [5] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn , Phys.Rev. **B 136**, 864 (1964).
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, Phys.Rev. **140**, A1133 (1965).
- [8] Perdew, J.P. Chevary, J.A. Vosko, S.H., Jackson, K.A., Perderson,M.R., sigh, D.J. and F.Olhais, C.(1992). Phys. Rev. **B46**, 6671
- [9] R. G. Parr and W. Yang. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford Science Publications, 1989.
- [10] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett **45**, 566 (1980)
- [11] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [12] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. **C4**, 2064 (1971)
- [13] G. Ortiz, Phys. Rev. **B45**, 11328 (1992)
- [14] C. Bowen, G. Supiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. **B50**, 14838 (1994) ; S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. , 689 (1995).
- [15] J.P.Perdew and A. Zunger , Phys.Rev. **B 23**, 5048 (1981).
- [16] A.P. Becke, Phys.Rev. **A 38**, 3098 (1988).
- [17] J.P.Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys.Rev.Lett. **77**, 3865 (1996).

III-1. Introduction

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Anderson [1] est l'une des méthodes les plus précises dans l'étude des solides cristallins. Elle est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2-4]. Avant de décrire la méthode LAPW, nous présenterons brièvement les aspects essentiels de la méthode APW.

III-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented Plane Wave) est basée sur les considérations de Slater [2] qui stipulent que:

- i) Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé.
- ii) Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'ondes sont lisses.

Par conséquent, l'espace est divisé en deux régions distinctes où les fonctions d'ondes sont développées (l'approximation Muffin-Tin):

- Des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons R_{MT} (région I), où les fonctions d'onde sont les solutions radiales de l'équation de Schrödinger.
- Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (région II), où les fonctions d'onde sont des ondes planes (Figure 1).

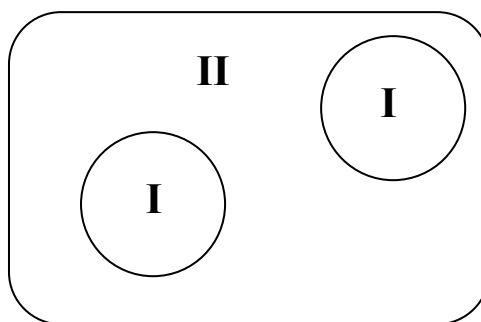


Figure II-1 : La partition de l'espace selon la méthode APW : sphères atomiques (I) et la région interstitielle (II).

Alors la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R \quad (r \in II) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R \quad (r \in I) \end{cases} \quad (III-1)$$

où R_{MT} représente le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement, $Y_{lm}(r)$ sont les harmoniques sphériques.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (III-2)$$

$V(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît aux limites de la sphère [1].

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que:

- i) les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ii) les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre.

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G j_j \left(|K + g| R_{MT} \right) Y_{lm}^*(K + G) \quad (III-3)$$

Donc les A_{lm} sont déterminés par les coefficients C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces paramètres sont les coefficients variationnels dans la méthode APW.

Les fonctions individuelles d'indice G deviennent ainsi des ondes planes, dans la région interstitielle, ajustées aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G. Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R_{MT})$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $U_l(R_{MT})$ s'annule à la limite de la sphère, entraînant une séparation des ondes planes et des fonctions radiales: c'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote.

Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [1]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW

III-3. La méthode LAPW

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de la structure de bandes des solides. La partition de l'espace est similaire à celle de la méthode APW, mais l'amélioration apportée concerne les fonctions de base à l'intérieure des sphères MT: ces fonctions sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$. Les $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-4})$$

Ainsi les fonctions de base sont données par:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-5})$$

où les B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction U_l par rapport à l'énergie E_l , comme les coefficients A_{lm} pour la fonction radiale.. Dans la méthode *LAPW*, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode *APW*), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentés (*LAPW*'s) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentés (*APW*'s) dans la méthode *APW*. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l suivant l'expression:

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad \text{(III-6)}$$

avec $O((\varepsilon - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

On résume les avantages de la méthode *LAPW* par rapport à la méthode *APW*:

- 1- Dans la méthode *LAPW*, l'énergie des bandes aux points k est obtenue par une simple diagonalisation, par contre dans la méthode *APW* l'énergie est calculée pour chaque bande.
- 2- Le problème de l'asymptote dans la méthode *LAPW* est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie qui assure le non découplément des ondes planes avec les fonctions radiales.
- 3- La base de la méthode *LAPW* est plus flexible que celle de la méthode *APW* car il y a beaucoup plus de liberté variationnelle.

III-3.1. Le rôle d'énergie de linéarisation E_l

Les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de coeur strictement limité à la sphère MT . Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-coeur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode *APW*, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode *FP-LAPW* exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III-3.2. Construction des fonctions radiales non relativistes

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer :

i) Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.

ii) Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du moment angulaire de coupure (cutoff) l_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_α . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{\max}$ compris entre 7 et 9.

Dans l'application non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III-7})$$

où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. La condition aux limites qu'on doit vérifier est $rU_l(r) = 0$. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III-8})$$

Ces équations différentielles peuvent être résolues dans une maille radiale, en utilisant par exemple la méthode "prédicteur – correcteur" [6]. Ce qui implique la normalisation des fonctions radiales et l'orthogonalité des fonctions U_l et \dot{U}_l , on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta\dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{III-9})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l ($\|\dot{U}_l\|$) fournit une indication sur l'intervalle sur lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Particulièrement les erreurs de la

linéarisation sont acceptables dans la plupart des cas où $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$, où E_l est le paramètre d'énergie, et ε est l'énergie de bande. Différentes options sont disponibles, et qui sont :

- diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec le E_l approprié aux états.
- relaxer la linéarisation en utilisant une extension d'orbitales locales.
- réduire la taille des sphères, en réduisant $\|\dot{U}_l\|$.

Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière qui est généralement applicable provoque une augmentation de la taille des bases, qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles implémentations itératives de la méthode LAPW cherchent à augmenter la taille des bases, et donc dans cette méthode, la troisième option peut être une bonne alternative.

La correction relativiste est importante seulement quand l'énergie cinétique devient importante, autrement dit, cet effet est important dans les éléments lourds qui possèdent un nombre atomique élevé. Les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur des sphères et sont négligés dans la région interstitielle, donc les modifications toucheront uniquement les fonctions radiales dans les sphères et les composantes de l'hamiltonien opérant sur elles.

III-3.3. Détermination des coefficient A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères MT. Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle et une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères MT.

$$\varphi(k_n) = \Omega^{1/2} \exp i k_n \cdot r \quad (\text{III-10})$$

$$\varphi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{III-11})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et K_n ($k_n = k + k_n$) un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l est constante, la méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\varphi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{III-12})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire et la condition de normalisation suivante on obtient:

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III-13})$$

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{III-14})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j_l'(n) - U_l' j_l(n)] \quad (\text{III-15})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{III-16})$$

$$b_l(k_n) = [U_l' j_l(n) - U_l j_l'(n)] \quad (\text{III-17})$$

III-3.4. Détermination des potentiels

III-3.4.1. Résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire. $V_C(r)$, il est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge:

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{III-18})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans le réseau réciproque avec la solution triviale:

$$V_C(G) = \frac{4\pi \rho(G)}{G^2} \quad (\text{III-19})$$

La méthode de résolution dite de la "pseudo charge" (figure III-4) due à Hamann [7] et Weinert [8] est basée sur deux observations:

- 1- La densité de charge dans la région interstitielle est faible et elle varie rapidement à l'intérieur des sphères.
- 2- Le potentiel de coulomb dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.
- 3- Une combinaison linéaire d'ondes planes décrit complètement la densité de charge interstitielle.

Le potentiel de Coulomb V_{pw} peut être calculé directement en utilisant l'équation (III-19). Le problème qui se pose, est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec la vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct sur les surfaces des sphères, et les conditions aux limites connues, il est convenable d'intégrer dans l'espace réel.

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_v V_v^{pw}(\hat{r}) \quad (\text{III-20})$$

Donc:

$$V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{III-21})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{1-l} \rho_v(r') \right\} - \frac{4\pi r^l}{(2l+1) R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \quad (\text{III-22})$$

Où R est le rayon de la sphère, $\rho_v(r)$ est la partie radiale de la densité de charge. Pour $l = 0$, la charge du noyau est incluse dans ρ_0 . Ceci revient à ajouter la contribution nucléaire au potentiel de Coulomb.

III-3.4.2. Potentiel d'échange et de corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange et de corrélation est linéaire contrairement au potentiel coulombien. Il doit donc être calculé dans l'espace réel où il est heureusement diagonal. La représentation de la charge interstitielle dans l'espace réel est obtenue directement à partir de la transformation de Fourier [9, 10].

Mattheiss [11] a utilisé la formule de Wigner [12] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{III-23})$$

A l'intérieur des sphères, la même procédure est appliquée avec des valeurs différentes de ρ et un potentiel à symétrie sphérique.

III-4. Concept de la méthode FP-LAPW:

Dans la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [7] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom *Full-Potential*. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-24})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-25})$$

III-5. Code Wien 2k.

Le code Wien 2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs [13]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique [14, 15], les systèmes supraconducteurs à haute température [16], les minéraux [17], les surfaces des métaux de transition [18], les oxydes non ferromagnétiques [19] et les molécules [20].

Le code Wien 2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure III-2

Le calcul se fait en trois étapes :

1.Initialisation : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ. qui se trouvent dans le fichier 'case.struct'. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin-tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générés par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

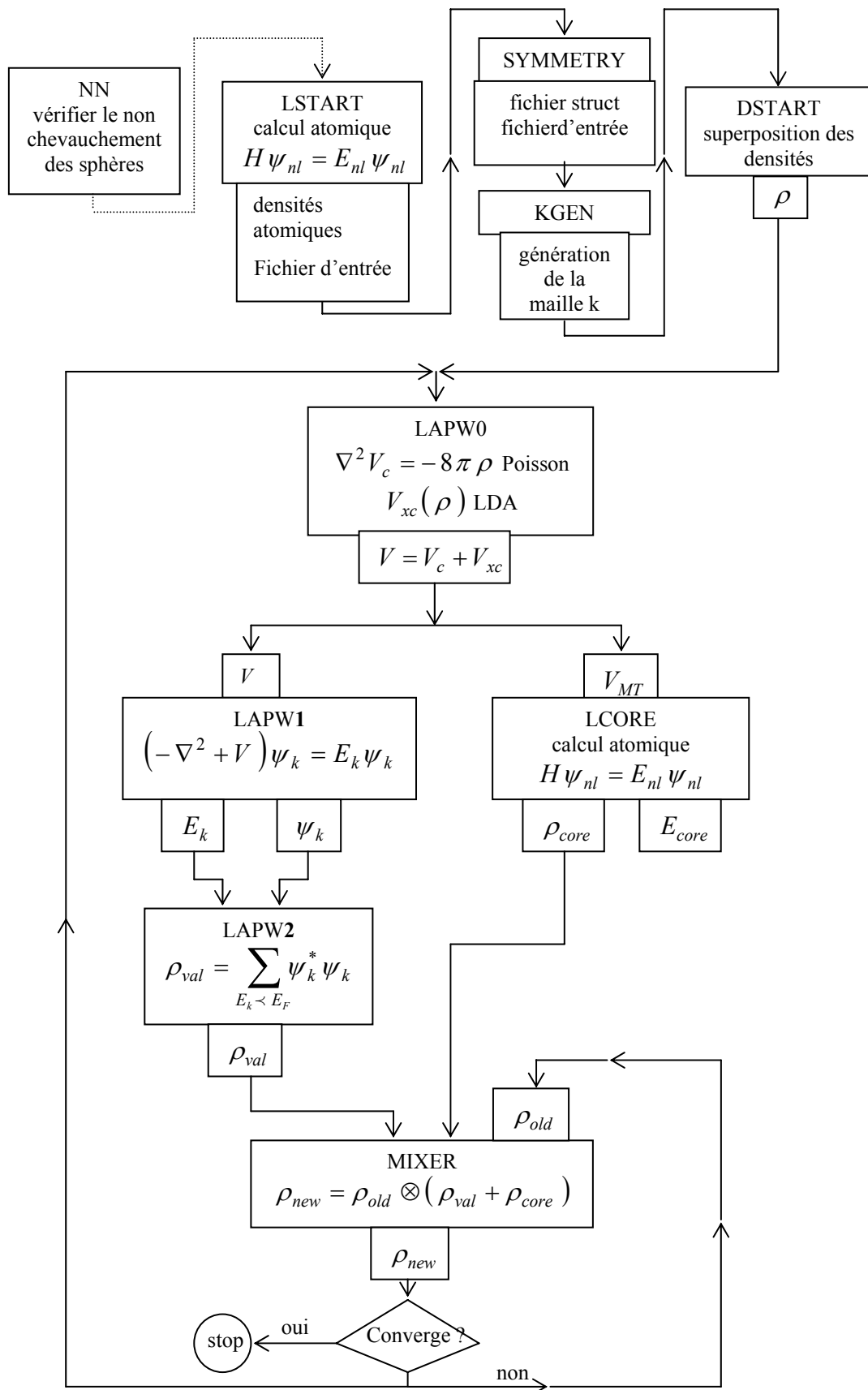


Figure III-2 : Le code Wien 2k

Références

- [1] O.K. Andersen, Phys.Rev. B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys.Rev. 51, 846 (1937).
- [3] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [4] T.L. Louks, *The augmented plane wave method* (Benjamin, New work) (1967).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Ahrman, J.Phys. F 5, 2041 (1975).
- [6] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge) (1986).
- [7] D.R. Hamann, Phys.Rev.Lett. 42, 662 (1979).
- [8] M. Weinert, J. Math.Phys. 22, 2433 (1981).
- [9] R.C. Singleton, IEEE Trans. Audio Electroacoust. AU-17, 93 (1969).
- [10] A.D. McLaren, Math. Comp. 17, 361 (1963).
- [11] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [12] E. Wigner, Phys. Rev. 46,1002 (1934).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology, 1997. [Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. I. Sorantin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun, 59, 399 (1990)].
- [14] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [15] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys.Rev.Lett. 75, 3545 (1995).
- [16] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys.Rev. B 42, 2051 (1990).
- [17] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, A. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [18] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Phys.Rev.Lett. 74, 1387 (1995).
- [19] X.G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Peterson, F. Wagner, R. Schlgl and M. Scheffler, Phys.Rev.Lett. 81, 1038 (1998).
- [20] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, Comput. Phys. Commun. 94, 31 (1996).

IV-1. Détail des calculs

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Wien2K [1] qui est l'implémentation de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) décrite dans le chapitre précédent. La maille est divisée en deux régions : les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) centrées sur les noyaux et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin les fonctions d'onde sont développées en harmoniques sphériques avec un cutoff $l_{\max}=10$ alors que dans la région interstitielle ces fonctions sont décrites par des ondes planes avec le paramètre $R_{\text{MT}}k_{\max}=8$ où R_{MT} est le rayon moyen des sphères MT et k_{\max} représente la valeur maximale du vecteur d'onde $K=K+G$. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de coeur et de valence) sont considérés dans le calcul. Il s'agit donc d'une méthode dite « tout électron » et à « potentiel complet ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité dans l'approximation de la densité locale (LDA) [2] et celle du gradient généralisé (GGA) [3].

Les composés Al_3V et Al_3Ti cristallisent dans les structures tétragonale $D0_{22}$ et cubique $L1_2$ (chapitre I). Pour la structure $D0_{22}$, nous avons adopté les valeurs des rayons de 2.0 a.u pour l'aluminium et de 2.3 a.u pour le vanadium et pour le titane. Pour la structure $L1_2$ les valeurs sont 2.2 a.u et 2.6 a.u pour l'aluminium et les atomes du métaux de transition respectivement. Pour le calcul de l'énergie totale, le nombre de points spéciaux utilisés dans la zone irréductible de Brillouin pour la phase $D0_{22}$ ($L1_2$) sont 30 (35) et 59 (56) pour LDA et GGA respectivement voir figure (1). La procédure d'itération a été répétée jusqu'à ce que l'énergie totale calculée du cristal ait convergé vers une valeur inférieure à 1mRy. Les configurations électroniques sont : $_{13}\text{Al}:[\text{Ne}]3s^2 3p^1$, $_{22}\text{Ti}:[\text{Ar}]3d^2 4s^2$ et $_{23}\text{V}:[\text{Ar}]3d^3 4s^2$.

IV-2. Test de convergences

Du fait que l'énergie totale dépend du nombre des points spéciaux, nous avons calculé l'énergie totale en fonction de ces points, figures (IV-1). Ce calcul a été effectué dans les deux structures ($D0_{22}$ et $L1_2$) pour les approximations LDA et GGA.

Pour la structure $D0_{22}$ ($L1_2$), nous avons choisi 30 (35) et 59 (56) points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin, dans l'approximation LDA (GGA) respectivement.

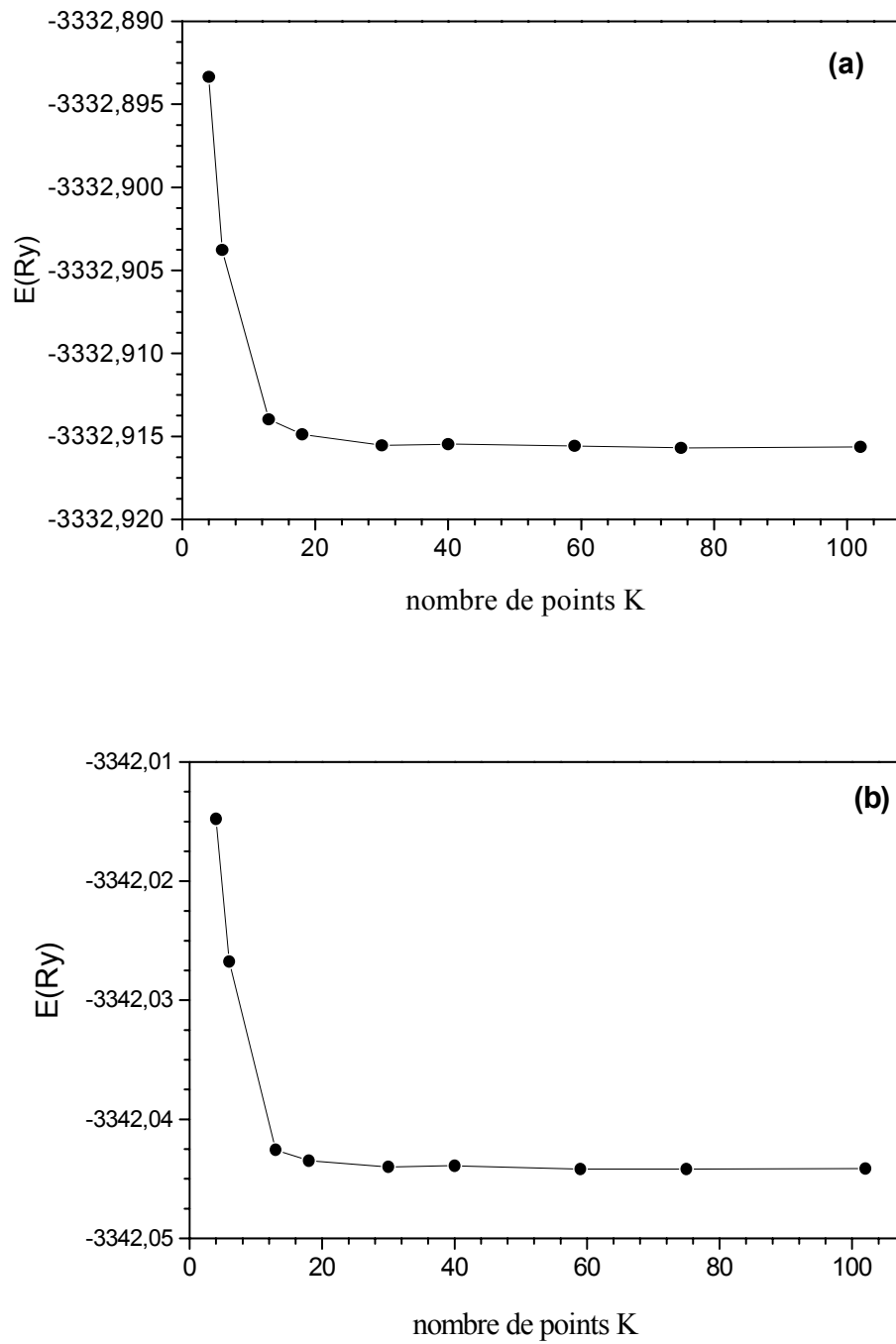


Figure IV-1 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux pour Al_3V dans les deux approximations LDA (a) et GGA (b) dans la structure D0_{22} .

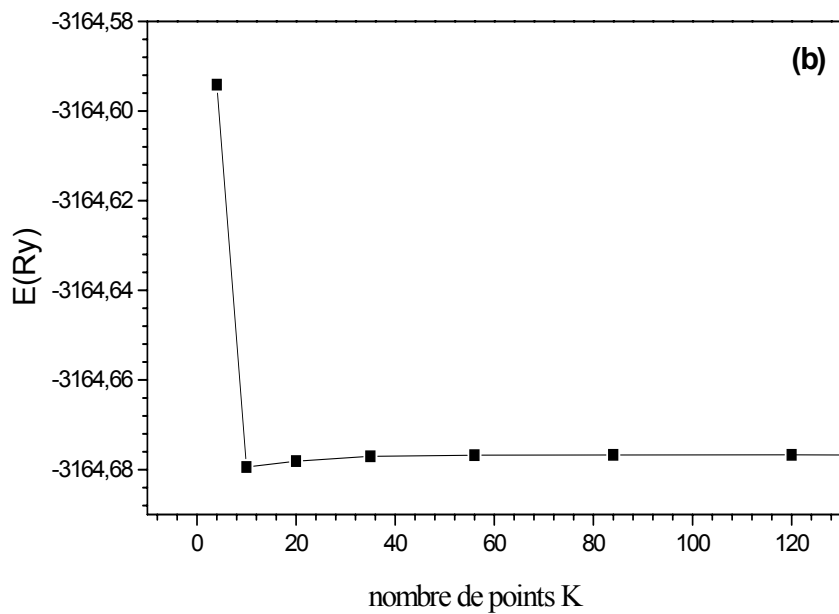
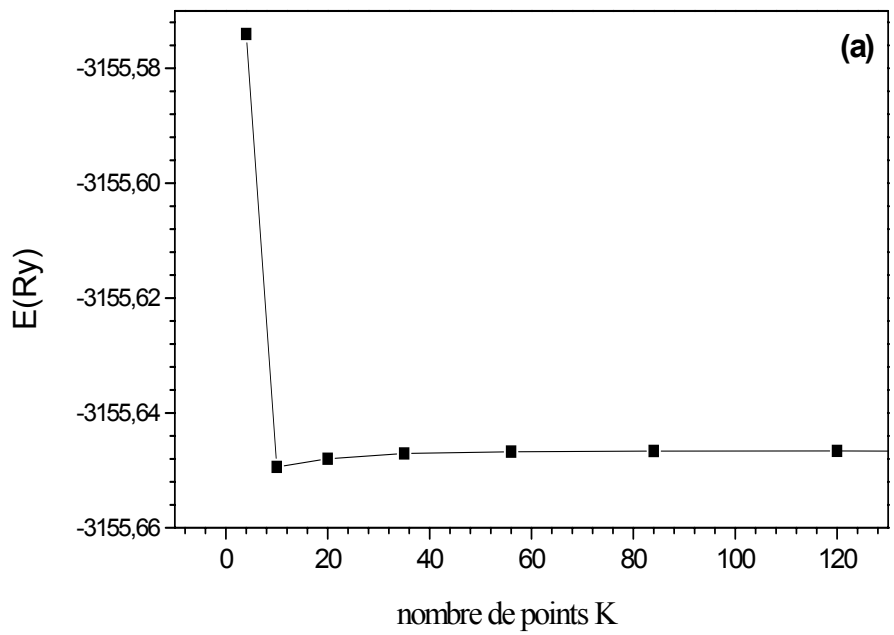


Figure IV-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux pour Al_3Ti dans les deux approximations LDA (a) et GGA (b) pour la structure L1_2 .

IV-3. Propriétés structurales

IV-3. 1. Calcul de l'énergie totale

Dans le but de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tels que les paramètres du réseau (a et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivé (B'), la structure tétragonale $D0_{22}$ est caractérisée par une distorsion suivant l'axe (OZ) ($c/a \neq 1$). Ce qui rend l'optimisation de ce rapport nécessaire pour déterminer les paramètres du réseau ($a=b, c$). De ce fait nous avons suivi trois étapes :

1- optimisation du volume (V_1) en utilisant les valeurs (a, c) obtenues par l'expérience. Nous avons utilisé le rapport $(c/a)_{exp}$ de l'expérience pour la détermination des paramètres a_1 et c_1 .

2- calcul de l'énergie totale en fonction du rapport c/a à volume constant (V_1). Le minimum de la courbe $E_{tot}(c/a)$ correspond à la valeur optimisée de c/a .

3- optimisation du volume (V_0) en utilisant les valeurs (a_2, c_2). Ces dernières sont obtenues à partir du volume (V_1) et la valeur optimisée de c/a . Nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par :

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[\frac{(V_0/V)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + cst \quad (IV-1)$$

Le volume de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$, et le module de compressibilité B est déterminé par:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV-2)$$

La dérivé du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (IV-3)$$

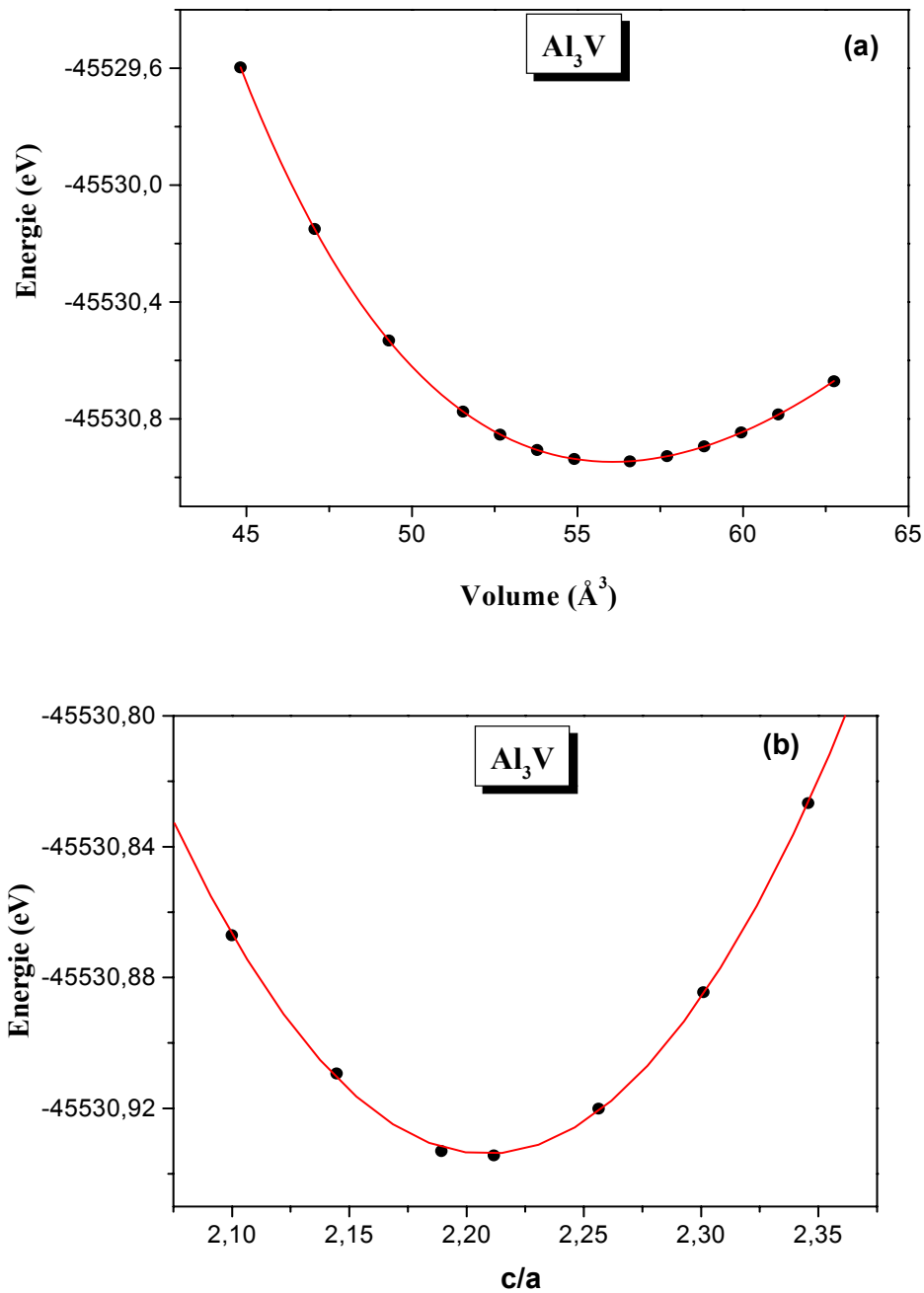


Figure IV-3 : Variation de l'énergie totale en fonction : (a) du volume ; (b) du rapport c/a pour le composé Al_3V dans la structure D0_{22} en utilisant la LDA.

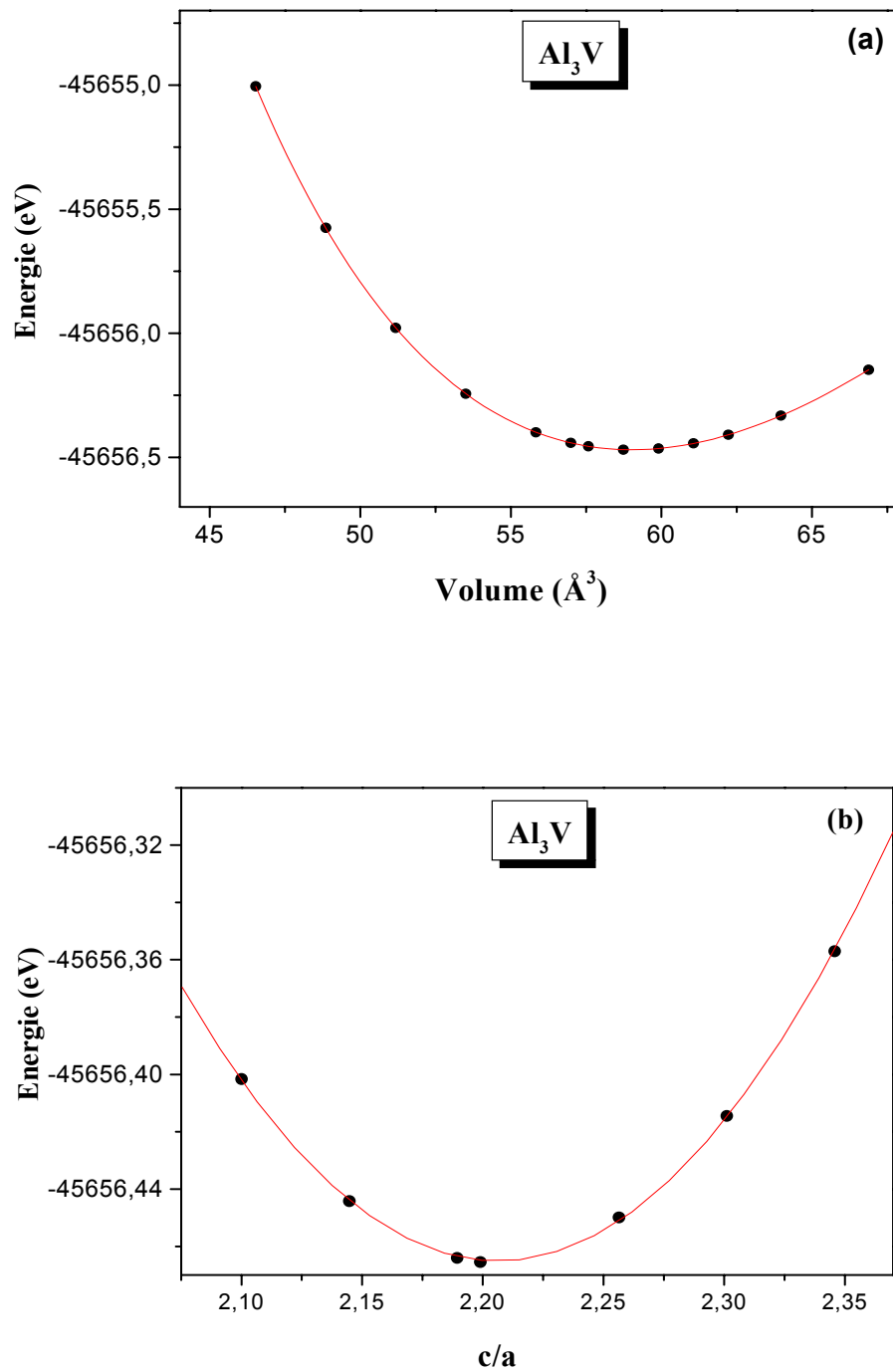


Figure IV-4 : Variation de l'énergie totale en fonction : (a) du volume ; (b) du rapport c/a pour le composé Al_3V dans la structure $D0_{22}$ en utilisant la GGA.

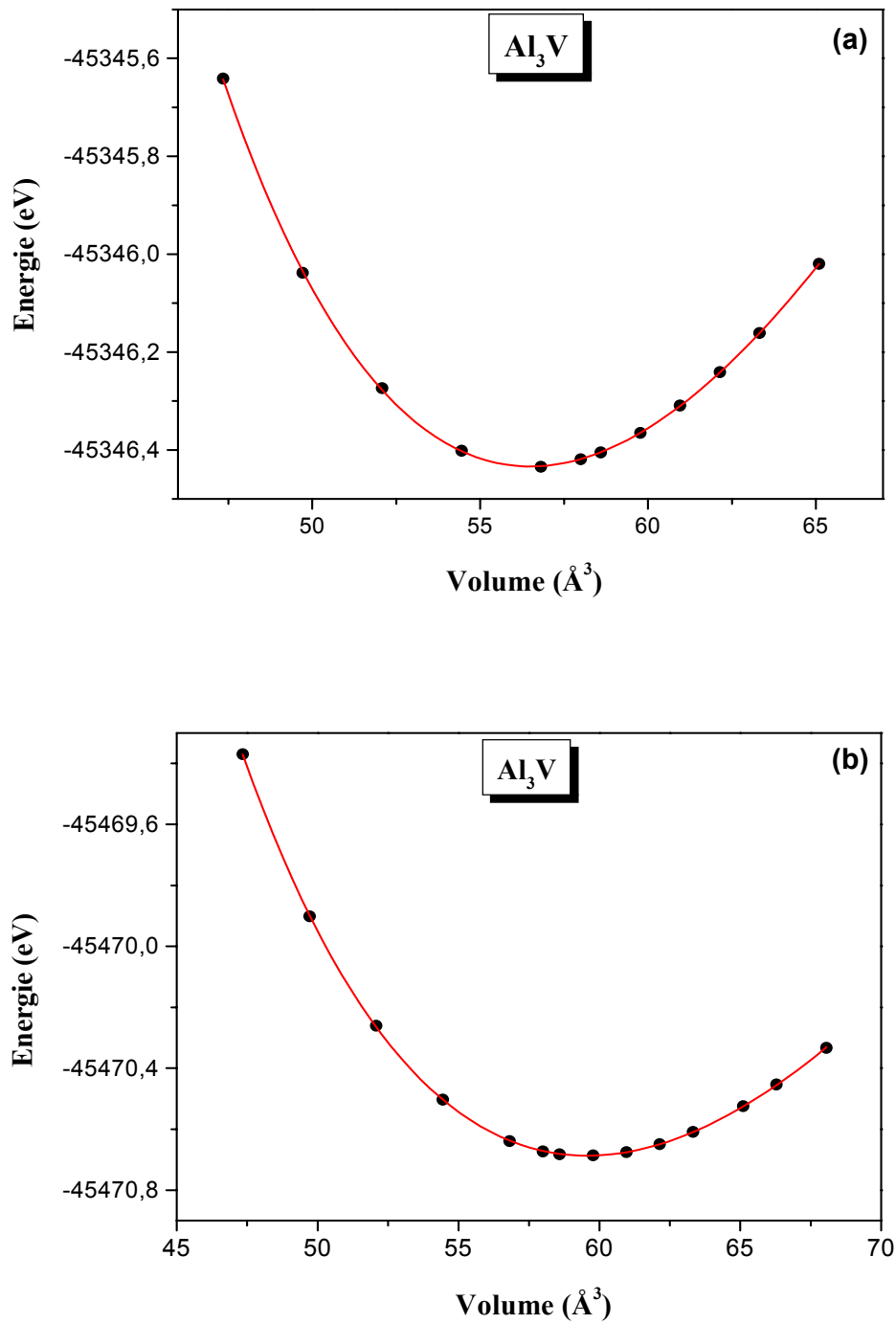


Figure IV-5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Al₃V dans la structure L1₂ en utilisant la LDA (a) la GGA(b).

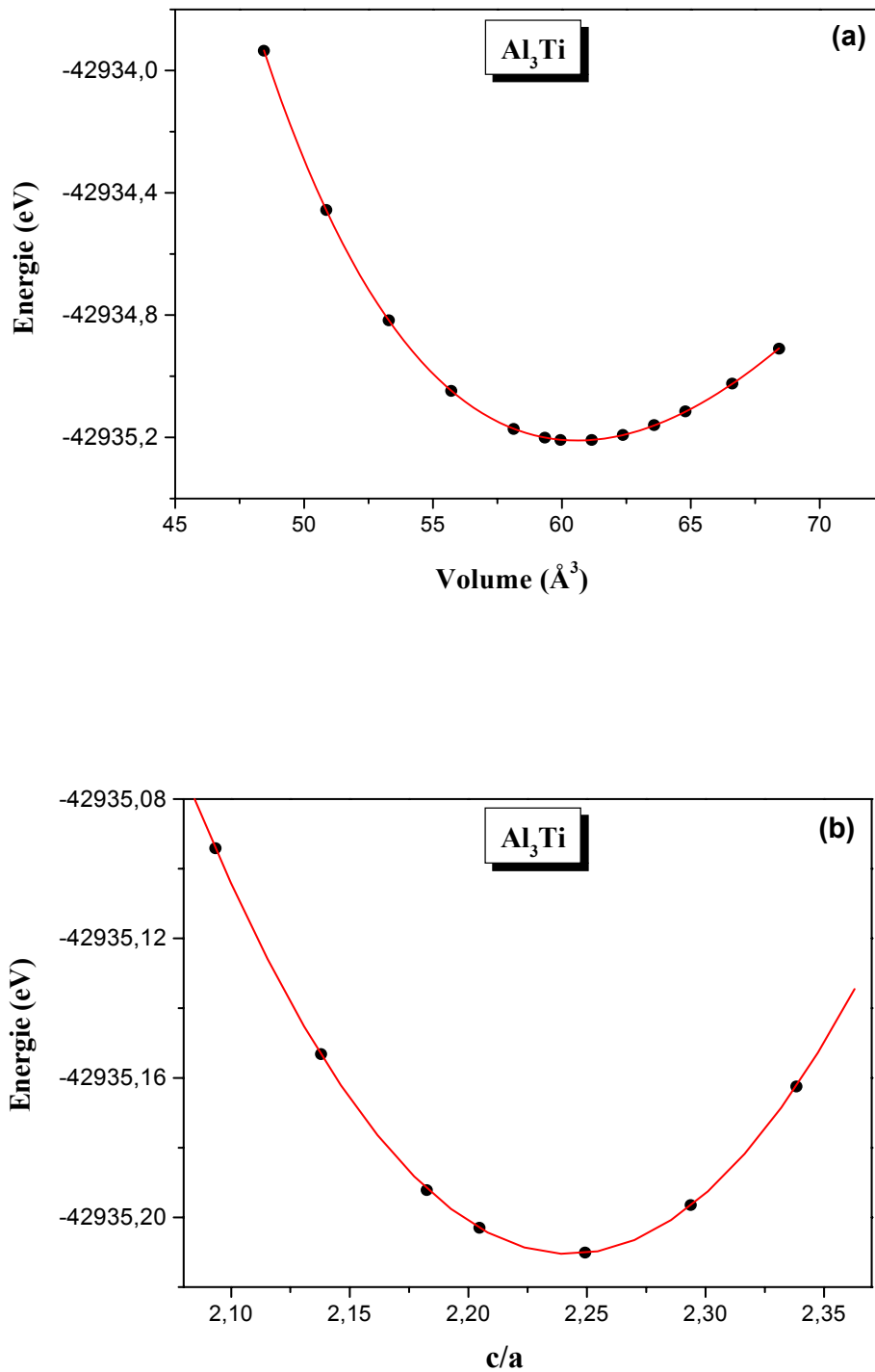


Figure IV-6 : Variation de l'énergie totale en fonction : (a) du volume ; (b) du rapport c/a pour le composé Al_3Ti dans la structure D0_{22} en utilisant la LDA.

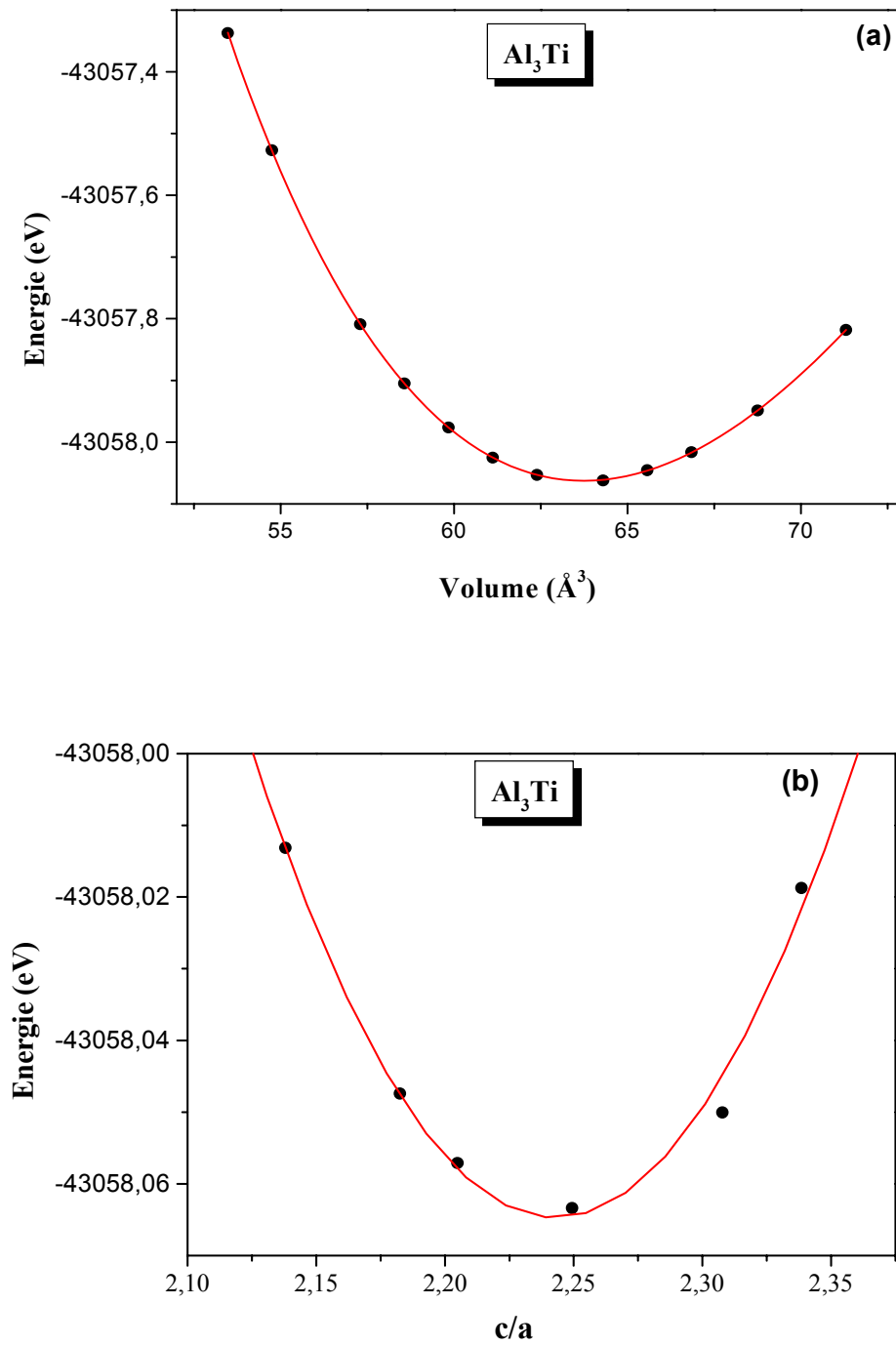


Figure IV-7 : Variation de l'énergie totale en fonction : (a) du volume ; (b) et du rapport c/a pour le composé Al_3Ti dans la structure D0_{22} en utilisant la GGA.

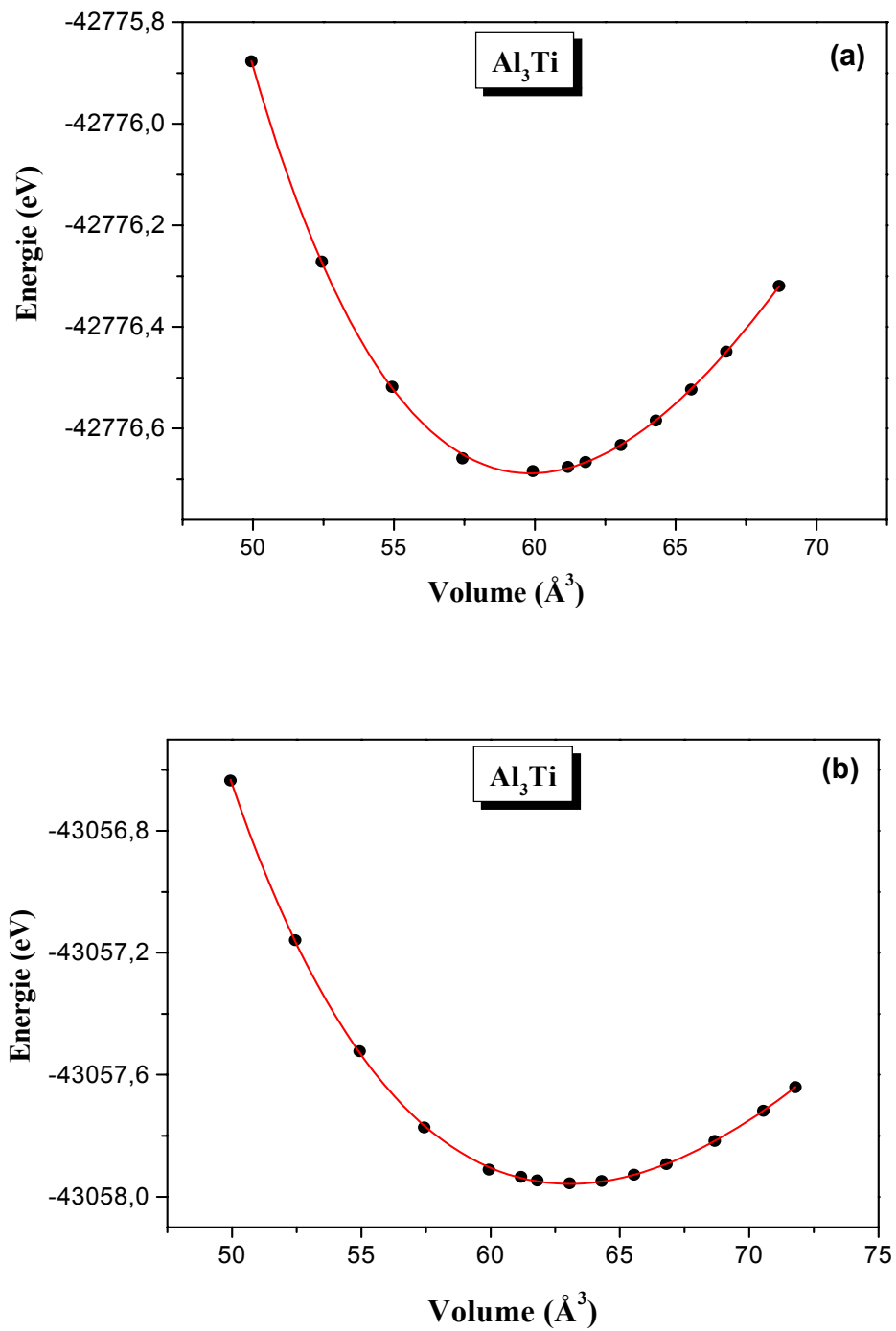


Figure IV-8 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Al₃Ti dans la structure L1₂ en utilisant la LDA (a) et la GGA(b).

Methods	$a(\text{Å}^\circ)$	$c(\text{Å}^\circ)$	c/a	B (GPa)	B'
Al₃V					
- D0₂₂	3.702	8.177	2.206	132	3.81
Nos calculs LDA	3.768	8.313	2.206	119	3.77
Nos calculs GGA	3.722 ^a	8.195 ^a	2.202 ^a	-	-
-Expérimentation	3.766 ^b	8.312 ^b	2.207 ^b	118	-
-Autres calculs	3.720 ^c 3.723 ^d	8.191 ^c -	2.202 ^c -	- 139 ^d	- -
-L1₂	3.837	-	-	128	3.92
Nos calculs LDA	3.905	-	-	116	3.71
Nos calculs GGA	-	-	-	-	-
- Experimentation	3.897 ^b	-	-	118	-
- Autres calculs	3.848 ^c	-	-	-	-
Al₃Ti					
- D0₂₂					
Nos calculs LDA	3.780	8.477	2.242	115	3.81
Nos calculs GGA	3.844	8.623	2.242	105	3.93
-Expérimentation	3.854 ^c	8.584 ^c	2.227 ^c	105.6 ⁱ	-
-Autres calculs	3.851 ^b 3.799 ^c 3.79 ^f 3.844 ^g 3.839 ^h	8.578 ^b 8.517 ^c 8,45 ^f 8.638 ^g 8.639 ^h	2.227 ^b 2.242 ^c 2.23 ^f 2.247 ^g 2.250 ^h	107 - 116 ^f 102 ^g 103 ^h	- - - - 4.15 ^h
- L1₂					
Nos calculs LDA	3.908	-	-	114	3.81
Nos calculs GGA	3.978	-	-	102	3.93
- Expérimentation	3.967 ^e	-	-	-	-
- Autres calculs	3.977 ^b 3.934 ^c 3.91 ^f	- - -	- - -	107 - 117 ^f	- - -

a: ref 5; b: ref 6; c: ref 7; d: ref 8 (à 298K); e: ref 9; f: ref 10; g: ref 11; h: ref 12; i: ref 13.

Tableau IV-1 : Les paramètres du réseau a et c en (Å), le rapport c/a , le module de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée B' pour les composés Al₃V et Al₃Ti comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

Les points remarquables de ces résultats sont :

- Le composé Al_3V

Pour le composé Al_3V dans la structure D0_{22} , la valeur de c/a est légèrement plus grande que la valeur expérimentale. La GGA surestime les paramètres de réseau ($\Delta a/a=1\%$, $\Delta c/c=0.2\%$, par rapport aux valeurs expérimentales) tandis que la LDA sous-estime ces paramètres ($\Delta a/a=2\%$, $\Delta c/c=1.4\%$, par rapport aux valeurs expérimentales). Ces résultats sont en concordance avec la tendance générale de ces approximations. Nous ne pouvons pas comparer notre module de compressibilité et sa dérivée aux valeurs expérimentales parce qu'elles ne sont pas disponibles à notre connaissance.

La différence de l'énergie totale à l'équilibre entre les structures D0_{22} et L1_2 est autour de -139.025 meV/atom (en utilisant la GGA). En 2007 Jahnatek et *al* [14], en utilisant la méthode du pseudopotentiel dans l'approximation GGA, ont rapporté une valeur de -147.292 meV/atom.

Les valeurs expérimentales du paramètre cristallin et le module de compressibilité du composé Al_3V dans la phase métastable (L1_2) ne sont pas disponibles à notre connaissance.

- Le composé Al_3Ti

Pour le composé Al_3Ti la valeur c/a ($=2.242$) est plus grande que celle obtenue expérimentalement ($=2.227$) ce qui influence la détermination des paramètres du réseau. Cependant, notre valeur de volume atomique $15.93 \text{ \AA}^3/\text{atome}$ (calcul par GGA) est en bon accord avec la valeur expérimentale $15.94 \text{ \AA}^3/\text{atome}$ [9]. Nos résultats sont, pour tous les paramètres calculés, en bonnes concordances avec les valeurs rapportées par Colinet *et al* [11]. Pour le module de compressibilité, notre valeur calculée en utilisant la GGA est de 104.5 GPa, c'est la valeur la plus proche de la valeur expérimentale (105.6 GPa) [13] comparée à celles calculées par d'autres méthodes.

Jahnatek et *al* [14] ont calculé la différence de l'énergie totale entre les deux structures à l'équilibre et ont rapporté une valeur de -25.853 meV/atom. Notre valeur est de -27.647 meV/atom.

Le calcul des propriétés structurales du composé Al_3Ti dans la phase métastable L1_2 montre que les paramètres calculés par la GGA ne présentent pas des écarts assez importants par rapport aux valeurs obtenues à l'aide d'autres méthodes théoriques [11, 6, 12].

On observe que la GGA surestime le paramètre cristallin de 0.27% par rapport à celui obtenu par l'expérimentation.

IV-3. 2. Enthalpie de formation

L'enthalpie (énergie) de formation est une grandeur importante dans l'étude de la stabilité des composés. De ce fait, nous avons utilisé l'équation (IV-4) pour le calcul de l'enthalpie de formation des trialuminures étudiés.

$$\Delta H_f(Al_3TM) = \frac{1}{3+1} E_{tot}^\phi - \left[\frac{3}{3+1} E^\alpha(Al) + \frac{1}{3+1} E^\beta(TM) \right] \quad (IV-4)$$

E_{tot}^ϕ : Energie totale (per formula unit) du Al_3TM dans la phase ϕ (D0₂₂, L1₂)

$E^\alpha(Al)$: Energie totale (par atome) du Al dans la structure α (CFC)

$E^\beta(TM)$: Energie totale (par atome) du TM (V , Ti) dans la structure β (CC, HC

respectivement).

Les valeurs des énergies de formation (enthalpies) des deux composés dans les structures D0₂₂ et L1₂ sont calculées en utilisant la GGA. Les résultats sont rapportés dans le tableau (IV-2) où ils sont comparés à d'autres valeurs. Pour Al_3V notre résultat coïncide avec celui obtenu par Trambly *et al* [8] en employant la méthode LMTO-ASA. D'autre part, il est en bon accord avec la valeur expérimentale. Pour le Al_3Ti notre valeur s'avère la plus proche à la valeur expérimentale [15].

système	ΔH_f (KJ/mol)
Al_3V	
D0 ₂₂	-28.91 ^a , -27.98 ^b , -28.92 ^c , -27.96 ^d
L1 ₂	-15.45 ^a , -13.51 ^b
Al_3Ti	
D0 ₂₂	-38.11 ^a , -39.56 ^b , -39.3 ^e , -38.89 ^f , -36.6 ^d , -37.0 ^g
L1 ₂	-35.35 ^a , -36.66 ^b , -36.9 ^e , -36.58 ^f

a : nos calculs ; b : ref 7 ; c : ref 8 ; d : ref 6 ; e : ref 11 ; f : ref 12 ; g : ref 15.

Tableau IV-2: Valeurs des enthalpies de formation pour Al_3V et Al_3Ti .

IV-4. Propriétés électroniques

IV-4.1. Structure de bandes

Dans l'étude des propriétés électroniques, la LDA et la GGA sont employées pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation. Seules les courbes de la GGA sont présentées parce que les courbes sont tout à fait semblables. Les structures de bandes des composés Al_3V et Al_3Ti dans la phase stable D0_{22} sont calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone primitive de Brillouin en utilisant les points:

Z(-0.5, -0.5, 0.5),

$\Gamma(0.0.0.0.0.0)$,

X(0.0,0.0,0.5),

P(-0.25, -0.25, 0.75)

N(0.0,-0.5, 0.5).

L'inspection des structures de bande indique un faible croisement (pseudo-gap) des bandes dans la direction de Z- Γ (au-dessus du niveau de Fermi). La deuxième observation est pour Al_3V ; au point Γ , il y a six états au-dessous du niveau de Fermi, tandis que pour le Al_3Ti il y a cinq états et la sixième est située à 0.8 eV. Hong *et al* [16] ont trouvé cet état à 0.4 eV. La troisième observation est que toutes les bandes au-dessous du niveau de Fermi ne sont pas dégénérées au point Γ , excepté la cinquième qui est deux fois dégénérée.

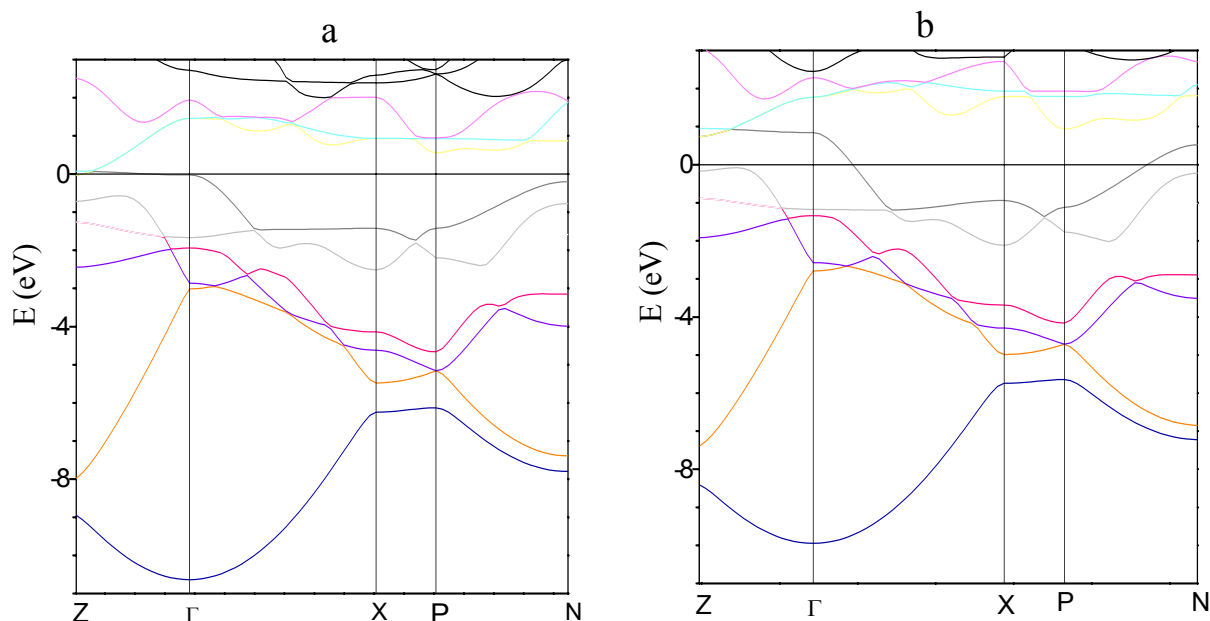


Figure IV-9: Structure de bande des composés Al_3V (a) et Al_3Ti (b) dans la structure D0_{22} , en utilisant la GGA.

IV-4 .2. Densité d'états

Nous avons calculé la densité totale et partielle des états pour les composés étudiés $\text{Al}_3(\text{V}, \text{Ti})$, on utilise la méthode du tétraèdre [17, 18] qui requiert un grand nombre de points dans la zone de Brillouin. Dans nos calculs nous avons utilisé 288 points spéciaux pour la structure D0_{22} (120 points pour la structure L1_2). La figure (IV-10) montre la densité totale et partielle des états pour Al_3V dans la structure D0_{22} . L'allure du DOS coïncide avec les calculs précédents [6, 8, 19, 20]. La caractéristique la plus remarquable est le pseudo-gap profond près du niveau de Fermi. La valeur du DOS à E_F est autour de 0.21 états/eV/atome et elle est proche de la valeur rapportée par Krajčič *et al* [6] qui est de 0.18 états /eV/atome. D'autre part, Trambly *et al* [8] ont rapporté $n(E_F) = 0.13$ états /eV/atome. Ces états sont principalement des états d des atomes de vanadium. D'après nos résultats nous constatons que le minimum du DOS s'élève à 0.12 eV avec $n(E)=0.07$ états/eV/atome. Cette valeur est légèrement plus grande que celle indiquée par Krajčič *et al* [6] $n(E)=0.04$ états/eV/atome à $E=0.1\text{eV}$. Comme le montre la courbe de la densité d'états, figure (IV-10), pour Al_3V dans la structure L1_2 , le niveau de Fermi est situé à une densité d'état plus élevée. Le pseudo gap se situe à -0.68 eV avec le $n(E) = 0.96$ états/eV/atome.

Pour le composé Al_3Ti , les densités totales et partielles calculées des états sont montrées dans la figure (IV-11) pour les structures D0_{22} et L1_2 . Ces courbes apparaissent très semblables à celles présentées par Jahnatek *et al* [19] et Hong *et al* [16]. Les densités d'états au niveau de Fermi sont 1.78 et 2.53 états/eV pour les structures D0_{22} et L1_2 respectivement. Hong *et al* [16] ont rapporté 1.79 et 1.87 états/eV pour de telles structures respectivement. Dans le cas L1_2 , le niveau de Fermi est du côté droit du minimum (pseudo-gap) de la densité d'états.

Dans la structure D0_{22} , le niveau de Fermi est du côté gauche du minimum de la densité d'états. Autour de l'énergie de Fermi, les états de $\text{Ti}(d)$ et $\text{Al}(p)$ sont dominants. Ceci est également valide pour Al_3V dans la structure L1_2 . Puisque la largeur de bande reflète le degré de chevauchement des orbitales, la largeur de la bande d dans L1_2 (4 eV) est légèrement plus grande que dans la structure D0_{22} (3 eV). Ceci montre une hybridation forte entre les états d du métal de transition et des états d'Al (s, p). Dans la structure cubique la décomposition de la bande d est e_g, t_{2g} avec la symétrie du groupe ponctuel O_h . Nous observons que les états $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ sont dominants dans la structure L1_2 , et les états $(d_{xy} + d_{xz} + d_{yz})$ sont dominants dans la structure D0_{22} . La différence décisive de la détermination de l'existence (ou l'absence) d'un pseudo-gap profond à E_F résulte évidemment d'un différent degré d'hybridation des états $\text{V-}t_{2g}(d_{xy} \dots)$ avec les états de l'Al (s, p) [6].

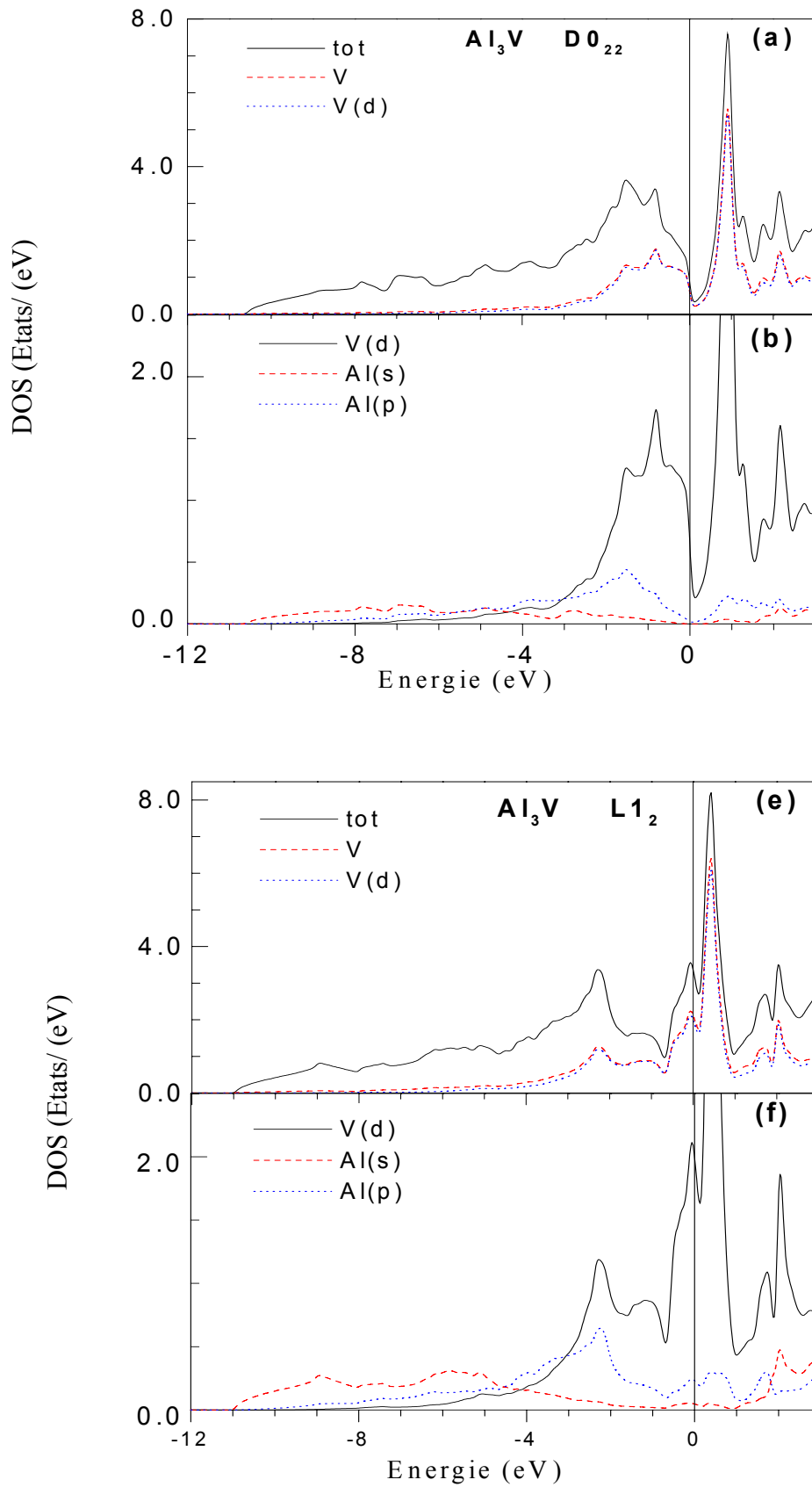


Figure IV-10: Densité d'états totale et partielle du composé Al_3V dans les structures D0_{22} et L1_2 en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.

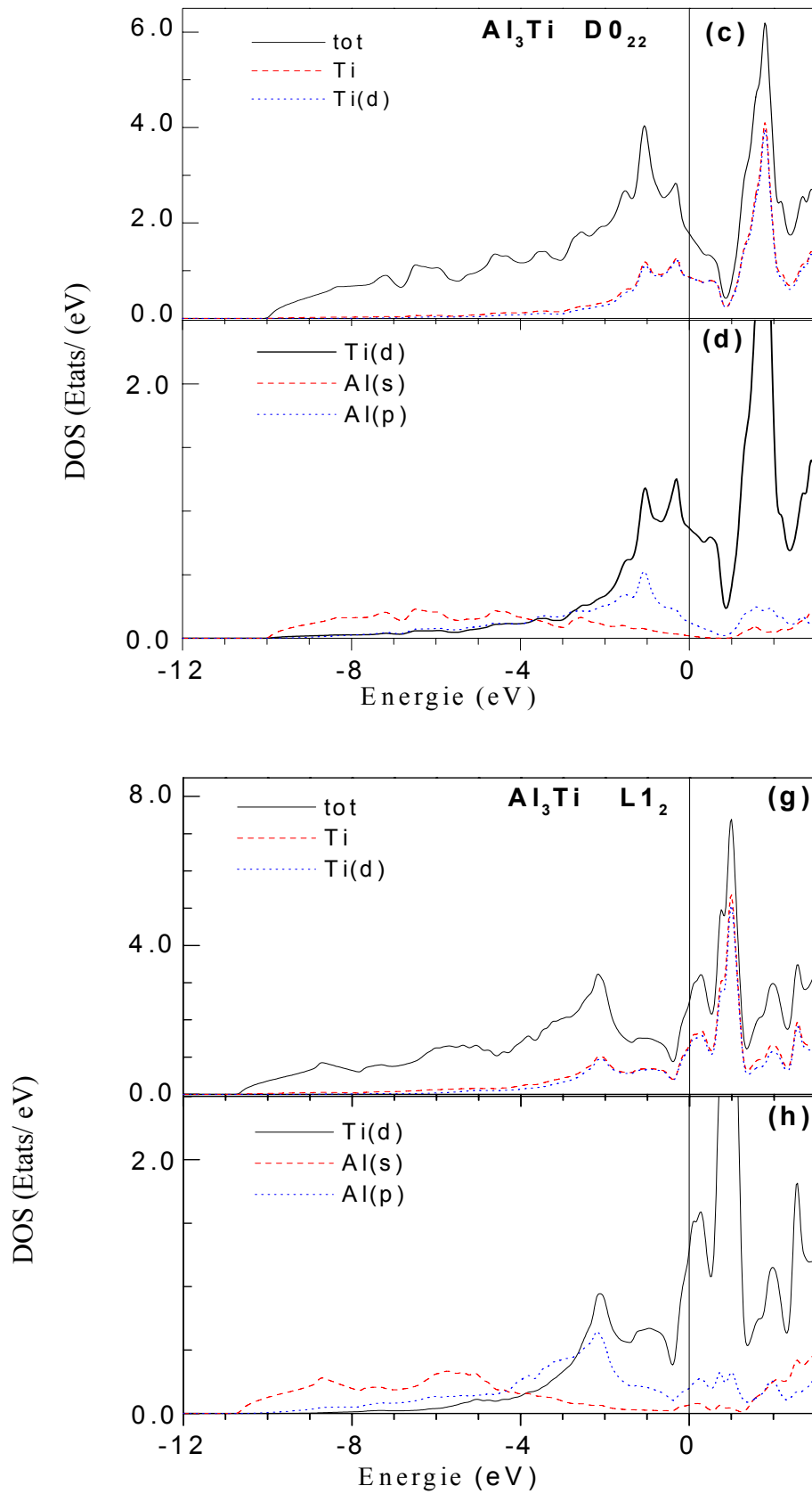


Figure IV-11: Densité d'états totale et partielle du composé Al_3Ti dans les structures DO_{22} et L1_2 en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.

Phases	$n(E_F)$	$n_{TM}(E_F)$	$n_{Al1}(E_F)$	$n_{Al2}(E_F)$	$n_{int}(E_F)$
$Al_3V(D0_{22})$	0.87	0.62	0.01	0.03	0.21
$Al_3V(L1_2)$	3.36	2.13	0.42	-	0.81
$Al_3Ti(D0_{22})$	1.78	0.87	0.06	0.12	0.73
$Al_3Ti(L1_2)$	2.53	1.36	0.39	-	0.78

Tableau IV-3 : $n(E_F)$: densité d'états totale à E_F ; $n_{TM}(E_F)$, $n_{Al1}(E_F)$, $n_{Al2}(E_F)$, densité d'états des atomes TM, Al_1 et Al_2 à E_F . $n_{int}(E_F)$: densité d'états dans la région interstitielle à E_F .

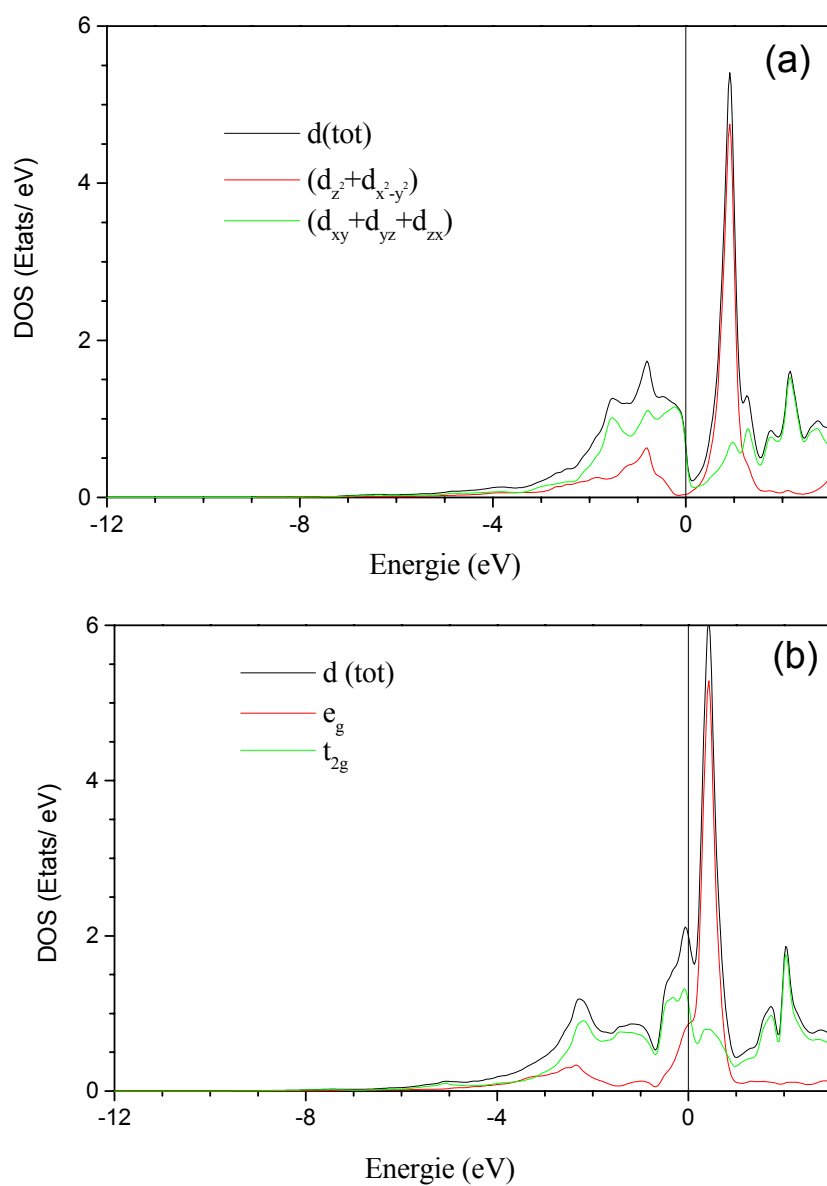


Figure (IV-12) : Décomposition des orbitales d dans les structures $D0_{22}$ (a) et $L1_2$ (b).

IV-4.3. La densité de charge

La distribution de la densité de charge de valence dans un cristal est un aspect important de la structure électronique puisqu'elle nous informe sur la nature des liaisons cristallines. Afin d'analyser la nature des liaisons atomiques dans les composés trialuminures, nous avons calculé la distribution de la charge électronique dans les cellules élémentaires pour les deux composés dans les structures $D0_{22}$ et $L1_2$.

Nous avons effectué les calculs en utilisant les paramètres du réseau calculés précédemment ; pour le potentiel d'échange et corrélation, nous avons utilisé l'approximation GGA. Pour le calcul de la densité de charge dans les différents plans atomiques, nous avons utilisé le programme *xcrysden* [21, 22] qui nous permet de calculer le fichier *case.in5*.

En 2002, Krajei et Hafner [6] ont identifié trois types de liaisons covalentes V-Al₁, V-Al₂ et Al₂-Al₂ dans la cellule élémentaire pour la structure $D0_{22}$, voir la figure (IV-13).

- **Les liaisons V-Al₁** : dans le plan $Z = 0$ l'atome V interagit avec quatre atomes de Al₁. La figure (IV-13) montre les contours de la densité de charge pour Al₃V dans la structure $D0_{22}$ dans le plan (x, y) à $Z = 0$. Nous observons un habillage (a build-up) des électrons dans la région interstitielle et les liaisons sont dirigées de l'atome de V vers les atomes Al₁. Cette liaison est également trouvée dans le plan $Z = 0.5$.

- **Les liaisons V-Al₂** : se trouvent dans les plans (x, z) et (y, z) (symétrie de D_{4h} autour de l'axe z) à $y=0.5$. On observe que les liaisons sont dirigées de l'atome de V vers les atomes d'Al₂. La valeur de la densité de charge à mi-chemin entre ces atomes est autour de $0.24 \text{ e}/\text{Å}^3$, qui représente le maximum de la densité dans la région interstitielle figure (IV-14). Ce maximum de la densité de charge correspond à l'hybridation sp^3 sur les atomes Al₂ et les orbitales d_{zx} sur les atomes de V. La même valeur maximale est trouvée pour les liaisons V-Al₁ et Al₂-Al₂. Cependant, la longueur de la liaison V-Al₂ est légèrement plus grande ($d(\text{V-Al}_2) = 2.805 \text{ Å}$) que celle pour les deux autres ($d(\text{V-Al}_1) = 2.664 \text{ Å}$).

- **Les liaisons Al₂-Al₂** : chaque atome Al₂ possède quatre atomes voisins Al₂ aux sommets d'un carré situé dans les plans $Z=0.25$ et $Z=0.75$ (voir la figure (IV-13)).

Pour illustrer le mécanisme de liaison des trialuminures, nous avons calculé la différence de la densité électronique, c'est-à-dire la différence entre la densité de charge de valence dans le cristal $D0_{22}$ et la densité de charge atomique correspondante dans les différents plans. Nous avons également trouvé la charge augmentée dans la région interstitielle qui coïncide avec le calcul de la densité des états (DOS) dans cette région (tableau 3) où le rapport $n_{\text{int}}(E_F)/n(E_F)$ est autour de 23%.

Nous avons effectué la même analyse des liaisons pour le composé Al_3Ti dans les deux structures. Nous avons également trouvé la charge augmentée entre les atomes avec une valeur maximale de $0.22 \text{ e}/\text{\AA}^3$ pour toutes les liaisons Ti-Al. La figure (IV-15) montre les contours de la densité de charge dans les plans $Y = 0.5$, $Z = 0$ et $Z = 0.25$, ainsi que la différence de la densité de charge dans ces plans.

Le mécanisme de liaison du composé Al_3V dans la structure $L1_2$ est plus simple car il n'existe qu'un seul type de liaison, à savoir la liaison V-Al. Chaque atome de V possède douze atomes voisins d'Al situés dans trois plans orthogonaux. Les liaisons dans les différents plans sont identiques. Le maximum de la densité de charge entre l'atome V et celle d'Al est $0.23 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Pour le composé Al_3Ti , la liaison Ti-Al est aussi covalente avec un maximum de la densité de charge $0.22 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

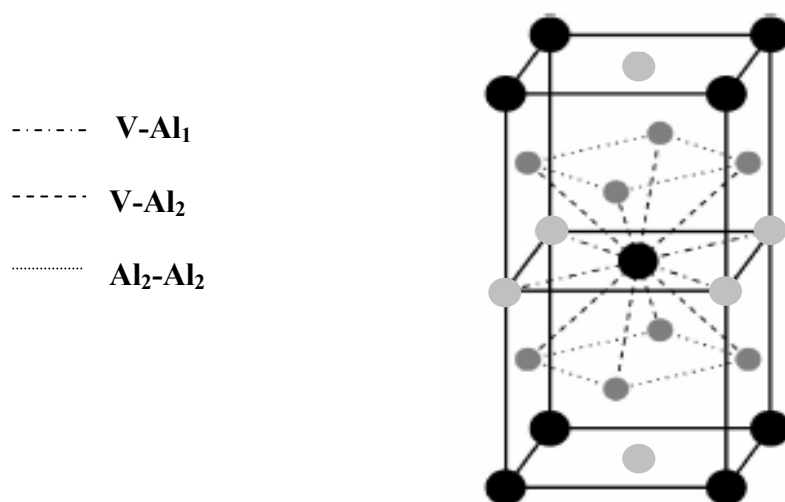


Figure IV-13: Cellule élémentaire d' Al_3V dans la structure $D0_{22}$. Trois types de liaisons covalentes sont indiqués

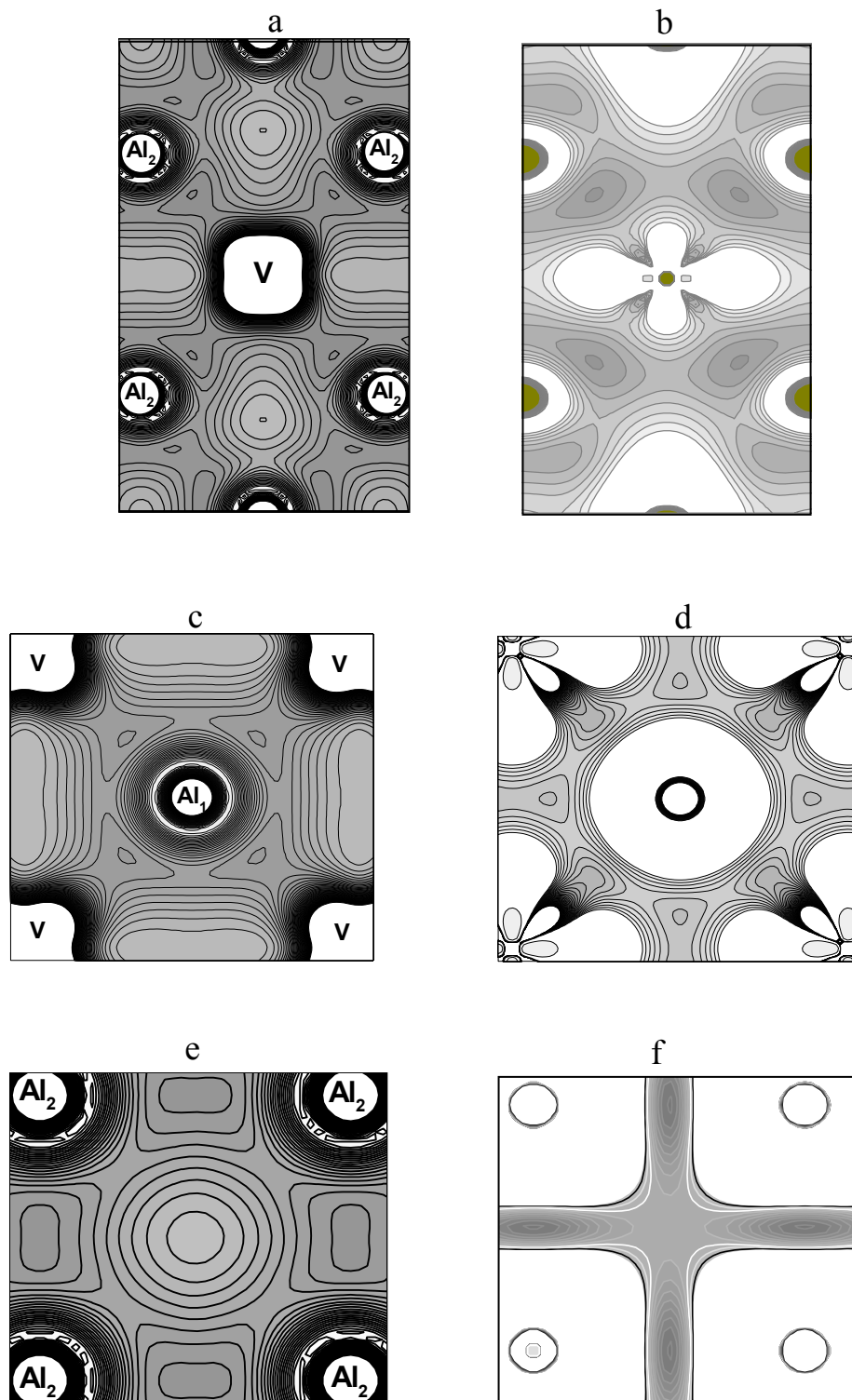


Figure IV-14: Densité de charge du composé Al_3V dans le plan $Y=0.5$ (a), $Z=0$ (c), $Z=0.25$ (e). (b), (d) et (f) présentent la différence de la densité de charge dans les mêmes plans, respectivement. Dans la structure $D0_{22}$.

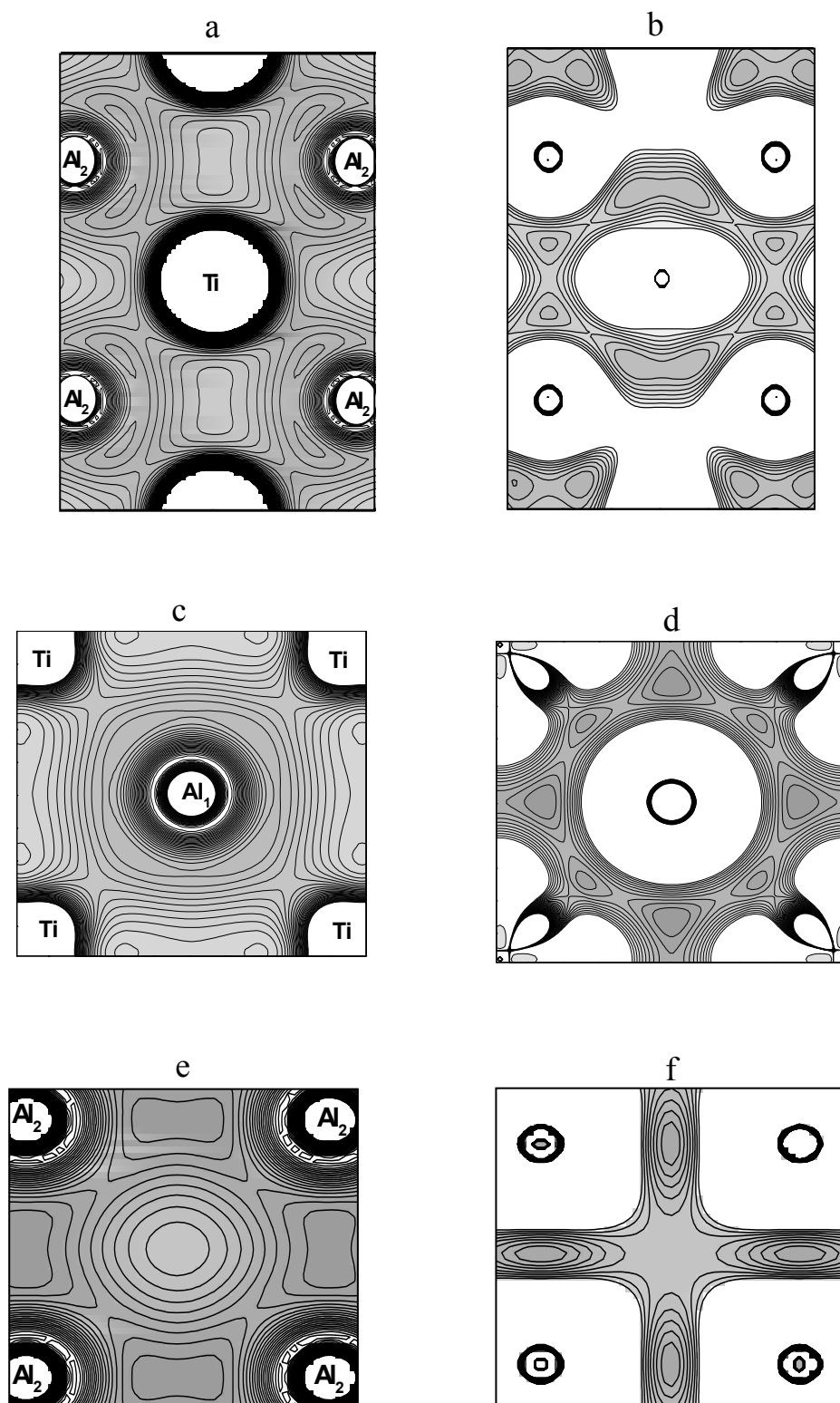


Figure IV-15 : Densité de charge du composé Al_3Ti dans le plan $Y=0.5$ (a), $Z=0$ (c), $Z=0.25$ (e). (b), (d) et (f) présentent la différence de la densité de charge dans les mêmes plans, respectivement. Dans la structure D0_{22}

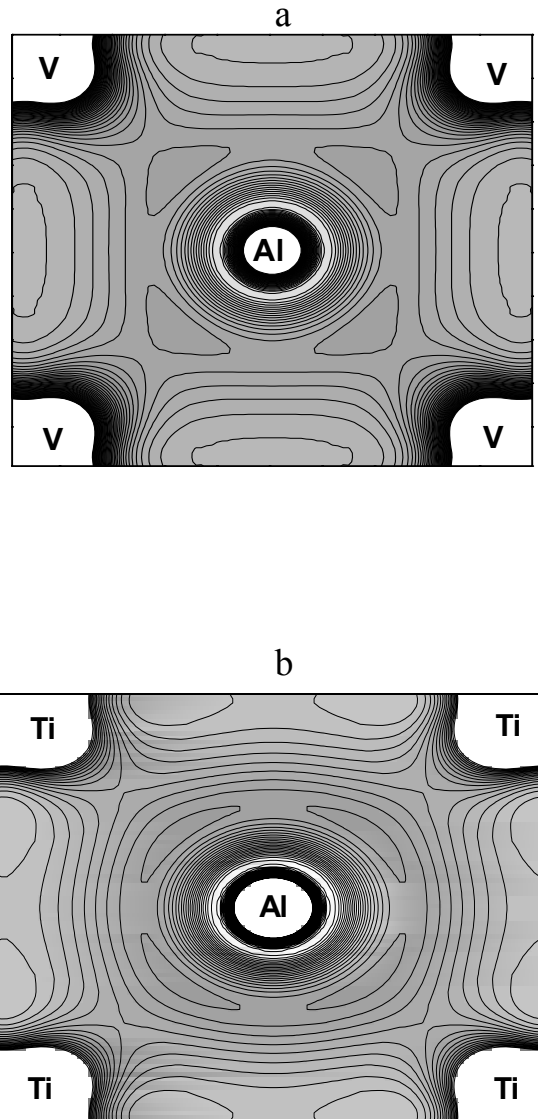


Figure (IV-16) : Densité de charge des composés Al_3V (a) et Al_3Ti (b) dans le plan $Z=0$, dans la structure $L1_2$.

IV-5. Propriétés thermodynamiques

IV-5. 1. Le modèle quasi harmonique

L'équation d'état (Equation Of State) et le potentiel chimique sont deux des propriétés thermodynamiques principales d'un solide. L'EOS d'une phase cristalline donnée détermine son comportement vis-à-vis des changements des paramètres macroscopiques, notamment la pression (P) et la température (T). Des mesures expérimentales sont continuellement effectuées pour déterminer la EOS des nouveaux matériaux ou pour l'étendre aux rangs les plus larges de P et/ou de T.

Les résultats sont habituellement exprimés en termes de nombre réduit de paramètres en adaptant les données expérimentales pression-volume à une équation empirique. Le potentiel chimique μ (équivalent à la fonction molaire de Gibbs G_m) est la grandeur régissant la stabilité et la transition de la phase.

Du côté théorique, la détermination de la EOS et du potentiel chimique par les méthodes du premier principe sont également deux des objectifs principaux de la physique et de la chimie des cristaux. Pour les obtenir, on doit faire attention au concept de l'état d'équilibre thermodynamique.

Selon la thermodynamique standard, si le système est tenu à une température fixe (T) et subit une pression hydrostatique (P) constante, l'état d'équilibre est celui qui réduit au minimum l'énergie de Gibbs (non equilibrium Gibbs energy) de cette phase [23]. De ce fait, dans ce travail nous avons employé le modèle quasi harmonique de Debye [24].

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (IV-5)$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale pour la cellule unitaire, PV correspond à la condition hydrostatique constante de pression, $\theta(V)$ est la température de Debye, A_{vib} est l'énergie libre de vibration de Helmholtz indiquée par le modèle de Debye [25, 26]. La température de Debye est donnée par :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} [6n\pi^2 \sqrt{V}]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (IV-6)$$

M : La masse moléculaire par cellule unitaire;

B_s : Est le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye, B_s est égal au module de compressibilité isotherme B_T .

$$B_s \cong B_T(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (IV-7)$$

$f(\sigma)$ est tirée à partir des références [27, 28] ; le facteur de Poisson σ est égale à 0.25 [29]. Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V;P, T)$ peut être réduite au minimum par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V;P,T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (IV-8)$$

La résolution de l'équation (IV-8) donne l'équation d'état thermique $V(P, T)$. La capacité calorimétrique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés comme suit : [30].

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta}{T(e^{\theta/T} - 1)} \right] \quad (IV-9)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (IV-10)$$

γ est le paramètre de Gróneisen, défini par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (IV-11)$$

IV-5. 2. Résultats et discussions

Etant donné que les trialuminures sont largement répandus dans les applications à hautes températures, ceci nécessite que les propriétés thermodynamiques doivent être clairement déterminées. Pour cela, nous avons employé le modèle quasi harmonique de Debye pour la détermination de ces propriétés à un intervalle de température allant de 0 à 1100 K. Quant à l'effet de pression, il est étudié dans l'intervalle de 0 à 30 GPa.

Sur la figure (IV-17), les effets de la température sur le volume de la cellule unitaire, pour les deux composés, sont présentés à différentes pressions : 0, 10, 20 et 30 GPa. A une pression donnée, le volume de la cellule unitaire croît avec l'augmentation de la température et cette variation est tout à fait linéaire. D'autre part, ce volume est inversement proportionnel à la pression.

Le module de compressibilité varie presque linéairement avec la pression à diverses températures 0, 300, 600, 900, 1100 K. Il croît avec la pression à une température donnée et diminue avec la température. Ces résultats sont dus au fait que l'effet de l'augmentation de la pression sur le matériau est identique à la diminution de la température, figure (IV-18).

Dans le tableau (IV-4) nous rapportons les valeurs de la température de Debye correspondantes aux pressions de 0, 10, 20 GPa pour les composés étudiés. Nakamura et Kimura [13] ont rapporté une valeur de 681 K pour la température de Debye à la température ambiante, Colinet et Pasturel ont rapporté 463 K [11], pour le composé Al_3Ti .

La figure (IV-19) présente la variation de la capacité calorifique $C_V(T)$ en fonction de la température aux pressions de 0, 10, 20, et 30 GPa. Nous constatons que lorsque la température T est inférieure à 400 K, la capacité calorifique dépend de la température et de la pression. Ceci est dû aux approximations anharmoniques. Cependant, à des températures plus élevées et à des pressions plus élevées, l'effet anharmonique sur la capacité calorimétrique est négligé et C_V est près de la limite de Dulong-Petit ($C_V(t) \approx 3R$ pour le solide monoatomique), qui est commune à tous les solides à températures élevées. Les capacités calorimétriques pour les composés Al_3V et Al_3Ti , à pression nulle et à température ambiante, sont 83.56 et 84.72 $\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$, respectivement.,

La variation du coefficient de la dilatation thermique α avec la température et la pression est montrée sur la figure (IV-20). Nous notons que $\alpha(T)$ à basse température $\alpha(T)$ varie avec T^3 et à haut température $\alpha(T)$ croît linéairement avec T .

Temperature (K)	P=0GPa		P=10 GPa		P=20 GPa	
	Al_3V	Al_3Ti	Al_3V	Al_3Ti	Al_3V	Al_3Ti
0	581.83	558.29	665.04	649.36	732.92	716.25
300	575.27	549.69	660.23	644.98	729.41	713.35
600	561.69	530.92	649.38	634.99	721.03	706.46
900	547.28	507.79	637.25	623.37	711.13	698.39
1100	537.63	487.04	628.77	614.95	704.30	692.72

Tableau IV-4: Valeurs de la température de Debye pour les deux composés.

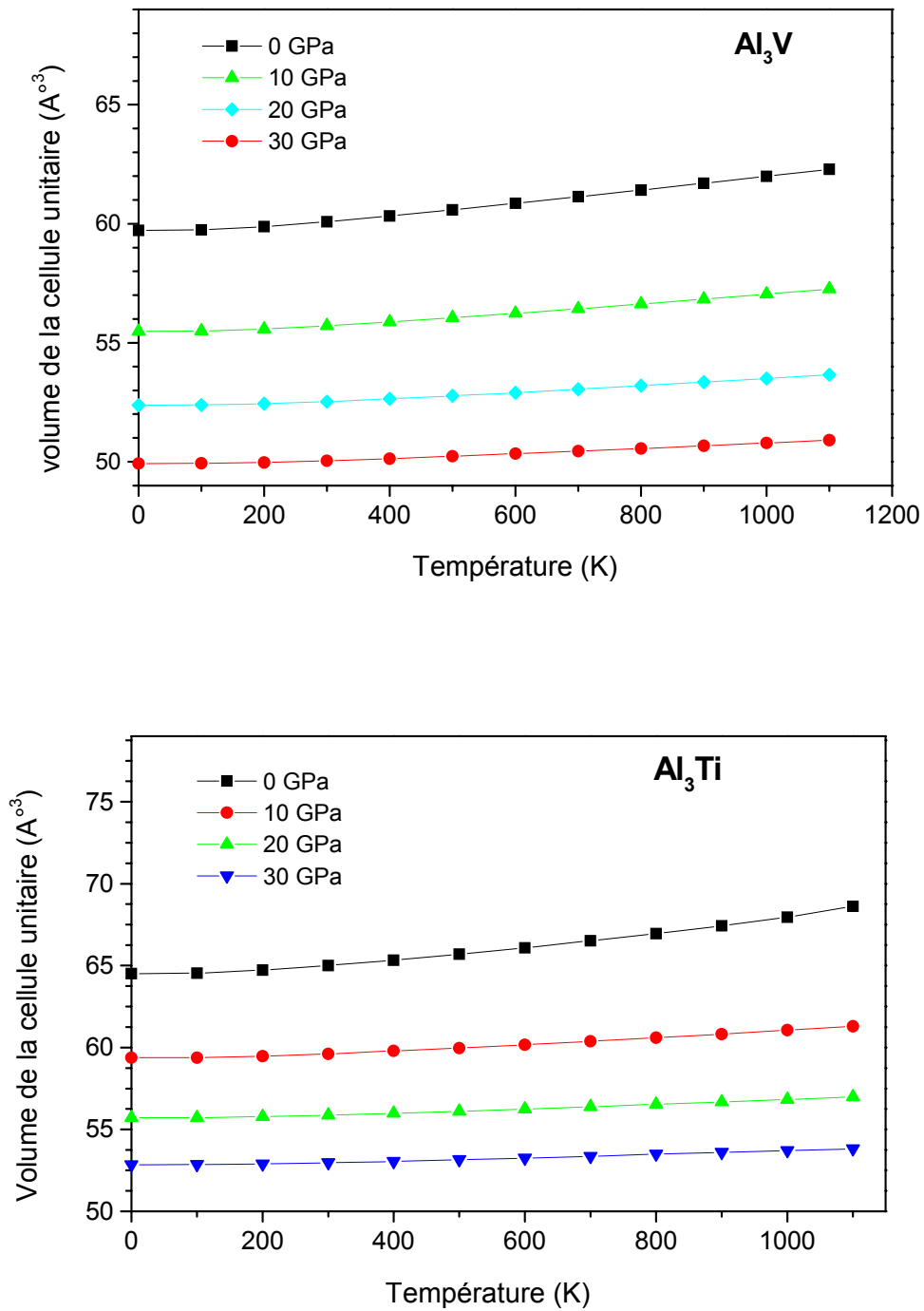


Figure IV-17: Effets de la température sur le volume de la cellule unitaire à différentes pressions : 0, 10, 20 et 30 GPa, pour les deux composés.

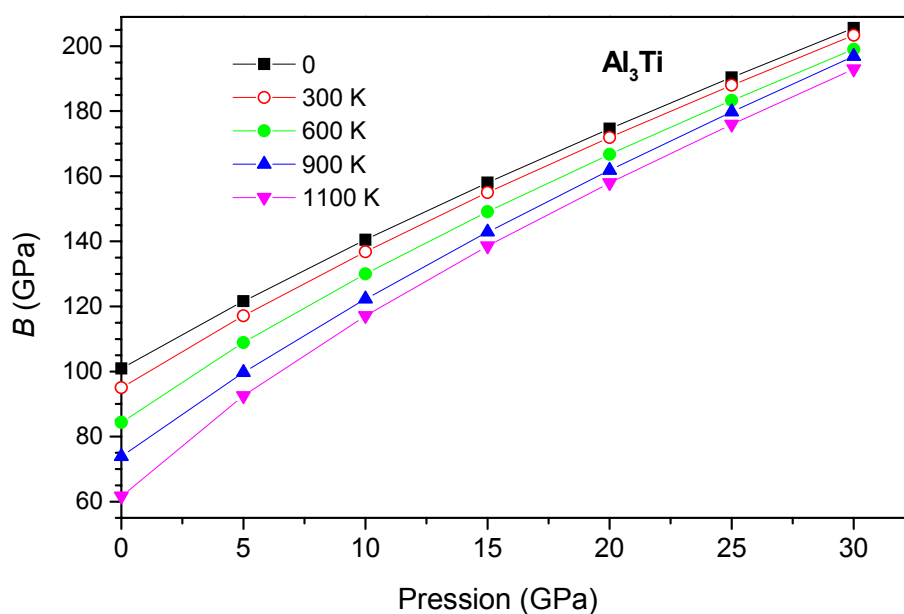
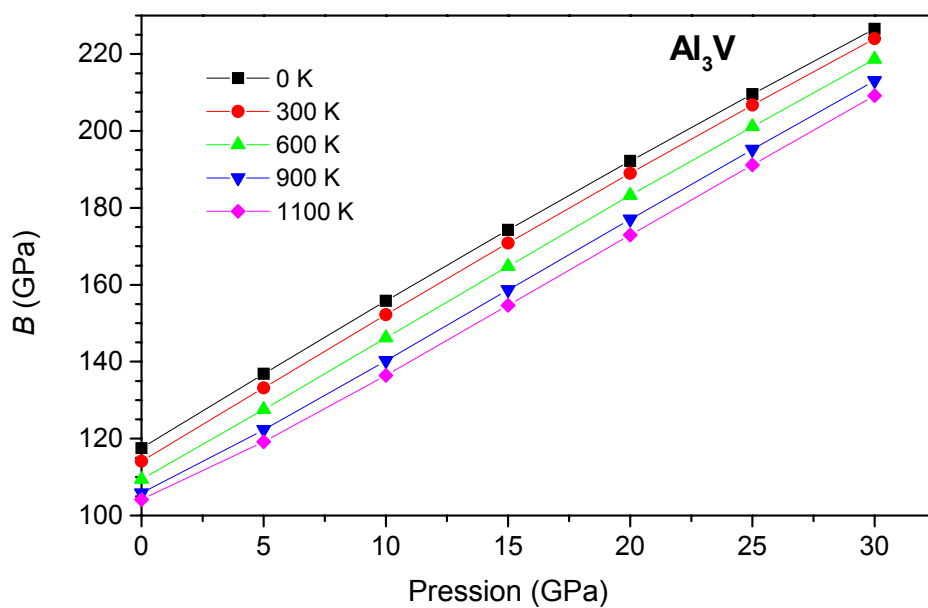


Figure IV-18 : Variation du module de compressibilité avec la pression aux températures : 0, 300, 600, 900, 1100 K pour les deux composés.

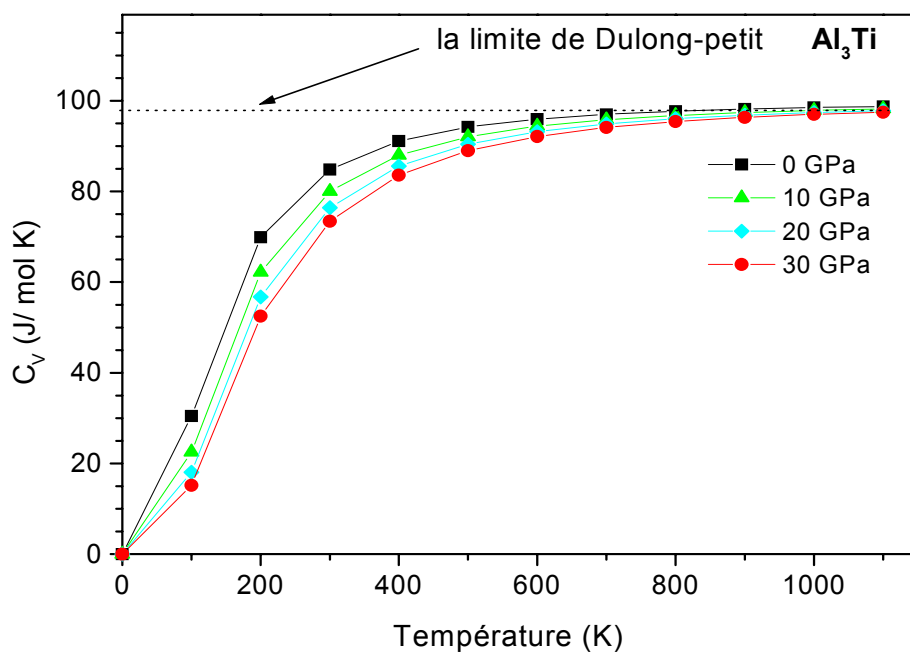
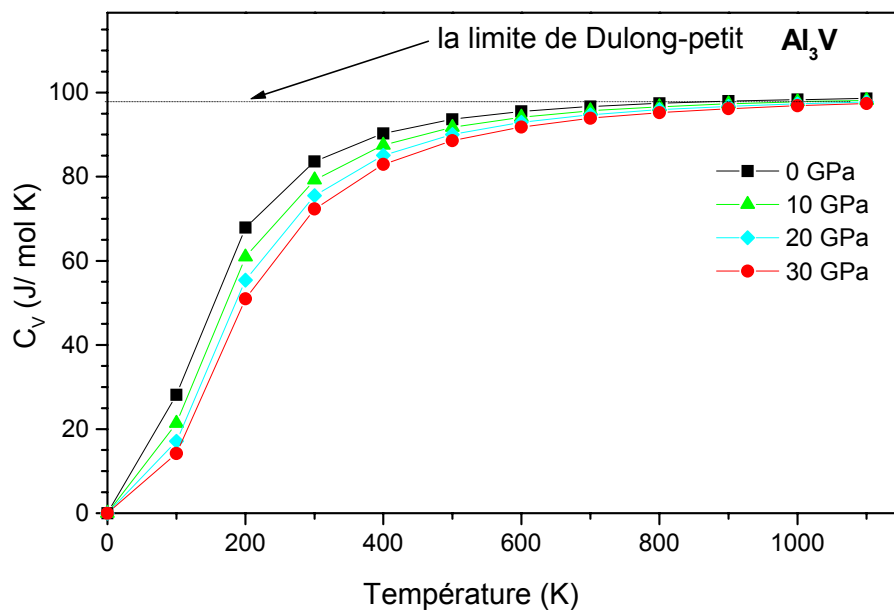


Figure IV-19: Variation de la capacité calorimétrique en fonction de la température aux pressions : 0, 10, 20, et 30 GPa.

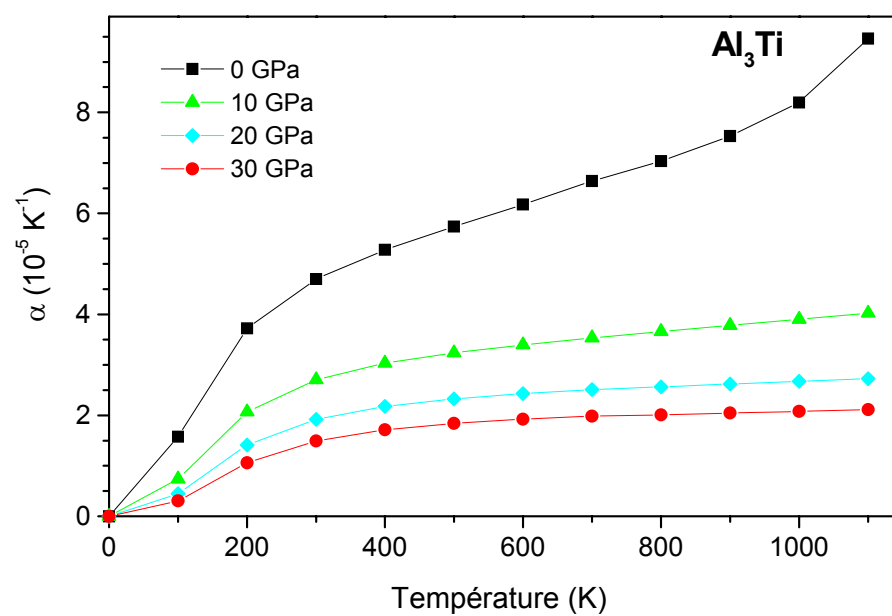
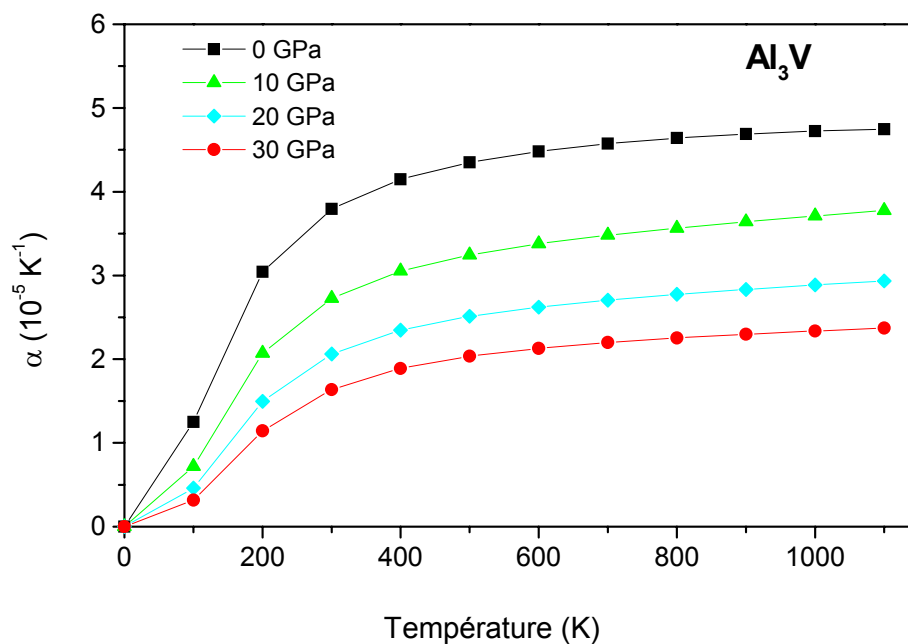


Figure IV-20: Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température aux pressions : 0, 10, 20, et 30 GPa.

Références

- [1] P. Blaha, K.Schwarz, J.Luitz, Wien2k, A Full Potentiel Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of technology, Austria, 2001
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13 244 (1992)
- [3] J.P.Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys.Rev.Lett.* 77, 3865 (1996).
- [4] F. D. Murnhghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [5] R. B. Schwartz, P. B Desch, S. Srinivasan, static and dynamics of alloys phase transformation. New York: plenum Press, 81. (1994).
- [6] M. Krajčí, and J. Hafner, *J. Phys: Condense. Matter.* 14, 024101 (2002).
- [7] M. van Schilfgarde, and M. Asta, D. de Fontaine, and M. van Schilfgarde, *J.Mater.Res.* 8, 2554 (1993).
- [8] Trambly de Laissardière, D. Nguyen Manh, J.P. Julien , F. Cyrot-Lackmann, and D. Mayou, *Phys. Rev. B* 42, 7920 (1995).
- [9] S. Srinivasan, P. B.Desch, R. B. Schwartz, *Scr. Metall. Mater.* 25, 2513 (1991).
- [10] G. Bester and Fähnle, *J. Phys: Condense. Matter.* 13, 11551(2001).
- [11] C. Colinet, and A. Pasturel, *intermetallics*, 10, 751(2002).
- [12] G. Ghosh, S. Vaynman, , M. Asta, , and M. E. Fine, *intermetallics*, 15, 44 (2007).
- [13] M. Nakamura, and K. Kimura, *J. Mat. Sci.* 26, 2208 (1991).
- [14] M. Jahnátek, M. Krajčí, and J. Hafner, *phil. mag*, 87 N° 11,1769 (2007)
- [15] J. M. Stuveand M. J. Ferrante, *US Bureau of Mines Report Invest* ,7834 1(1974).
- [16] T. Hong, T. J. Watson-Yang, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 41, N° 18, 12462 (1990).
- [17] Lehmann, G. and Tant. M., On the numerical calculation of the density of states and related properties, *Phys. Status Solidi B*54, 469 (1972).
- [18] James D.Pack and Hendrik J.Monkhorst . *Phys.Rev* 16-1748 (1977)
- [19] M. Jahnátek, M. Krajčí, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* 71, 024101 (2005).
- [20] M. Weinert, and R. E. Watson, *Phys. Rev. B* 58, N°15, 9732 (1998).
- [21] A. Kokalj, Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale, *Comp. Mat. Sci.* 28, 155-168 (2003).
- [22] A. Kokalj, XCrySDen--a new program for displaying crystalline structures and electron densities, *J. Mol. Graphics Modelling*,17, 176-179 (1999).
- [23] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, 1971

- [24] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 7.
- [25] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996) 45.
- [26] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 44112.
- [27] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 595.
- [28] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 94107.
- [29] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, 2000, 39.
- [30] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. Lond. A* 65 (1952) 49.