

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
*République algérienne démocratique et populaire*  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
*Ministère De L'enseignement Supérieure Et de La Recherche Scientifique*

**UNIVERSITE BADJI MOKHTAR**  
**BADJI MOKHTAR UNIVERSITY**

**جامعة باجي مختار - عنابة**

Faculté Des Sciences  
Département De Physique

*Année 2021*



كلية العلوم  
قسم الفيزياء

— 0000000 —

**THESE**

*Présentée en vue de l'obtention du diplôme de*

**DOCTORAT EN science**

Etude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques  
et thermodynamiques des composés intermétalliques  $Ni_3V$ ,  
 $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  par la méthode des ondes planes augmentées  
linéarisées (FP-LAPW)

**Option: Sciences des matériaux**

par

Abdallah TRADKHODJA

**Directeur de thèse :** Rahima BOULECHFAR Prof. Univ. 20 Aout 1955, Skikda  
**Co-directeur :** Rafik CHEMAM Prof. Univ. Badji Mokhtar, Annaba

Devant le jury

**Président :** Hocine MERADJI Prof. Univ. Badji Mokhtar, Annaba  
**Examineurs :** Kamel ALIOUA Prof. Univ. Med-Cherif Messaadia, Souk Ahras  
Selma TOUAM M.C.A. Univ. Chadli Bendjedid, El Taref  
Samia DRABLIA M.C.A. Univ. Badji Mokhtar, Annaba

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*

*Ma mère*

*La mémoire de mon père*

*Ma femme*

*Mes enfants : Abderrahim et Meriem*

*Mes frères et mes sœurs*

*La famille de ma femme*

*Mes amies*

## *Remerciements*

*Je remercie en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui m'a offert la puissance, la volonté et la santé pour mener ce travail à terme.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique des Rayonnements (LPR), Département de Physique de l'Université **Badji Mokhtar**, Annaba.*

*J'exprime mes remerciements les plus profonds envers ma directrice de thèse Madame **Rahima BOULECHFAR** Professeur à l'Université de Skikda, qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses innombrables connaissances. Qu'elle soit aussi remerciée pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'elle m'a prodigués. Je souhaite exprimer mes meilleurs vœux pour elle et toute sa famille.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect spécialement à Monsieur **Rafik CHEMAM** Professeur à l'Université d'Annaba, pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de ma démarche, pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente. Je lui souhaite tous les succès ainsi qu'à toute sa famille.*

*J'exprime aussi ma gratitude à Monsieur **Hocine MERADJI**, Professeur à l'université d'Annaba, de m'avoir accueilli dans son entourage scientifique, et je le remercie encore pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury.*

*Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **Kamel ALIOUA**, Professeur à l'université de Souk Ahras, à Madame **Selma TOUAM** maitre de conférence A à l'université d'El-Taref, et à Madame **Samia DRABLIA** maitre de conférence A à l'université d'Annaba, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie **Dr.Sabiha Anas Boussaa** maitre de recherche au centre de recherche des semiconducteurs pour l'énergétiques pour son aide précieuse et tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail. Je remercie également tout le personnel administratif du département de physique de l'université d'ANNABA.*

## ملخص

نقدم في هذه الأطروحة دراسة نظرية (**ab-initio**) للخصائص البنيوية والإلكترونية والميكانيكية والديناميك الحرارية للمركبات الفلزية البينية:  $Pt_3V$  و  $Pd_3V$ ،  $Ni_3V$ . مستخدمين طريقة الموجات المستوية المعدلة الخطية لكمون تام (**FP-LAPW**) المتضمنة في البرنامج (**WIEN2k**). وقد استخدمنا لحساب الخصائص البنيوية ثلاثة تقديرات تقريبية للتعبير عن الكمون التبادلي الترابطي، تقريبي التدرج المعمم: (**PBE-GGA**) و (**WC-GGA**)، وكذلك تقريب الكثافة الموضعية المغزلية (**LSDA**). بينما اقتصرنا في بقية الحسابات لاستنباط الخصائص الأخرى على تقريب (**PBE-GGA**) فقط. وقد تم تعيين خصائص المرونة باستخدام برنامج (**Irelast**)، في حين تم تحديد الخصائص الحرارية باستخدام برنامج (**GIBBS2**) المرتكز على نموذج ديبياي (**Debye**) شبه التوافقي. أظهرت حسابات طاقة التكوين ومخططات كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (**TDOS**) استقرار الطور (**DO<sub>22</sub>**) للمركبات الثلاثة ويليه الطور (**D0<sub>23</sub>**)، ومن ثم الطور (**L1<sub>2</sub>**). إضافة إلى ذلك، فقد أظهرت مخططات (**TDOS**) وجود فجوة زائفة عند مستوى فيرمي والتي مردها إلى التهجين الشديد للمدارات: **d-d**. تمت دراسة الخصائص الميكانيكية للمواد الثلاثة قيد الدراسة من خلال حساب ثوابت المرونة (**C<sub>ij</sub>**) والمعاملات المستخلصة منها كمعامل يونغ ودرجة حرارة ديبياي ودرجة الانصهار. علاوة على ذلك، فقد تم استخدام عامل تباين الخواص والتصوير ثلاثي الأبعاد لمعامل يونغ لتقييم تباين المرونة للأنظمة المدروسة، واستخلصنا أن المركبات الثلاثة لينة. بالإضافة إلى ذلك فقد تم تقصي تأثير درجة الحرارة والضغط على كل من: ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية (**B**)، السعة الحرارية (**C<sub>v</sub>**)، معامل التمدد الحراري ( $\alpha$ ) ودرجة حرارة ديبياي ( **$\Theta_D$** ).

## الكلمات المفتاحية

مركب فلزي بيني، **FP-LAPW**، **WIEN2k**، طاقة التكوين، طاقة الربط، الطور **D0<sub>22</sub>**، فجوة زائفة، المرونة، درجة حرارة ديبياي، معامل يونغ، الليونة.

**Abstract**

In this manuscript we present a theoretical study (*ab-initio*) of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of the intermetallic compounds **Ni<sub>3</sub>V**, **Pd<sub>3</sub>V** and **Pt<sub>3</sub>V** using the Full Potential Augmented Linearized Plane Wave Method (**FP-LAPW**), which is implemented in the **WIEN2k** code. The structural properties were calculated employing three approximations to treat the exchange-correlation potential: the generalized gradient approximations **PBE-GGA** and **WC-GGA**, as well as the local spin density approximation (**LSDA**). While, for the rest of the calculations, only the **PBE-GGA** approximation was applied. The elastic properties were determined by the **Irelast** package, while the thermal properties were performed using the **GIBBS2** software based on the **Debye** quasi-harmonic model.

The calculations of the formation enthalpies, and the total density of state spectra (**TDOS**), suggested the stability of the **DO<sub>22</sub>** phase for all compounds, followed by **DO<sub>23</sub>**, then **L1<sub>2</sub>**. Also, the presence of a pseudogap at the Fermi level, caused by the strong *d-d* hybridization has been shown by (**TDOS**).

The mechanical behavior of the three considered compounds was studied through the calculation of the elastic constants (**C<sub>ij</sub>**) and its deduced parameters: Young's modulus, Debye temperature and the melting point. Moreover, the elastic anisotropy of the studied compounds was evaluated via the determination of the anisotropy parameter, along with the 3D visualization of Young's modulus. We found that the three compounds exhibit ductile behavior.

The effect of the temperature and the pressure on the lattice parameters, bulk modulus (**B**), heat capacity (**C<sub>v</sub>**), thermal expansion coefficient (**α**) and the Debye temperature (**Θ<sub>D</sub>**) were investigated.

**Keywords**

Intermetallic compound, FP-LAPW, WIEN2k, formation enthalpy, cohesive energy, DO<sub>22</sub> phase, pseudogap, elasticity, Debye temperature, Young's modulus.

## Résumé

Nous présentons dans ce manuscrit une étude théorique (*ab-initio*) des propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermodynamiques des composés intermétalliques  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k. Les propriétés structurales, ont été calculées en appliquant trois approximations pour le potentiel d'échange-corrélation: les approximations du gradient généralisées PBE-GGA et WC-GGA, ainsi que l'approximation de la densité locale du spin (LSDA). Pour le reste des calculs, seule l'approximation PBE-GGA a été employée. Les propriétés élastiques ont été déterminées à l'aide du paquet Irelast, tandis que les propriétés thermiques ont été effectuées en utilisant le programme GIBBS2 basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye.

Les calculs des énergies de formation et les spectres de la densité d'états électronique totale (TDOS) suggèrent la stabilité de la phase  $\text{D0}_{22}$  pour les trois composés, suivie par la phase  $\text{D0}_{23}$ , puis la phase  $\text{L1}_2$ . Aussi, la présence d'un pseudogap au niveau de Fermi provoqué par la forte hybridation *d-d* a été mise en évidence par (TDOS).

Le comportement mécanique des trois matériaux considérés a été étudié à travers le calcul des constantes élastique ( $\text{C}_{ij}$ ) et les paramètres déduits comme : le module d'Young, température de Debye et de fusion. La détermination du paramètre d'anisotropie et la visualisation en 3D du module d'Young pour évaluer l'anisotropie élastique des systèmes étudiés.

L'effet de la température et la pression sur les paramètres de maille, le module de compressibilité ( $\text{B}$ ), la capacité calorifique ( $\text{C}_V$ ), le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) et la température de Debye ( $\Theta_D$ ) ont été étudiés.

## Mots clés

Composé intermétallique, FP-LAPW, WIEN2k, énergie de formation, énergie de cohésion, la phase  $\text{D0}_{22}$ , pseudogap, élasticité, température de Debye, module d'Young.

## Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	01
<b><i>Chapitre I- Généralités sur les matériaux étudiés</i></b>	
I-1. Les composés intermétalliques .....	3
I-2. Les composés à base de vanadium .....	4
I-2.1. Intérêt et applications des composés intermétalliques Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V .....	4
I-2.2. Ductilité .....	4
I-2.3. Pseudogap .....	5
I-3. Diagrammes de phases .....	6
I-3.1. Système Ni-V .....	6
I-3.2. Système Pd-V .....	8
I-3.3. Système Pt-V .....	9
I-4. La structure cristalline des composés Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V .....	11
I-4.1. La structure L1 <sub>2</sub> .....	11
I-4.2. La structure D0 <sub>22</sub> .....	12
I-4.3. La structure D0 <sub>23</sub> .....	13
I-5. Etude des composés Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V .....	13
<i>Références</i> .....	15
<b><i>Chapitre II-La théorie de la fonctionnelle de la densité</i></b>	
II-1. Introduction .....	17
II-2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	18
II-3. Approximation de Hartree-Fock .....	19
II-4. La théorie de la fonctionnelle de la densité .....	20
II-4. 1. Les théorèmes Hohenberg et Kohn .....	21
II-4. 2. Les équations de Kohn-Sham .....	22

II-4. 3. Approximations pour la résolution des équations de kohn-Sham.....	23
II-4. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	23
II-4. 3. 2. Approximation de gradient généralisé (GGA).....	24
II-4. 4. La résolution des équations de Kohn-Sham .....	25
<i>Références</i> .....	27

### ***Chapitre III-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW***

III-1. Introduction .....	28
III-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	28
III-3. La méthode LAPW .....	30
III-3.1. Le rôle d'énergie de linéarisation $E_l$ .....	31
III-3.2. Construction des fonctions radiales non relativistes .....	32
III-3.3. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$ .....	34
III-3.4. Détermination des potentiels .....	35
III-3.4.1. Résolution de l'équation de Poisson .....	35
III-3.4.2. Potentiel d'échange-corrélation .....	37
III-4. Concept de la méthode FP-LAPW .....	37
III-5. Le code Wien 2k .....	38
<i>Références</i> .....	41

### ***Chapitre IV-Résultats et discussions***

IV-1. Introduction .....	42
IV-2. Détail de calculs .....	42
IV-3. Test de convergences .....	43
IV-4. Propriétés structurales .....	45
IV-4. 1. Stabilité de phase .....	45
IV-4. 2. Calcul de l'énergie totale .....	49
IV-5. Propriétés électroniques .....	55



IV-5. 1. Structure de bandes .....	55
IV-5 .2. Densité d'états .....	56
IV-5. 3. La densité de charge .....	63
IV-6. Propriétés mécaniques .....	67
IV.6. 1. les constantes et modules élastiques .....	67
IV-7. Propriétés thermodynamiques .....	73
IV-7. 1. Formalisme du modèle quasi harmonique de Debye .....	74
IV-7. 2. Résultats et discussions .....	75
IV-7. 2.1 Effet de la température et de la pression .....	76
<i>Références</i> .....	84
<b><i>Conclusion générale</i></b>	
Conclusion générale .....	88

## Liste Des Figures

Figure I-1: Diagramme de phase du système Ni-V [25].....	6
Figure I-2: Diagramme de phase du système Pd-V [29].....	8
Figure I-3: Diagramme de phase du système Pt-V [36].....	10
Figure I-4: La structure $L1_2$ .....	12
Figure I-5: La structure $D0_{22}$ .....	12
Figure I-6: La structure $D0_{23}$ .....	13
Figure II-1: Procédure de calcul du champ auto-cohérent (SCF).....	26
Figure III-1: Partition de l'espace selon la méthode APW : sphères atomiques et région interstitielle .....	28
Figure III-2: La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la "pseudo-charge" .....	36
Figure III-3: Le déroulement d'un cycle de calcul dans le code WIEN2k .....	40
Figure IV-1: Variation de l'énergie totale en fonction de $RK_{max}$ pour $Ni_3V$ dans les approximations : (a) PBE-GGA, (b) LSDA et (c) WC-GGA pour la structure $D0_{22}$ .....	44
Figure IV-2: Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k spéciaux pour $Ni_3V$ dans les structures : (a) $L1_2$ , (b) $D0_{22}$ et (c) $D0_{23}$ dans l'approximation PBE-GGA .....	45
Figure IV-3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés $Ni_3V$ , $Pd_3V$ et $Pt_3V$ dans les structures $D0_{22}$ , $D0_{23}$ , et $L1_2$ pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) en utilisant l'approximation PBE-GGA .....	47
Figure IV-4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport c/a pour le composé $Ni_3V$ dans les structures : $D0_{22}$ , $D0_{23}$ et $L1_2$ .....	52
Figure IV-5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport c/a pour le composé $Pd_3V$ dans les structures : $D0_{22}$ , $D0_{23}$ et $L1_2$ .....	53
Figure IV-6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport c/a pour le composé $Pt_3V$ dans les structures : $D0_{22}$ , $D0_{23}$ et $L1_2$ .....	54
Figure IV-7: La structure de bande des composés $Ni_3V$ , $Pd_3V$ et $Pt_3V$ dans la structure $D0_{22}$ en utilisant l'approximation PBE-GGA .....	56
Figure IV-8: La densité d'états totale des composés $Ni_3V$ , $Pd_3V$ et $Pt_3V$ dans les structures $L1_2$ , $D0_{22}$ et $D0_{23}$ en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.....	57
Figure IV-9: La densité d'états spin polarisé totale et partielle des composés $Ni_3V$ , $Pd_3V$ et $Pt_3V$ dans la structure $D0_{22}$ en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro .....	58

Figure IV-10: La densité d'états spin polarisé totale et partielle des composés Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>23</sub> en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro ....	59
Figure IV-11: La densité d'états spin polarisé totale et partielle des composés Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure L1 <sub>2</sub> en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro .....	60
Figure IV-12: Cellule élémentaire de M <sub>3</sub> V (M=Ni, Pd, Pt) dans la structure D0 <sub>22</sub> , où les trois types de liaisons covalentes sont indiqués .....	63
Figure IV-13: Tracé du contour de la densité de charge de valence du composé Ni <sub>3</sub> V dans les plans : (a) Z=0, (b) Z=0,25 et (c) Y=0,5, pour la structure D0 <sub>22</sub> , dans la gamme de 0 à 1 e/Å <sup>3</sup> .....	64
Figure IV-14: Tracé du contour de la densité de charge de valence du composé Pd <sub>3</sub> V dans les plans : (a) Z=0, (b) Z=0,25 et (c) Y=0,5, pour la structure D0 <sub>22</sub> , dans la gamme de 0 à 1 e/Å <sup>3</sup> .....	65
Figure IV-15: Tracé du contour de la densité de charge de valence du composé Pt <sub>3</sub> V dans les plans : (a) Z=0, (b) Z=0,25 et (c) Y=0,5, pour la structure D0 <sub>22</sub> , dans la gamme de 0 à 1 e/Å <sup>3</sup> .....	66
Figure IV-16: Dépendance directionnelle (3D) du module d'Young pour Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V, et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> . Les unités des axes sont en (GPa) .....	72
Figure IV-17: Effets de la température sur le volume de la cellule unitaire à différentes pressions : 0, 10, 20,30 et 40 GPa, pour Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> .....	76
Figure IV-18: Comparaison de l'effet de la température sur le paramètre de maille des trois composés Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> à pression nulle.....	77
Figure IV-19: Variation du module de compressibilité avec la pression aux températures : 0, 300, 600, 900, 1300 K pour Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> .....	78
Figure IV-20: Comparaison de l'effet de la température sur le module de compressibilité des trois composés Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> à pression nulle.....	78
Figure IV-21: Variation de la capacité calorimétrique en fonction de la température aux pressions: 0, 10, 20, 30 et 40 GPa, pour Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> .....	79
Figure IV-22: Comparaison de l'effet de la température sur le coefficient de la dilatation thermique des trois composés Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> à pression nulle...	80
Figure IV-23 : Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la température aux pressions: 0, 10, 20, 30 et 40 GPa, pour Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> .....	81

Figure IV-24: Comparaison de l'effet de la température sur la capacité calorimétrique des trois composés Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> à une pression donnée (nulle).....	81
Figure IV-25: Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la température aux pressions: 0, 10, 20, 30 et 40 GPa, pour Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> .....	82
Figure IV-26: Comparaison de l'effet de la température sur la température de Debye $\theta_D$ des trois composés Ni <sub>3</sub> V, Pd <sub>3</sub> V et Pt <sub>3</sub> V dans la structure D0 <sub>22</sub> à une pression donnée (nulle).....	83

## Liste Des Tableaux

Tableau I-1: Structure des phases intermédiaires dans le système Ni-V .....	7
Tableau I-2: Structure des phases intermédiaires dans le système Pd-V .....	9
Tableau I-3: Structure des phases intermédiaires dans le système Pt-V .....	11
Tableau IV-1: Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin ( $R_{MT}$ ) (a.u) pour les trois composés dans les trois structures: $L1_2$ , $D0_{22}$ et $D0_{23}$ .....	43
Tableau IV-2: Différence d'énergie $\delta E1$ , $\delta E2$ et $\delta E3$ (meV /atome), enthalpie de formation $\Delta H_f$ (eV.atom-1 /KJ.mol-1), référé à Ni (CFC), Pt (CFC), Pd (CFC) et V (CC), et l'énergie cohésive $E_c$ (eV /atome), pour $Ni_3V$ , $Pd_3V$ et $Pt_3V$ .....	48
Tableau IV-3: Les paramètres du réseau a(Å) et c(Å), le rapport c/a, le module de compressibilité $B$ (GPa), et sa dérivée $B'$ pour les trois composés dans les structures $D0_{22}$ , $D0_{23}$ , et $L1_2$ comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques .....	51
Tableau IV-4: Densité d'états total au niveau de Fermi $N(E_F)$ (états/eV f.u), nombre d'électrons de liaison par atome nb avec contribution de l'orbitale atomique à la liaison, coefficient de chaleur spécifique électronique $\gamma_{th}$ (mJ/mol. $K^2$ ), $n_{\uparrow}(E_F)$ , $n_{\downarrow}(E_F)$ DOS au niveau de Fermi pour spin up et spin down respectivement, degré de polarisation P %, moment magnétique atomique totale et interstitiel $\mu$ (en $\mu_B$ ), pour les composés $Ni_3V$ , $Pd_3V$ et $Pt_3V$ dans les structures $D0_{22}$ , $D0_{23}$ et $L1_2$ .....	61
Tableau IV-5: Constantes élastiques calculées (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G(GPa), module de Young E(GPa), rapport B/G, Rapport de Poisson $\nu$ , pression de Cauchy (GPa) et indice d'anisotropie universel $A^U$ , des composés $Ni_3V$ , $Pd_3V$ et $Pt_3V$ , en utilisant PBE-GGA dans la phase $D0_{22}$ .....	68
Tableau IV-6: Vitesse longitudinale, transversale et moyenne du son (m/s), température de Debye $\Theta_D$ (K) et température de fusion (K) pour les composés $Ni_3V$ , $Pd_3V$ et $Pt_3V$ dans la structure $D0_{22}$ .....	70
Tableau IV-7: Les valeurs calculées de : module de compressibilité (isotherme $B_T$ et adiabatique $B_S$ ), capacité calorifique ( $C_v$ et $C_p$ ), coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ), température de Debye ( $\theta_D$ ) et paramètre Grüneisen ( $\gamma$ ) à (P= 0 GPa, T= 300 K). Pour les composés $Ni_3V$ , $Pd_3V$ et $Pt_3V$ dans la structure $D0_{22}$ .....	75

# *Introduction Générale*

## **Introduction Générale**

La science des matériaux a une longue intéressante histoire. L'avènement de systèmes informatiques puissants dans les dernières années ont permis de développer les théories du premier principe. Théories construites sur les lois de la nature visant à décrire des matériaux réels par opposition à des systèmes modèles. Parmi les matériaux attractifs, nous trouvons les composés intermétalliques qui se forment sous certaines conditions de pression et de température. En particulier les composés à base de vanadium et les métaux de transition (TMs) occupent une position privilégiée dans le domaine des sciences des matériaux, en raison de leur résistance à haute température et facteur de contrainte thermique élevés.

De nombreuses recherches récentes ont été axées sur les alliages de vanadium (V), et des efforts considérables ont été faits pour améliorer leurs performances de fusion. En outre, les alliages ordonnés à longue portée, tels que  $\text{Ni}_3\text{V}$ , qui est considéré comme l'un des matériaux de structure, combinant résistance à hautes températures, ductilité, maniabilité et stabilité structurale. On retrouve également les composés  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  qui ont prouvé leur présence dans le domaine de catalyse où de très petites particules de  $\text{Pt}_3\text{V}$  ont été synthétisées avec succès montrant une amélioration de l'activité catalytique et une stabilité de l'oxydation du méthanol par rapport au Pt pur. De plus,  $\text{Pt}_3\text{V}$  montre un effet Kerr magnéto-optique important et bonnes performances de lecture.

Les composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$ , comme de nombreux composés intermétalliques ordonnés de formule stœchiométrique  $\text{A}_3\text{B}$ , cristallisent dans la structure cubique  $\text{L1}_2$  (*cP4*) et dans les structures tétragonale  $\text{D0}_{22}$  (*tI8*) et  $\text{D0}_{23}$  (*tII6*). Beaucoup des études théoriques portant sur les ces composés ont été réalisées, et la majorité de ces études ont été consacrées à la structure  $\text{L1}_2$  ou  $\text{D0}_{22}$ .

Dans cette thèse nous présentons une étude théorique des composés intermétalliques  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  pour aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, et thermodynamiques de ces composés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), et le modèle quasi-harmonique de Debye pour étudier les propriétés thermodynamiques. Tout d'abord, nous avons abordé la stabilité des trois composés dans les phases tétragonales  $\text{D0}_{22}$  et  $\text{D0}_{23}$ , et la phase cubique  $\text{L1}_2$ , en tenant

compte de la polarisation du spin. En plus du calcul des paramètres de maille à l'équilibre, nous avons également pu déterminer les valeurs des énergies de cohésion, ainsi que les enthalpies de formation dans les trois phases précédemment mentionnés. En ce qui concerne les propriétés électroniques, nous avons calculé la structure de bandes d'énergie, la densité d'état totale et partielle, ainsi que la densité de charge dans les différents plans atomiques. Pour les propriétés mécaniques nous avons déterminé les valeurs des constantes élastiques et les paramètres déduits comme le module d'Young et la température de Debye et de fusion. Finalement, nous avons examiné les propriétés thermodynamiques dans un intervalle de température allant de 0 à 1100 K, tandis que l'effet de pression est effectué dans la gamme de 0 à 40 GPa.

Le contenu de ce manuscrit est présenté en quatre chapitres, une introduction générale, et une conclusion générale. Le premier chapitre est une présentation de l'état de l'art sur les composés intermétalliques, les composés à base de vanadium, et en particulier  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$ . Le deuxième chapitre à contenu théorique traite les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que son évolution. Le troisième chapitre est dédié à la description de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) employée dans ce travail ainsi que le code de calcul WIEN2k. Le quatrième et dernier chapitre comprend les résultats théoriques obtenus et les commentaires et discussions. A l'issue de ces quatre chapitres, une conclusion résume les principaux résultats de ce travail.



# *Chapitre I*

## *Généralités sur les matériaux étudiés*

## I-1. Les composés intermétalliques

Les composés intermétalliques, sont des alliages comprenant deux ou plusieurs éléments métalliques de proportions définies sous certaines conditions de pression et température, dont la structure cristalline diffère souvent de celle de ses constituants. En général lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide, il peut se former de nouvelles phases : AB,  $A_3B$ ,  $AB_3$  .... On parle de phases intermédiaires qui sont différentes de celle des métaux de base. Le composé formé est dit composé intermétallique seulement et seulement si la phase intermédiaire n'existe qu'à l'état ordonné. La formation des intermétalliques est gouvernée par la forte différence d'électronégativité des atomes de l'alliage, où la densité électronique devient hétérogène, la liaison n'est plus strictement métallique mais devient partiellement covalente ou ionique. Leur stabilité dépend de plusieurs facteurs : la concentration électronique (facteur de valence), le diamètre des atomes constitutifs (facteur de taille), et la différence d'électronégativité (facteur électrochimique). Selon la prédominance de ces facteurs on distingue généralement pour les phases intermédiaires:

- Les phases de Hume-Rothery: ces désignations sont liées aux travaux de Hume- Rothery [1], et Westgren et Phragmen [2] qui remontent à 1926. Ils ont remarqué qu'une multitude de composés connus se cristallisent dans le même type structural, lorsque le nombre d'électrons de valence par atome ( $e/a$ ) correspond à des valeurs bien définies, comme pour les composés CuZn,  $Cu_3Al$  et  $Cu_5Sn$  de type tungstène (W) dont le rapport ( $e/a$ ) est équivalent à  $3/2$ .
- Les phases de Laves [3 - 6]: de composition stœchiométrique  $A_2B$ , ordonné forment le plus grand groupe de phases intermétalliques, se cristallisent dans les structures : cubique de type  $MgCu_2$ , et hexagonale de type  $MgZn_2$  ou  $MgNi_2$ .
- Les phases de Hägg: cette dénomination fait référence au cristallographe G. Hägg [7] qui avait remarqué qu'un certain nombre de composés des métaux de transition avec des éléments non-métallique de faibles taille (C, B, N, H, O) ont des structures où ces dernières occupent les sites interstitiels dans le réseau cubique à faces centrées, ou réseau cubique centré tels que : TiC, ZrC, TiN,  $Ta_2C$ ,  $Mo_2C$ ,  $Fe_3C$ .

## I- 2. Les composés à base de vanadium

Les alliages à base de vanadium (V) et métaux de transition (MT) sont des composés attrayants en raison de leur résistance à haute température, conductivité thermique relativement élevée et faible coefficient de dilatation thermique, ce qui entraîne des contraintes thermiques plus faibles pour un flux de chaleur donné [8]. De nombreuses recherches se sont concentrées sur les alliages de vanadium contenant du Cr et du Ti, et des efforts considérables ont été déployés pour améliorer les performances de fusion. Ils sont également de bons candidats pour le revêtement de certains réacteurs de quatrième génération, tels que les réacteurs refroidis au sodium et les réacteurs refroidis au gaz. En outre, les alliages ordonnés à longue distance:  $\text{Co}_3\text{V}$ ,  $\text{Ni}_3\text{V}$  et  $\text{Fe}_3\text{V}$  constituent une classe considérable de matériaux de structure combinant à la fois résistance à haute température, ductilité, maniabilité et stabilité structurale à long terme [9].

### I-2.1. Intérêt et applications des composés intermétalliques $\text{Ni}_3\text{V}$ , $\text{Pd}_3\text{V}$ et $\text{Pt}_3\text{V}$

Pratiquement, le composé ordonné  $\text{Ni}_3\text{V}$  a été utilisé comme phase de renforcement dans certains superalliages commerciaux à base de nickel. En outre, cet alliage joue un rôle important en tant que phase constitutive principale dans les composés intermétalliques biphasés  $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{V}$  qui ont attiré l'attention en tant que nouveau type de matériaux à haute température [10]. Quant aux deux composés  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$ , ils ont prouvé leur présence dans le domaine de catalyse. Zhiming Cui *et al.* [11] ont réussi à synthétiser des particules ultra-petites du composé  $\text{Pt}_3\text{V}$  présentant une activité catalytique et une stabilité accrue pour l'oxydation du méthanol par rapport au Pt pur. Dans le même contexte, Sufen Liu et ses collaborateurs [12] ont pu synthétiser avec succès des nanoparticules de l'alliage  $\text{Pd}_3\text{V}$  pour la réaction de réduction de l'oxygène avec une amélioration de l'activité catalytique. De plus, le composé  $\text{Pt}_3\text{V}$  présente un effet Kerr magnéto-optique important et de bonnes performances de lecture [13].

### I-2.2. Ductilité

Les alliages intermétalliques ordonnés présentent généralement une faible ductilité et une rupture fragile, ce qui limite considérablement leur utilisation en tant que matériaux de structure. La fragilité d'un alliage donné peut être attribuée à l'une des deux causes principales, à savoir au nombre insuffisant de systèmes de glissement et à la faiblesse des joints de grains. De nombreux alliages ordonnés cristallisés dans les systèmes de basse

symétrie n'offrent pas de suffisants systèmes de glissement pour approuver des déformations plastiques importantes [14]. La structure cubique  $L1_2$  est caractérisée par un nombre élevé de symétries (48 opérations), qui correspond à un nombre suffisant de systèmes de glissement, ce qui est à l'origine d'une meilleure ductilité. En revanche, les structures tétragonale  $DO_{22}$  et  $DO_{23}$  possèdent un nombre réduit de symétries (16 opérations) et par conséquent un nombre insuffisant de systèmes de glissement, ce qui les rend très fragile. Pour remédier à ce problème, des tentatives ont été effectuées pour transformer la structure non cubique en  $L1_2$  par l'addition d'un élément pour former une structure ternaire [15-17]. Le travail de Liu [14] était focalisé sur le durcissement des phases non cubiques de  $Co_3V$  (hexagonale) et de  $Ni_3V$  (tétragonale) par l'addition du fer. D'autres systèmes intermétalliques fragiles ont été étudiés, notamment  $Al_3Ti$  [18],  $Al_3Nb$  [19] et  $Al_3Zr$  [20]. Parmi les éléments ajoutés à la structure  $DO_{22}$  ( $Al_3Ti$ ) pour former la phase cubique  $L1_2$ , on trouve Cu, Ni, Zn, Fe, Mn et Cr. D'autre part, les éléments suivants Cr, Fe, Ni et Cu ont été ajoutés à la structure  $DO_{23}$  ( $Al_3Zr$ ). Aucun des alliages mentionnés ci-dessus n'a montré de ductilité utile, bien que S. Zhang et ses collaborateurs [21] aient trouvé un peu moins de 0,5% de déformation dans les essais de flexion à quatre points pour la phase  $L1_2$  formée après l'addition du Cr et Mn à  $Al_3Ti$ .

### I-2.3.Pseudogap<sup>1</sup>

Les alliages composés d'éléments métalliques sont usuellement censés présenter des caractères métalliques. Toutefois, dans la plupart des composés intermétalliques ordonnés, la présence d'une vallée profonde a été observée dans la courbe de la densité d'états (DOS)[22-23] localisée au voisinage du niveau de Fermi ( $E_F$ ) et cette vallée profonde est appelée "pseudogap". Généralement ce pseudogap dans les composés intermétalliques ordonnés est attribué au :

- Transfert de charge ou à l'ionicté;
- L'hybridation ou à la covalence ;
- La résonance des orbitales  $d$ .

Si les constituants des composés intermétalliques offrent des électrons dans la même gamme d'énergie, leurs fonctions d'onde sont fortement mélangées les unes aux autres et cette hybridation covalente augmente la force de liaison, ce qui implique un transfert d'électrons vers une gamme d'énergie inférieure, produisant ainsi un pseudogap. Dans les métaux de transition et leurs composés, la présence des états  $d$  étroits près du niveau de Fermi tirés vers

---

\* Le terme "pseudogap" a été introduit pour la première fois par Mott (voir N.F.Mott, 1969, *Phil.Mag.* **19** 835) pour indiquer un minimum dans la densité d'états électroniques au niveau de Fermi.

une gamme d'énergie inférieure du niveau de Fermi, en raison de l'effet de résonance faisant apparaître une vallée profonde plus proche de  $E_F$  [24]. L'apparition du pseudogap dans la courbe de la densité d'états (DOS) est une bonne indication de la présence de liaisons covalentes. En outre, les calculs de la structure de bande de plusieurs composés intermétalliques ont montré que leur stabilité structurale est associée à la position du niveau de Fermi  $E_F$  par rapport au pseudogap.

### I-3. Diagrammes de phases

Préalablement à l'étude des composés intermétalliques une connaissance des diagrammes d'équilibre (diagrammes de phases) correspondants s'avère indispensable. Cela nous fournit des informations sur la phase dans laquelle se trouve l'alliage pour une température et une composition donnée.

#### I-3.1. Système Ni-V

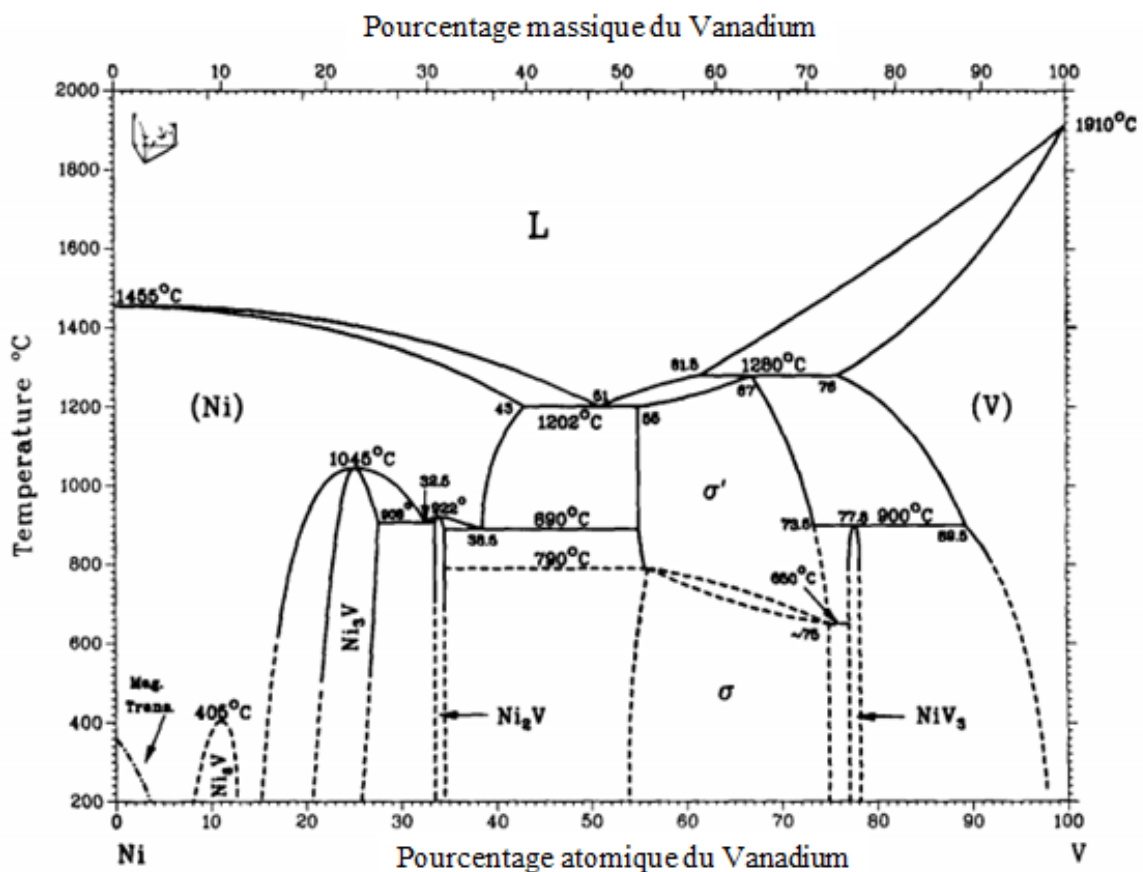


Figure I-1: Diagramme de phases du système Ni-V [25].

La figure I-1 montre le diagramme de phase du système binaire Ni-V [25], et illustre le fait que V a une très grande solubilité dans le Ni(CFC), cette solubilité atteint sa valeur maximale à 43% at. de V, autour de 1202 °C. En contrepartie, la solubilité de Ni dans V(CC) est maximale à 76% at. de V, à une température de 1280 °C. Ce système contient cinq phases intermétalliques stables à savoir: Ni<sub>8</sub>V, Ni<sub>3</sub>V, Ni<sub>2</sub>V,  $\sigma$  et NiV<sub>3</sub>. Plus de détails sur chaque phase sont présentées dans le tableau I-1. La phase tétragonale ordonnée (Ni<sub>8</sub>V) se forme à partir de la solution solide riche en Ni pour les compositions atomiques comprises entre environ 8 à 13% at. de V, à une température critique de l'ordre 405 °C.

La phase Ni<sub>3</sub>V qui se forme dans la structure D0<sub>22</sub> existe sur une plage d'homogénéité allant de 22,7 à 27,5% at. de V, à température inférieure à 1045 °C.

Au-Dessous de 922 °C ; la phase orthorhombique (Ni<sub>2</sub>V) de type MoPt<sub>2</sub> apparaît à environ 33,5 et 34,5% at. de V. Le domaine d'existence de la phase  $\sigma$  (D8<sub>b</sub>) est très large dans la plage des hautes et basses températures. Greenfield et Beck [26] ont déterminé les valeurs respectives limites comme 55 et 68,5% at. de V, à 1200 °C. Cependant, comme observé dans plusieurs autres systèmes, la phase  $\sigma$  n'est pas stable à basse température où une transformation réversible en phase  $\sigma'$  peut avoir lieu [27], mais Stevens et Carlson [27] n'ont pas identifié cette transformation de phase. La phase (NiV<sub>3</sub>) qui se forme dans la structure cubique A15 à 900 °C, existe à la composition de 77 à 78% at. de V.

**Tableau I-1:** structure des phases intermédiaires dans le système Ni-V.

Phase	Structure	Système cristallin	Prototype	Symbole de Pearson	Groupe spatial
Ni <sub>8</sub> V	-	Tétragonal	NbNi <sub>8</sub>	<i>tI18</i>	<i>I4/mmm</i> (139)
Ni <sub>3</sub> V	D0 <sub>22</sub>	Tétragonal	Al <sub>3</sub> Ti	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i> (139)
Ni <sub>2</sub> V	-	Orthorhombique	MoPt <sub>2</sub>	<i>oI6</i>	<i>Immm</i> (71)
$\sigma$	D8 <sub>b</sub>	Tétragonal	$\sigma$ CrFe	<i>tP30</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i> (136)
NiV <sub>3</sub>	A15	Cubique	Cr <sub>3</sub> Si	<i>cP8</i>	<i>Pm<math>\bar{3}</math>n</i> (223)

## I-3.2. Système Pd-V

La figure I-2 présente le diagramme d'équilibre de phase du système binaire Pd-V [29].

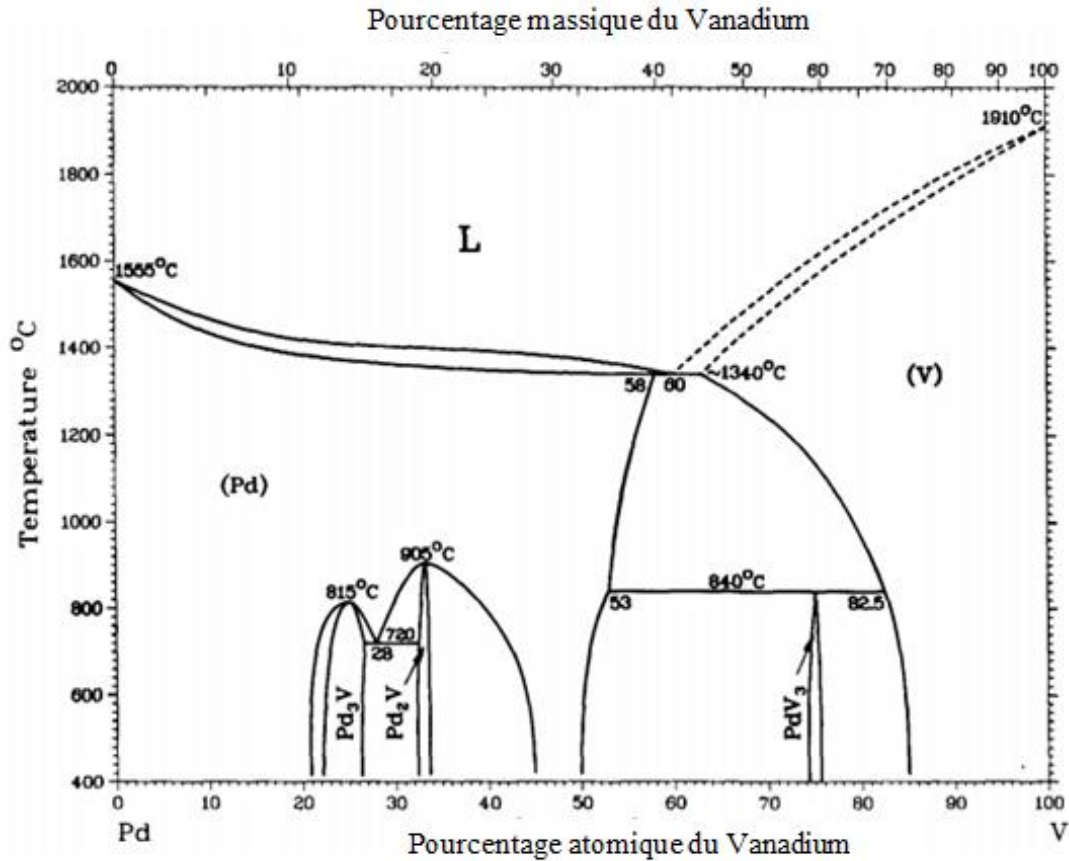


Figure I-2: Diagramme de phase du système Pd-V [29].

Ce système d'équilibre a fait l'objet de plusieurs études [30-34], où il apparaît trois phases intermétalliques Pd<sub>3</sub>V, Pd<sub>2</sub>V, et PdV<sub>3</sub>. Cependant, Cheng et ses collaborateurs [35] ont mis en évidence la présence de la phase Pd<sub>8</sub>V de type (Pt<sub>8</sub>Ti) stable pour des compositions de 15% at. de V, à une température critique légèrement inférieure à 400 °C.

La figure I-2 montre l'existence des solutions solides suivantes :

- la solution solide de V (CC) avec une large gamme d'homogénéité marquant une solubilité très élevée du palladium dans le vanadium à environ 62% at. de V, autour de 1340 °C ;
- la solution solide du Pd (CFC) existe aussi pour une large plage d'homogénéité, où la solubilité du vanadium (V) dans le palladium (Pd) atteint sa valeur maximale à environ 8%

at. de V, autour de 1340 °C. Pour des concentrations entre 22 -26% at. de V, la phase d'équilibre Pd<sub>3</sub>V (D0<sub>22</sub>) se produit à 815 °C. La phase Pd<sub>2</sub>V de type (MoPt<sub>2</sub>) apparaît avec une gamme d'homogénéité étroite à environ 33% at. de V, à 905 °C. La phase PdV<sub>3</sub> (A15) est formée par une transformation péritectique à 840 °C avec une plage d'homogénéité très étroite. En outre Waterstrat [34] a trouvé que la plage d'homogénéité de cette phase s'étend de 83,6 à 87,0% at. de V, au-dessous de 800 °C. Le tableau I-2 regroupe les détails des phases mentionnées ci-dessus.

**Tableau I-2:** Structure des phases intermédiaires dans le système Pd-V.

Phase	Structure	Système cristallin	Prototype	Symbole de Pearson	Groupe spatial
Pd <sub>8</sub> V	-	Tétragonal	TiPt <sub>8</sub>	<i>tI18</i>	<i>I4/mmm</i> (139)
Pd <sub>3</sub> V	D0 <sub>22</sub>	Tétragonal	Al <sub>3</sub> Ti	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i> (139)
Pd <sub>2</sub> V	-	Orthorhombique	MoPt <sub>2</sub>	<i>oI6</i>	<i>Immm</i> (71)
PdV <sub>3</sub>	A15	Cubique	Cr <sub>3</sub> Si	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i> (223)

### I-3.3. Système Pt-V

Ce système a été étudié principalement par Waterstrat [34], ensuite, il a été réexaminé par Smith [35]. Le système Pt-V comme l'indique la figure I-3 [36], est constitué de deux phases de solution solides V(CC) et Pt (CFC) et quatre composés intermétalliques stables (Pt<sub>3</sub>V( $\beta$ ), Pt<sub>2</sub>V( $\gamma$ ), PtV( $\delta$ ) et PtV<sub>3</sub> ( $\epsilon$ )) avec des plages d'homogénéité finies. Récemment Nxumalo et Lang [37] ont rapporté l'existence de la phase ordonnée Pt<sub>8</sub>V stable en dessous de 810°C. Certains détails de ces structures sont résumés dans le tableau I-3. Cependant, la stabilité de cette phase demeure inconnue. La phase D0<sub>22</sub> semble se former à partir de la solution solide du Pt (CFC) selon une réaction ordre -désordre qui se produit à 1015 °C avec un domaine d'homogénéité délimité de 23,5 à 26,5% at. de V. La phase (MoPt<sub>2</sub>) se forme depuis la solution solide du platine selon une réaction ordre -désordre qui se produit à 1105 °C sur une plage d'homogénéité délimité de 31,5 à 33,5% at. de V. Schubert *et al.* [38-39] sont les premiers qui ont mentionné l'existence d'une phase VPt ayant la structure de type-AuCd. Cette phase PtV existe pour une gamme d'homogénéité de 49,5 à 52,0% at. de V, autour de 1500 °C.



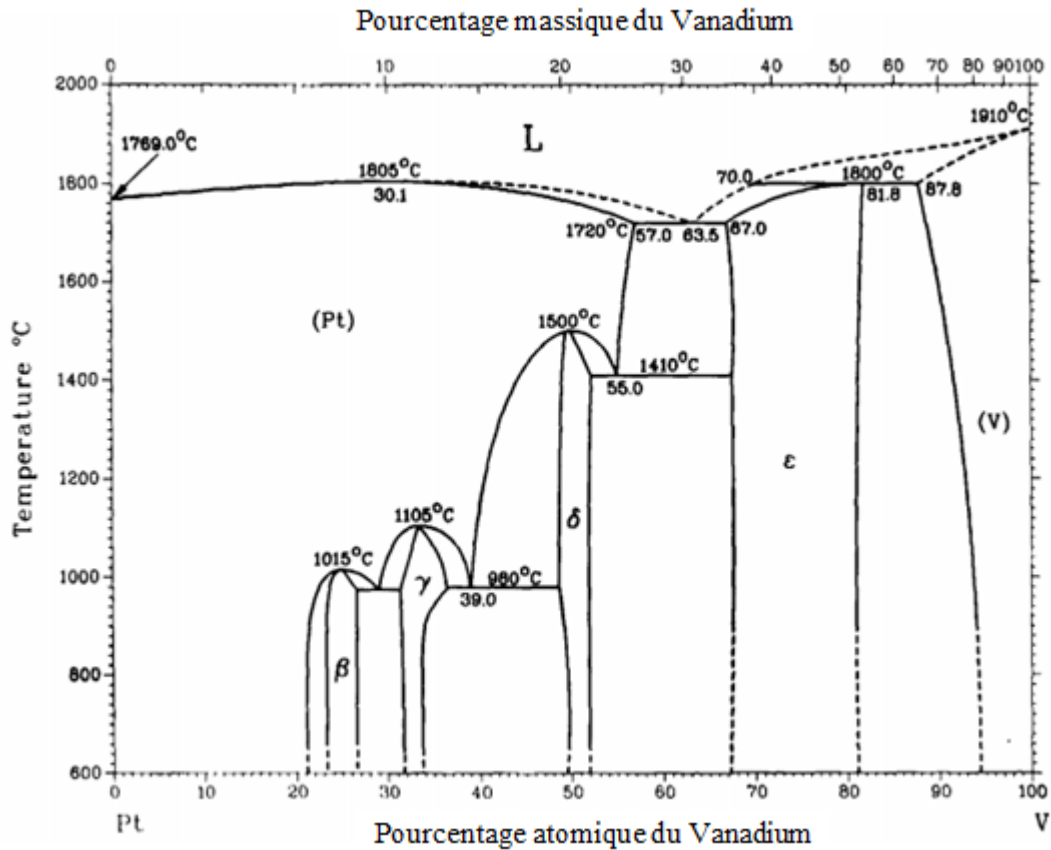


Figure I-3: Diagramme de phase du système Pt-V [36].

Greenfield et Beck [30] étaient les premiers chercheurs à signaler l'existence de la phase intermédiaire de stœchiométrie PtV ayant la structure cristalline A15 dans le système d'alliage Pt-V. Son domaine d'homogénéité est vaste et s'étend de 67,5 à 81,0 %at. de V, autour de 1800 °C. La figure ci-dessus indique que le platine (CFC) se dissout dans le vanadium (CC) pour former une solution solide qui s'étend jusqu'à environ 12,2% at. de Pt, à 1800 °C. Par contre nous remarquons que la solubilité du vanadium dans le platine marque sa valeur maximale à environ 57,0% at. de V, à 1720 °C.

**Tableau I-3:** Structure des phases intermédiaires dans le système Pt-V.

Phase	Structure	Système cristallin	Prototype	Symbole de Pearson	Groupe spatial
Pt <sub>8</sub> V	-	Tétragonal	NbNi <sub>8</sub>	<i>tI18</i>	<i>I4/mmm</i> (139)
Pt <sub>3</sub> V	D0 <sub>22</sub>	Tétragonal	Al <sub>3</sub> Ti	<i>tI8</i>	<i>I4/mmm</i> (139)
Pt <sub>2</sub> V	-	Orthorhombique	MoPt <sub>2</sub>	<i>oI6</i>	<i>Immm</i> (71)
PtV	B19	Cubique	AuCd	<i>oP4</i>	<i>Pmma</i> (51)
PtV <sub>3</sub>	A15	Cubique	Cr <sub>3</sub> Si	<i>cP8</i>	<i>Pm3n</i> (223)

#### I-4. La structure cristalline des composés Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V

Les composés intermétalliques de stœchiométrie 3:1 basés sur le vanadium et les métaux de transition (Ni, Pd, Pt, Ir, Sc,.....) se cristallisent généralement dans les structures ordonnées tel que : L1<sub>2</sub> (Ir<sub>3</sub>V) et D0<sub>22</sub> (Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V...) qui dérivent de la structure cubique à faces centrées (CFC) et D0<sub>19</sub> (Co<sub>3</sub>V, Sc<sub>3</sub>V) qui dérive de la structure hexagonale compacte (HC), et la structure D0<sub>23</sub> (Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V) qui derive de la structure tetragonale qui fut étudié par Lebacq *et al.* [22].

##### I-4.1. La structure L1<sub>2</sub>

Une grande classe d'alliage du type A<sub>3</sub>B se cristallise dans la structure cubique L1<sub>2</sub> qui appartient au groupe d'espace *Pm3m* (N° 221). Cette structure a été trouvée initialement dans le système Au – Cu [40] où son prototype est Cu<sub>3</sub>Au. Tous les atomes occupent les sites de la structure cubique à faces centrées. Les atomes de proportion 1 occupent les sommets du cube tandis que les atomes de proportion 3 occupent les faces du cube. Dans cette structure, on remarque un empilement -ABAB- des plans A et B; le plan A contient les deux types d'atome par contre le plan B contient les atomes A seulement, figure I-4.

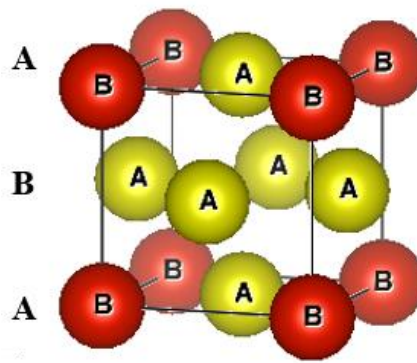


Figure I-4: La structure  $L1_2$ .

#### I-4.2. La structure $D0_{22}$

Une classe différente des alliages  $A_3B$  se forme dans la structure tétragonale  $D0_{22}$  qui est également un super réseau basé sur la structure (CFC). Cette structure fait partie du groupe d'espace  $I4/mmm$  (N° 139) avec le prototype  $Al_3Ti$ . Cette structure peut être regardée comme empilement de deux cubes  $L1_2$  suivant la direction  $[001]$  avec un déphasage horizontal entre les cubes suivant la direction  $\frac{1}{2} [110]$ . Dans la cellule élémentaire, il y a un site cristallographique (Wyckoff) pour les atomes B ( $2a$ ) et deux sites pour l'atome A : A1 ( $2b$ ) et A2 ( $4d$ ), figure I-5[41].

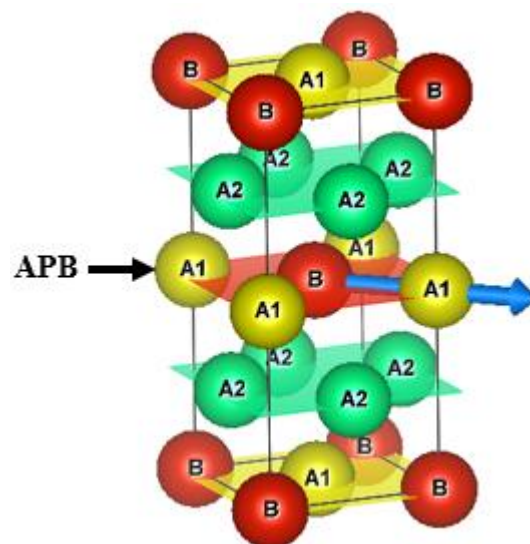


Figure I-5: La structure  $D0_{22}$

### I-4.3. La structure $D0_{23}$

La structure  $D0_{23}$  de prototype  $Al_3Zr$  appartient au groupe d'espaces  $I4/mmm$  (N° 139). Cette structure est constituée de quatre cubes  $L1_2$  empilés suivant la direction  $[001]$  avec le même plan d'antiphase se décalant chaque deux cubes suivant la direction  $\frac{1}{2} [110]$ , ou peut-être considérée comme étant constituée de deux réseaux alternés  $L1_2$  et  $D0_{22}$ . Dans la cellule élémentaire, il y a un site cristallographique (Wyckoff) pour l'atome B ( $4e$ ) et trois sites pour l'atome A: A1 ( $4c$ ) et A2 ( $4d$ ) et A3( $4e$ ), figure I-6.

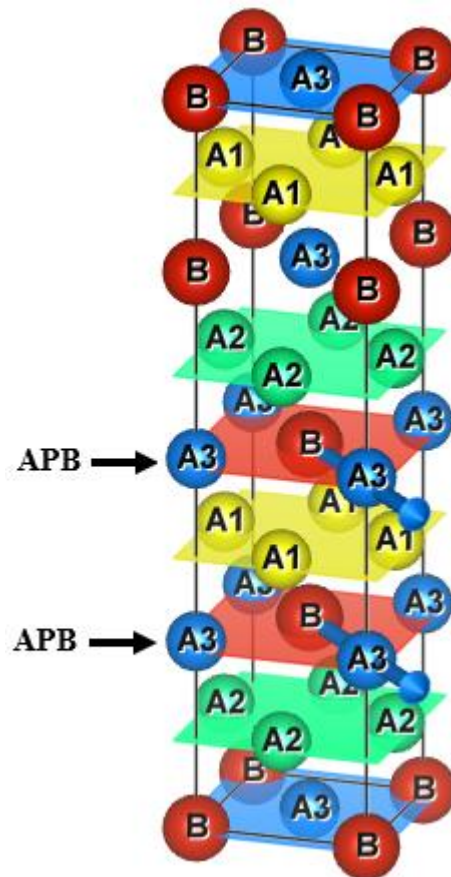


Figure I-6: La structure  $D0_{23}$

### I-5. Etude des composés $Ni_3V$ , $Pd_3V$ et $Pt_3V$

Les composés intermétalliques  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  ont fait l'objet de plusieurs recherches où les propriétés structurales et électroniques sont déterminées par plusieurs méthodes théoriques. Lebacqz *et al.* [22] ont utilisé la méthode des combinaisons linéaires d'orbitales

muffin-tin dans l'approximation de la sphère atomique (LMTO-ASA) pour étudier la structure électronique, les propriétés de cohésion et la stabilité structurale relative des trois composés dont les structures  $L1_2$ ,  $D0_{22}$  et  $D0_{23}$ . D'autre part, Arlkan *et al.* [42] ont choisi la structure  $L1_2$  pour étudier les propriétés électroniques, élastiques et vibrationnelles des composés  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  par la méthode du pseudopotentiel et les ondes planes en tenant compte de la polarisation du spin dans les calculs des propriétés électroniques. Lu *et al.* [43] ont mis en évidence l'effet de la polarisation du spin sur la stabilité structurale relative des composés  $Pd_3X$  et  $Pt_3X$  ( $X$ : métaux de transition 3d) et cet effet apparaît pour ( $Pd_3Cr$ ,  $Pd_3Mn$ ,  $Pd_3Co$ ,  $Pt_3Cr$ ) et inverse la stabilité structurale des structures non magnétiques  $L1_2$  et  $D0_{22}$ . Récemment Adjal *et al.* [13] ont étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés  $XPt_3$  ( $X=V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$  and  $Fe$ ) dans la structure  $L1_2$ .

**Références**

- [1] W. Hume-Rothery, (1926), *J. Inst. Metals*, **35** 295.
- [2] A. Westgren and G. Phragmén, 1926, *Z. Metallkd*, **18** 279.
- [3] Laves F, Löhberg K. Nachr Ges Wiss Göttingen, 1932, *Math -Phys Kl*, 519.
- [4] Laves F, Witte H, 1935, *Metall-Wirtschaft, -Wissenschaft und -Technik*, **14** 645.
- [5] Laves F, Witte H. 1936, *Metall-Wirtschaft, -Wissenschaft und -Technik*, **15** 840.
- [6] Laves F. 1939, *Naturwissenschaften*, **27** 65.
- [7] Hägg, G., 1931, *Z. Phys., Chem*, **B12** 33.
- [8] D.L. Smith, B.A. Loomis and D.R. Diercks, 1985, *J. Nucl. Mater* **135** 125.
- [9] C.T. Liu 1984 *Inter. Met. Rev.* **29** 168.
- [10] A. Hashimoto, Y. Kaneno, S. Semboshi, H. Yoshizaki, Y. Saitoh, Y. Okamoto, A. Iwase, 2014, *Nucl. Instr. Meth. B* **338** 72.
- [11] Z. Cui, H. Chen, M. Zhao, D. Marshall, Y. Yu, H. Abruna, F.J. DiSalvo 2014 *J. Am. Chem. Soc* **136** 10206.
- [12] S. Liu, L. Han, J. Zhu, W. Xiao, J. Wang, H. Liu, H. Xin, D. Wang, 2015, *J. Mater. Chem. A* **3** 20966.
- [13] M. Adjal, S. Méçabih, B. Abbar, and B. Bouhafs 2018 *Comput. Condens. Matter* **16** e00328.
- [14] C. T. Liu and J. O. Steiler, 1984, *Science*. **226** 636.
- [15] E.P. George, D.P. Pope, C.L. Fu, *et al.*, 1991, *ISIJ Int.* **31** 1063.
- [16] T. Takahashi, K. Tominaga, Y. Tsuchida, *et al.*, 2002, *Mat. Sci. Eng. A* **329–331** 474.
- [17] M.V. Karpets, Y.V. Milman, O.M. Barabash, *et al.*, 2003, *Intermetallics* **11** 241.
- [18] S.C. Huang, E.L. Hall, and M.F. X. Gigliotti, 1988, *J. Mater. Res.* **3** 1.
- [19] Schneibel, P.F. Becher, and J. A. Horton, 1988, *J. Mater. Res.* **3** 1272.
- [20] Schneibel, J. H., & Porter, W. D., 1988, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **133** 335.
- [21] S. Zhang, J. P. Nic, and D. E. Mikkola, 1990, *Scripta Met.* **24** 57.
- [22] Lebacqz O, *et al.*, 1998, *J. Alloys Compounds* **264** 31
- [23] R. Hirschl, J. Hafner, and Y. Jeanvoine, 2001, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 3545..
- [24] Ravindran P, Asokamani R, 1997, *Bull. Mater. Sci.* **20** 613.
- [25] J. F. Smith, O. N. Carlson and P. G. Nash, 1982, *Bull. Alloy Phase Diag.* **3** 342.
- [26] Greenfield, P. and Beck, P.A, 1954, *Trans. AIME*, **200** 253.
- [27] W.B. Pearson, W. Hume-Rothery, 1952, *J. Inst. Met.* **80** 641.
- [28] E.R. Stevens, O.N. Carlson, 1970, *Metall. Mater. Trans.* **1** 1267.

- [29] Elliott, R. P. , 1965, *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, McGraw-Hill, New York.
- [30] Greenfield, P., Beck, P.A, 1956, *Trans. AIME* , **206** 265.
- [31] Köster, W., Haekl, W.D, 1958, *Z. Metallkd.* **49** 647.
- [32] Waterstrat jr., R.M,1981, *J. Less-Common Met.* **80** P31.
- [33] Smith J F, 1988, *J. Alloy Phase Diagrams* **41**.
- [34] Smith, J.F., in: "*Binary Alloy Phase Diagrams*", Second Edition, Vol. 3, T.B. Massalski (editor-in-chief), Materials Information Soc, Materials Park, Ohio (1990).
- [35] Cheng, J., & Ardell, A. J, (1988), *Journal of the Less Common Metals*, 141(1), 45 -53.
- [36] Metals Handbook, "*Metallography, Structures and Phase Diagrams*", Vol.8, 8th ed., American Society for Metals, Metals Park, OH (1973).
- [37] Nxumalo S, Lang CI.2006, *J Alloys Compd* **425**181.
- [38] K. Schubert, K. Frank, R. Gohle, A. Maldonado, H. G. Meissner, A. Raman and W. Rossteutscher, 1963, *Naturwissenschaften*, **50** 41.
- [39] A. Maldonado and K. Schubert, 1964, *Z. Metallk*, **55** 619.
- [40] C. H. Johansson and J. O. Linde, 1925, *Ann. d.Physik* **78** 439 .
- [41]R. Mitra, "*Structural Intermetallics and Intermetallic Matrix Composites*", CRC Press, Boca Raton, FL, 2015.
- [42] N. Arıkan, A. İyigör, A. Candan, M. Özduran, A. Karakoç, Ş. Uğur, G. Uğur, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran and N. Guechi, 2014, *Met. Mater. Int* **20** 765.
- [43] Z. W. Lu, B. M. Klein, and A. Zunger 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 1320.

## *Chapitre II*

# *La théorie de la fonctionnelle de la densité*



## II-1. Introduction

La connaissance théorique des propriétés physiques des solides est une tâche ardue en science des matériaux. En effet les solides sont composés de particules légères (électrons) et de particules lourdes (noyaux) où les propriétés structurales, électroniques, mécaniques...etc. sont liées aux interactions de ces constituons. La mécanique quantique offre le cadre idéal pour simuler la matière solide. La description d'un système quantique multicorps nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger [1] non relativiste indépendante du temps :

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

Où  $H$  représente l'opérateur Hamiltonien,  $\Psi$  la fonction d'onde, et  $E$  l'énergie totale du système.

$H$  peut être exprimé en termes d'énergie cinétique (T), et potentielle (V), de  $n$  électrons et  $N$  noyaux, comme suit :

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

Avec :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 : \text{est l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_j^N \nabla_j^2 : \text{est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{N-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} : \text{est l'énergie potentielle de l'interaction attractive électron-noyau.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive électron-électron.}$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{est l'énergie potentielle de l'interaction répulsive noyau-noyau.}$$

L'Hamiltonien exact pour ce système quantique multicorps s'écrit :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_j^N \nabla_j^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2 Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-3})$$

Pour un système simple de deux électrons, et deux noyaux (la molécule d'hydrogène) l'équation (II.3) comprend 10 termes indépendants, à mesure que le nombre d'atomes augmente, le problème à traiter devient trop compliqué pour être résolu analytiquement. Alors nous sommes contraints de faire des approximations.

## II-2. Approximation de Born-Oppenheimer

La masse des noyaux est plus élevée que la masse des électrons d'un facteur d'environ 1836. Cette importante différence de masse entre les deux types de particules a permis à Max Born et Robert Oppenheimer [2] de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux, et l'énergie potentielle d'interaction noyaux-noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut annuler par un choix convenable de l'origine des énergies. Selon cette approximation nous obtenons ce qu'on appelle un hamiltonien électronique :

$$H_{el} = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

Et l'équation de Schrödinger pour les électrons est :

$$H_{el}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = E_{el}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (\text{II-5})$$

Et la fonction d'onde électronique  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ , dépend explicitement alors des coordonnées des électrons  $r_i$ . Par conséquent, la résolution de l'équation de Schrödinger tend vers celle du comportement des électrons dans un réseau de noyaux fixes. L'omission du mouvement du noyau devant celle des électrons, et la négligence des vibrations du réseau, constitue la première approximation dite adiabatique de Born-Oppenheimer. Le problème est alors simplifié, cependant, une solution exacte n'est pas évidente, excepté pour les systèmes simples hydrogénoïdes. A cet égard il est nécessaire de faire d'autres simplifications pour décrire les électrons en interaction.

### II-3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree [3] est basée sur l'hypothèse de l'électron libre, c'est à dire le remplacement de l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen crée par les noyaux et tous les autres électrons, c'est-à-dire chaque électron se déplace indépendamment, mais subissant un potentiel effectif, donné par la somme des potentiels des interactions électrons-noyaux et d'un potentiel, dit de Hartree (ou du champ moyen), qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques. Ainsi on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II-6})$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II-7})$$

$U_i(r_i) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j^0|}$  : est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux(j).

$\vec{R}_j^0$  : La position fixe des noyaux (j).

$V_i(r_i) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_j^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  : est le champ effectif de Hartree.

Dans cette approximation (Hartree) les fonctions propres à chercher ont la forme approchée d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons :

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3)\dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{II-8})$$

Etant donné que les interactions entre les électrons et les états de spin ne sont pas pris en compte (le principe d'exclusion est négligé), la répulsion coulombienne totale  $V_{e-e}$  du système électronique est surestimée. Pour surmonter ce dilemme Fock [4], a incorporé le principe d'exclusion de Pauli dans la résolution de l'équation de Schrödinger, ainsi la fonction d'onde électronique s'exprime sous la forme d'un déterminant de Slater [5] construit à partir de n fonctions d'onde mono électronique.

$$\Psi^{HF}(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \varphi_3(x_1) \dots \varphi_n(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \varphi_3(x_2) \dots \varphi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(x_n) & \varphi_2(x_n) & \varphi_3(x_n) \dots \varphi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-9})$$

$\varphi_i(x_i) = \varphi_i(r)\alpha_i(\sigma_i)$  (la spin-orbitale) est une fonction mono-électronique des variables d'espace  $\varphi_i(r)$  et de spin  $\alpha_i(\sigma_i)$ .

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

$$F|\varphi_i\rangle = \sum_{k=1}^N \lambda_{ik} |\varphi_k\rangle \quad (\text{II-10})$$

Où F est un opérateur mono-électronique qui a pour expression :

$$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_A \frac{Z_A}{|r_i - r_A|} + \sum_{j=1}^N J_j - K_j \quad (\text{II-11})$$

L'opérateur  $J_j$  est un opérateur coulombien, représentant 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 spin-orbitale quelconque :

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

$$K_j(1)\varphi(1) = \left( \int \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi(2) \right) \varphi_j(1) \quad (\text{II-13})$$

Ainsi, l'approche de Hartree-Fock permet de résoudre le problème à N corps en tant que problème à un corps où tout électron est soumis à un potentiel effectif partiellement généré par les autres électrons. En effet, lorsqu'il s'agit d'un système contenant un grand nombre d'électrons, ces équations deviennent difficiles à résoudre.

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

L'aide fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) provenait du fait que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. Cette idée de base remonte aux travaux de L. H. Thomas [6] et E. Fermi [7], mais elle n'a obtenu de preuve qu'en 1964, par la démonstration des deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [8].

### II-4. 1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont publié un article scientifique présentant une reformulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité lancée par Thomas et Fermi par une théorie valide pour un système à plusieurs corps. Cette formulation est adaptée pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe, et repose sur deux théorèmes clés comme suit :

**Théorème 1 :**

« L'énergie totale d'un système électronique à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique et universelle de la densité électronique ». Ce qui est exprimé par :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-14})$$

La conséquence de ce théorème est que l'énergie de l'état fondamental peut maintenant s'écrire comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho(r)] = \langle \psi | T_e + V_{e-e} + V_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{II-15})$$

Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn, qui est en fait, la base de la DFT et explique l'appellation donnée à cette théorie.

La démonstration de ce théorème a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle selon l'expression :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d\vec{r} \quad (\text{II-16})$$

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  $\rho_0(r)$  »

Ce qui est exprimé par :

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II-17})$$

Ici  $\rho_0$  représente la densité de l'état fondamental.

Conformément à ces deux théorèmes, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste à minimiser la fonctionnelle de la densité  $E[\rho(r)]$ , plutôt la connaissance de la fonctionnelle suffirait à déterminer l'énergie totale du système, ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Malheureusement, la forme de cette fonctionnelle reste inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il a donc fallu recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [9] établies afin de fournir les fondements requis pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

#### II-4. 2. Les équations de Kohn-Sham

L'incorporation des équations de Kohn-Sham dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) l'a rendu pratique. Ceux sont des procédures pratiques pour obtenir la densité de l'état fondamental.

Dans l'approche de Kohn et Sham le traitement d'un système de  $n$  électrons en interaction est réduit à un système fictif d'électrons sans interaction mutuelle c'est-à-dire  $V_{e-e}=0$ , mais soumis à un potentiel effectif  $V_{eff}$  qui est le potentiel de Kohn et Sham, ce système a la même densité, et énergie totale que le système réel. Le lien avec le système en interaction est établi en déterminant une énergie d'échange-corrélation par :

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{e-e} - V_H \quad (\text{II-18})$$

Avec

$T[\rho]$  : L'énergie cinétique du système en interaction.

$T_s[\rho]$ : L'énergie cinétique du système sans interaction.

$V_{e-e}$  : Le potentiel d'interaction électron-électron pour le système réel.

$V_H$  : Le potentiel de Hartree pour le système fictif.

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

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{XC} + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (\text{II-19})$$

Selon l'approche de Kohn et Sham, la résolution de l'équation de Schrödinger est ramenée à la résolution de l'équation suivante :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{eff}\right]}_{H_{KS}}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II-20})$$

$$\rho(r) = \sum_{occup} |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II-21})$$

Avec

$$V_{eff} = V_{KS} = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (\text{II-22})$$

$$\text{Le potentiel de Hartree : } V_H(r) = \int \rho(r') \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (\text{II-23})$$

$$\text{Le potentiel d'échange-corrélation : } V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-24})$$

### II-4. 3. Approximations pour la résolution des équations de Kohn-Sham

Au niveau des équations de Kohn-Sham, la théorie de la DFT est une théorie absolument exacte, étant donné que la densité électronique qui minimise l'énergie totale, est exactement la densité du système de  $n$  électrons en interaction. Mais la forme exacte de la fonctionnelle d'échange et corrélation  $E_{xc}$  reste inconnue. Des efforts ont été déployés pour décrire cette fonctionnelle, et plusieurs fonctionnelles ont été développées et validées dans ce sens. Parmi les plus connues, nous trouvons, les fonctionnelles LDA, et GGA.

#### II-4. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) dérive du modèle du gaz uniforme d'électrons [10]. Elle est fondée sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ . Autrement dit, un système non homogène est traité comme localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II-25})$$

Où  $\varepsilon_{XC}^{unif}[\rho]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz uniforme d'électrons.

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

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (\text{II-26})$$

La contribution d'échange est connue; elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [11] :

$$\varepsilon_X[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left( \frac{\pi}{3} \rho(r) \right)^{1/3} \quad (\text{II-27})$$

Des valeurs précises de  $\varepsilon_C$  sont disponibles selon Ceperley et Alder [12] on se basant sur les calculs quantiques de Monte-Carlo, et l'énergie de corrélation  $\varepsilon_C[\rho]$  est paramétrisée par Perdew et Zunger [13]. La littérature recouvre maintenant différentes paramétrisations numériques et analytiques de  $\varepsilon_X(\rho)$ . L'estimation la plus utilisée est celle données par Hedin et Lundqvist [14] :

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{1/3} = \frac{-3}{4\pi\alpha r_s} e^2 \quad (\text{II-28})$$

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

$$\varepsilon_C(r_s) = \frac{-ce^2}{2} \left[ (1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II-29})$$

Où  $c=0.045$  et  $x = \frac{r_s}{21}$

Enfin, il convient de noter que dans le cas général où la polarisation des spins est prise en compte, la méthode LDA a été remplacée par LSDA (Local Spin Density Approximation). Cette approche fut originellement proposée par John C. Slater en 1951 [15]. L'introduction du spin consiste à prendre en compte les deux composantes de la densité de charge :  $\rho(\uparrow)$  pour spin haut et  $\rho(\downarrow)$  pour spin bas. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie par :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{unif}(\rho_\uparrow(r) + \rho_\downarrow(r)) d^3 r \quad (\text{II-30})$$

#### II-4. 3. 2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation LDA est fondée dans les limites du gaz d'électrons homogène. En fait les systèmes réels sont plus ou moins inhomogènes, de sorte que la densité électronique subisse une variation spatiale. Les approximations non locales, dites GGA (Generalized gradient approximation), ont été conçues afin de prendre en considération la densité électronique  $\rho(r)$  et son gradient  $\nabla\rho(r)$ . La première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et plus tard, différentes paramétrisations de la fonctionnelle d'échange-corrélation, ont été mises en vigueur par d'autres auteurs en particulier dans les travaux de Perdew et ses collaborateurs [16,17]. Généralement, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3 r \quad (\text{II-31})$$



Effectivement, l'approximation GGA ne donne généralement pas de meilleurs résultats que les résultats obtenus en utilisant l'approximation LDA, mais cela dépend du système à étudier ainsi que les caractéristiques à calculer.

#### II-4. 4. La résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (II-20) nécessite d'abord, le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelée orbitales de Kohn-Sham (KS), quant à la solution, elle se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle dit champ auto-cohérent (Self Consistent Field: SCF). La procédure est illustrée par l'organigramme de la figure II.1 où on commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

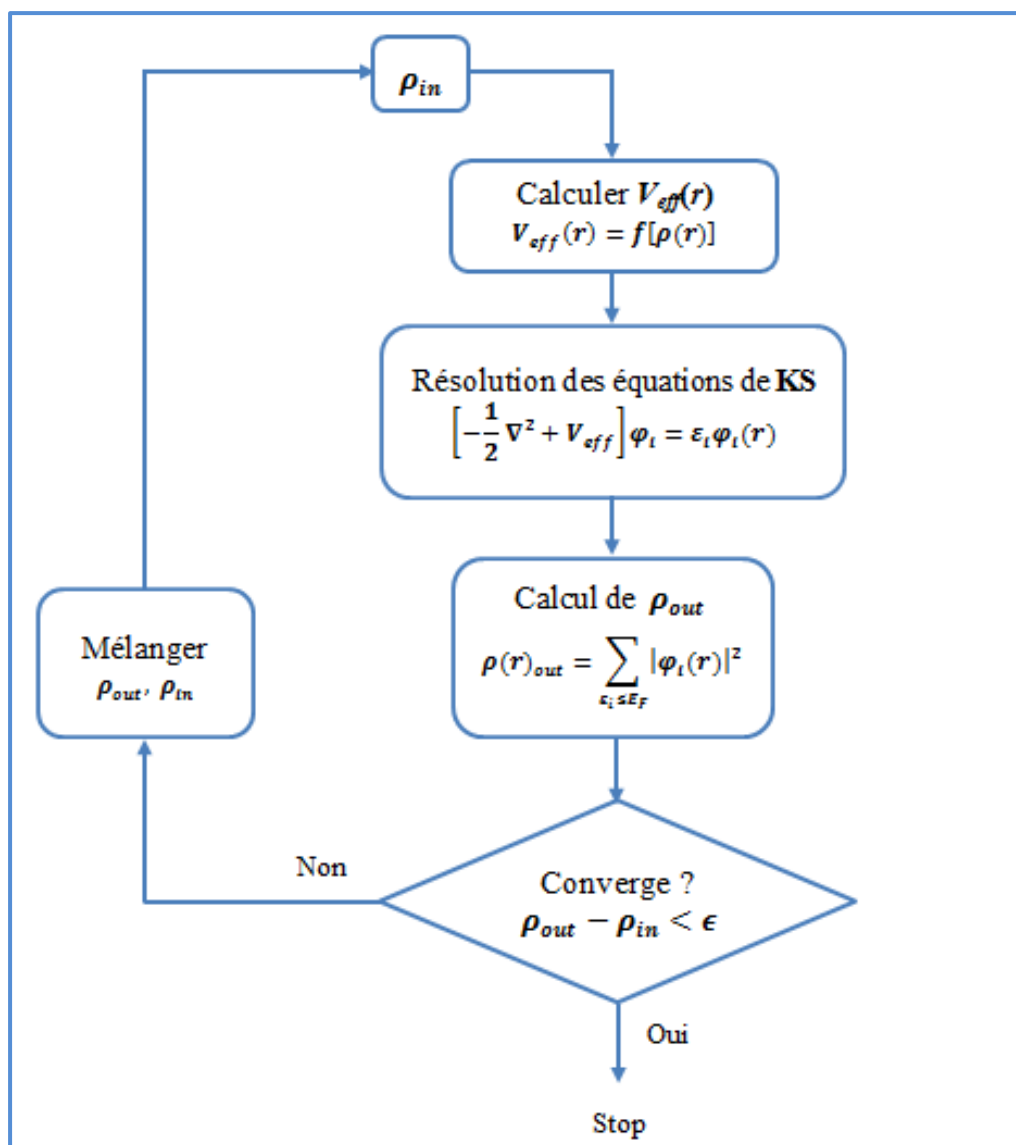
$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S})\mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad (\text{II-32})$$

Où  $\mathbf{H}$  représente la matrice hamiltonienne et  $\mathbf{S}$  la matrice de recouvrement.

Par la suite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est créée, avec les vecteurs propres de cette équation séculaire, en employant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées selon l'équation (II.21). Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  comme suit:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-33})$$

Dans l'équation (II-33)  $i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération, et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Le processus d'itération est poursuivi jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

**Figure II-1** Procédure de calcul du champ auto-cohérent (SCF)

**Références**

- [1] E. Schrödinger, 1926, *Phys. Rev.* **28** 1049.
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, 1927, *Ann. Phys.* **84** 457.
- [3] D. R. Hartree, 1928, *Proc. Combridge Philos. Soc.* **24** 89.
- [4] V. Z. Fock, 1930, *Z. Physik.* **61**126.
- [5] J.C. Slater, 1937, *Phys.Rev.* **51**846.
- [6] L. H. Thomas, 1927, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23** 542.
- [7] E. Fermi, 1928, *Z. Phys.*, **48** 73.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn , 1964, *Phys.Rev.B* **136** 864.
- [9] W. Kohn and L.J. Sham, 1965, *Phys.Rev.*, **140** A1133.
- [10] J.Perdew, W.Wang, 1992, *phys.Rev.B* **45** 13244.
- [11] R. G. Parr and W. Yang. « *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* ». Oxford Science Publications, 1989.
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder, 1980, *Phys. Rev. Lett*, **45** 566.
- [13] J. P. Perdew and A. Zunger, 1981, *Phys. Rev. B*, **23** 5048.
- [14] L. Hedin and B. I. Lundqvist, 1971, *J. Phys. C*, **4** 2064.
- [15] J. C. Slater, 1951, *Phys. Rev.* **81** 385.
- [16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, 1992, *Phys. Rev. B*, **46** 6671.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, 1996, *Phys. Rev. Lett*, **77** 3865.

## *Chapitre III*

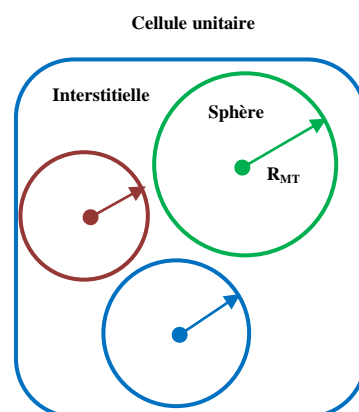
### *La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW*

### III-1. Introduction

Au cours des dernières décennies, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est révélée être un outil de base, précis et fiable pour la compréhension et la prédiction d'une large gamme de propriétés, des systèmes les plus complexes, à partir des méthodes *ab-initio* qui utilisent seulement les données fondamentales (paramètres de réseau) comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. La plus importante et récente progression apportée aux méthodes du premier principe était la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total "FP-LAPW", développée en 1975 par Anderson [1] sur la base de la méthode des ondes planes augmentées (APW) établis en 1937 par le physicien John Clarke Slater [2]. Il est intéressant de présenter les bases de la méthode (APW) avant de décrire la méthode (LAPW).

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

Dans son article publié en 1937 Slater énonce clairement et de manière concise l'essence de la méthode APW (Augmented Plane Wave). Cette méthode est basée sur le modèle du potentiel cristallin dit "muffin-tin", où l'espace est divisé en deux parties, la première région est la région des sphères centrées sur les atomes et la deuxième région est la région interstitielle entre les atomes (Figure III.1), et sa motivation : au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome, ils varient fortement mais presque sphérique. Inversement, dans l'espace interstitiel, le potentiel et les fonctions d'onde sont plus lisses.



**Figure III-1:** Partition de l'espace selon la méthode APW : sphères atomiques et région interstitielle.

En conséquence, selon la région considérée, différentes expansions de base sont utilisées : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qui ne se chevauchent pas, et des ondes planes dans la région interstitielle.

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

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

Où  $R_{MT}$  représente le rayon de la sphère muffin-tin,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement,  $Y_{lm}$  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 :

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

$V(r)$  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 cœur. Cette orthogonalité disparaît aux limites de la sphère [1].

Ce choix particulier de ces fonctions a été justifié en notant que: les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions pour un potentiel sphérique, à condition que  $E_l$  soit une valeur propre.

L'approximation muffin-tin, comme on l'appelle, est très bonne pour les matériaux à structures compacts (CFC) et (HC), et reste raisonnable pour les matériaux de structure cubique centrée (CC), et devient de moins en moins acceptable à mesure que la symétrie diminue.

A cause de présence de deux domaines de représentation de l'équation (III-1), et afin de garantir 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 correspondant aux régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébriques [3], nous trouvons que :

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

Donc, les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients d'ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ . Ceux sont les coefficients variationnels dans la méthode APW.

Les fonctions individuelles, d'indice  $G$  deviennent alors compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient ainsi des ondes planes augmentées (APWs).

A l'intérieur des sphères, les fonctions (APWs) sont considérées comme solutions de l'équation de Schrödinger, mais uniquement pour l'énergie  $E_l$ . Donc, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . En d'autres termes, à un point  $k$  fixe, les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et il est plutôt nécessaire de résoudre le déterminant séculaire en tant que fonction d'énergie.

La méthode APW présente quelques difficultés dont celles liées au problème dit de l'asymptote, vu que les coefficients  $A_{lm}$  donnés par l'équation (III-3) contiennent le terme  $U_l(R_{MT})$  au dénominateur. Ce dernier peut s'annuler pour certaines valeurs de  $E_l$  à la surface de la sphère MT, menant à la séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Pour surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, particulièrement celles proposées par Koelling [4] et par Andersen [1]. En fait, Andersen a amélioré le travail de Koelling en rendant les fonctions de base et leurs dérivées continues, en faisant correspondre à la fonction d'onde à l'intérieur des sphères une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $U_l'(r)$  par rapport à  $E_l$ . Ce choix a résolu les problèmes liés à la méthode APW, et a donné naissance à une nouvelle méthode, qui est LAPW.

### III-3. La méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales,  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  Et leurs dérivées  $U_l'(r)Y_{lm}(r)$  par rapport aux paramètres de linéarisation. Les fonctions  $U_l(r)$  sont définies exactement comme dans la méthode APW, et  $\hat{U}_l(r)$  doit satisfaire la condition suivante:

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

Ainsi les fonctions de base sont données par:

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

Ici les  $B_{lm}$  représentent les coefficients de la dérivée de la fonction  $U_l$  par rapport à l'énergie  $E_l$ , analogues aux 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), en revanche à l'intérieur de la sphère, on emploie des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui disposent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentés (APW's) dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  comme suit:

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

Où  $O((\varepsilon - E_l)^2)$  indique l'erreur quadratique énergétique commise.

En résumé, il nous apparaît de ce qui a été mentionné ci-dessus que :

Les fonctions dans la méthode LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie, cependant l'énergie est calculée pour chaque bande dans la méthode APW. Ainsi, l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie  $E_l$  garantit le couplage des ondes planes avec les fonctions radiales à la surface des sphères MT, par la suite l'élimination du problème de l'asymptote. En outre, 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 $E_l$

Avant de se lancer dans les détails de la méthode LAPW, il convient de noter davantage le rôle d'énergie de linéarisation  $E_l$ . Tout d'abord, la méthode LAPW se réduit à la méthode APW lorsque l'énergie  $E_l$  est égale à l'énergie de bande  $\varepsilon$ , en plus les erreurs commises sur la fonction d'onde sont de l'ordre de  $O((\varepsilon - E_l))^2$ , et sur les énergies de bande sont de l'ordre de  $O((\varepsilon - E_l))^4$ . De ce fait, il paraît nécessaire de poser  $E_l$  autour des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables, et d'utiliser des ordres connus d'erreurs pour optimiser le choix de  $E_l$ . Par ailleurs, il est possible de penser à calculer l'énergie totale pour différentes valeurs de  $E_l$ , de là, nous choisissons celle qui donne une valeur minimale de l'énergie. En tout cas, il a été constaté que ces approches marchent bien dans plusieurs cas, et



ont failli dans plusieurs autres, cet échec est dû à la présence des états de cœur étendus appelés les états semi-cœur, dans plusieurs éléments, notamment, les métaux alcalins, les terres rares, les métaux de transition précoces, et les actinides. Néanmoins, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}$  et  $U'_l(r)Y_{lm}$  sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est rigoureusement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ . En conséquence, il peut y avoir une composante parasite des états de cœur étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte sur les états de cœur étendus dans la méthode LAPW vont de négligeables, à graves selon le choix de  $E_l$ . Dans le cas le plus crucial, il y a un chevauchement suffisant entre les LAPWs et l'état de cœur pour qu'un état de cœur mal convergé (connu sous le nom de bande fantôme) apparaisse dans le spectre. Cet état parasite se produit au-dessus de la valeur propre de l'état de cœur fondamental, et souvent dans la partie de valence du spectre puisque les fonctions radiales avec  $E_l$  ne sont pas bien adaptées pour représenter la fonction d'onde semi-cœur. Malgré que, ces bandes fantômes sont généralement faciles à identifier, elles ont très peu de dispersion, elles sont hautement localisés dans la sphère, et ont le caractère  $l$  de l'état de cœur. Néanmoins, leur présence empêche les calculs de s'achever sans la modification de  $E_l$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Mais, cette option n'est pas disponible dans tous les codes, et, dans ce cas, il faut choisir le rayon de la sphère le plus grand possible.

Enfin, il convient de noter que les  $E_l$  devraient être définies indépendamment les unes des autres. En principe, différentes bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi la 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

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base sont des ondes planes à l'intérieur de la région interstitielle. Elles sont développées sous forme de fonctions radiales numériques au sein des sphères MT, tant que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Donc, la construction des fonctions de base de la méthode LAPW revient à déterminer :

- Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $U'_l(r)$  par rapport à l'énergie.
- Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui répondent aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites offrent 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  $R_{\alpha}$ . Une approche sensée consiste à déterminer ces cutoffs, tels que  $R_{\alpha} G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique vu que la convergence des calculs de LAPW est rassurée pour  $R_{\alpha} G_{\max}$  compris entre 7 et 9.

Dans l'implémentation non relativiste, les fonctions radiales  $U_l(r)$  sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec le potentiel sphérique, à l'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 :

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

Ces équations différentielles peuvent être résolues selon un maillage radial, en utilisant à titre d'exemple la méthode "prédicteur-correcteur" [5]. Ce qui entraîne la normalisation des fonctions radiales et l'orthogonalité des fonctions  $U_l$  et  $U'_l$ , on peut développer  $U_l$  sous la forme :

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

Avec ce choix, la norme de  $U'_l$  ( $\|U'_l\|$ ) offre une indication sur l'intervalle sur lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. En particulier les erreurs de la linéarisation sont convenables dans la plupart des cas où  $\|U'_l\| \times |E_l - \varepsilon| \leq 1$  où  $E_l$  est le paramètre d'énergie, et  $\varepsilon$  est l'énergie de bande.

Plusieurs options sont disponibles si un tel choix de  $E_l$  satisfaisant au critère ci-dessus et ne peut pas être déterminé. Il s'agit de :

- Diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres (également appelées panneaux) et de 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 ainsi la norme de la dérivé de  $\|U'_l\|$ .

Les deux premières options sont fréquemment utilisées. La dernière qui est généralement applicable, engendre une augmentation de la taille des bases, qui est souvent prohibitive sur le plan des calculs dans les codes conventionnels. Par contre, 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 [6].

Les corrections relativistes sont importantes seulement si l'énergie cinétique devient considérable. Étant donné que les énergies de bande d'intérêt pour les solides sont faibles, cela signifie que les effets relativistes ne doivent être incorporés que dans les régions où le potentiel est fortement négatif, c'est-à-dire près des noyaux. Autrement dit, les effets relativistes dans la région interstitielle peuvent être négligés en toute sécurité, et les seules modifications concernent les fonctions radiales dans les sphères et les composants de l'hamiltonien opérant sur elles.

### III-3.3. Détermination des coefficients $A_{lm}$ et $B_{lm}$

Comme déjà mentionné, les fonctions de base de la méthode LAPW sont des ondes planes dans la région interstitielle et une combinaison linéaire des solutions sphériques dans les sphères MT. Ces fonctions sont développées pour être continues aux limites des sphères MT, ainsi que leurs dérivées premières. Ceci détermine les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  pour chaque onde plane et atome.

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

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

Dans l'équation (III-10),  $\Omega$  est le volume de la cellule,  $k$  le vecteur d'onde, et  $K_n$  ( $k_n = k + K_n$ ) un vecteur du réseau réciproque. La méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  selon la valeur du moment angulaire, à l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie  $E_l$  est constante. 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, en considération la continuité du moment angulaire et la condition de normalisation suivante :

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

On obtient:

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

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

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

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

### III-3.4. Détermination des potentiels

#### III-3.4.1. Résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel à utiliser dans les équations de Kohn-Sham contient le terme d'échange-corrélation, et le terme coulombien  $V_C(r)$ , qui est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$ , et du potentiel nucléaire. Le potentiel  $V_C(r)$  est déterminé à partir de la densité de charge (électronique plus nucléaire) via l'équation de Poisson (en unités atomiques,  $e^2 = 1$ ) :

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

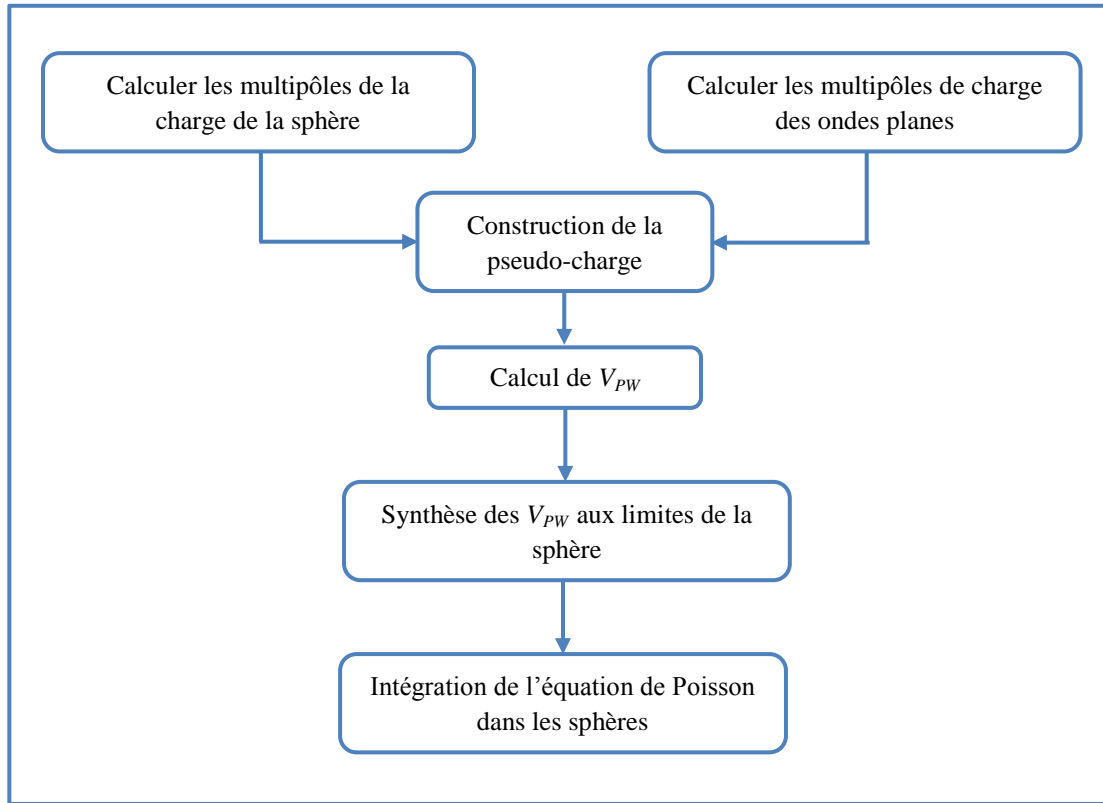
Compte tenu des conditions aux limites, l'intégration de cette équation peut être effectuée efficacement dans une petite région. Cependant, la solution de cette équation dans l'espace réel n'est pas simple. D'autre part, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque, ce qui rend la solution triviale:

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

En effet, Hamann [7] et Weinert [8] ont développé une méthode hybride de résolution dite de la "pseudo-charge", qui contourne ces problèmes, et dont la procédure est illustrée dans la figure III-2. Cette technique est basée sur trois observations :

- La densité de charge interstitielle est faible, et varie rapidement à l'intérieur des sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend uniquement de la charge interstitielle et des multipôles de la charge à l'intérieur de la sphère.
- Une combinaison linéaire d'ondes planes décrit complètement la densité de charge interstitielle.

Le potentiel coulombien interstitiel  $V_{PW}$  peut être trouvé directement en utilisant l'équation (III-19). Le problème restant, est l'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec la vraie densité de charge. Comme le potentiel interstitiel est correct sur les surfaces des sphères, et les conditions aux limites sont connues, il est convenable d'effectuer l'intégration dans l'espace réel.



**Figure III-2** La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la "pseudo-charge".

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{\nu} V_{\nu}^{PW} \mathbf{K}_{\nu}(\hat{r}) \quad (\text{III-20})$$

Donc:

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

Où  $l$  correspond à celui du  $\mathbf{K}_{\nu}$  donné. Ensuite, une approche standard de la fonction de Green est utilisée pour calculer le potentiel à l'intérieur de la sphère MT, dans l'espace réel.

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

Où  $R$  désigne 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  $\rho_0$ . Ceci revient à ajouter la contribution nucléaire au potentiel coulombien.

### III-3.4.2. Potentiel d'échange-corrélation

Le potentiel d'échange-corrélation dans l'approximation de la densité locale (LDA) est non linéaire, c'est pourquoi, il doit 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-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  $\rho$  et un potentiel à symétrie sphérique.

### III-4. Concept de la méthode FP-LAPW:

Il convient de noter, qu'aucune approximation n'est faite pour décrire la forme du potentiel, ou la densité de charge, dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*) [7]. Comme alternative, ils sont 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*. Dans cette méthode la continuité du potentiel à la surface de la sphère  $MT$  est assurée, et le potentiel est ainsi développé 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. Le code WIEN2k.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code WIEN2k. A l'origine, ce code a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et ses collaborateurs [13]. Comme, divers types de parallélisation sont disponibles, et de nombreuses bibliothèques numériques optimisées peuvent être utilisées, plusieurs propriétés sont déterminées, allant des propriétés de base, telles que : Les propriétés structurales, électroniques,..., à des propriétés plus spécialisées notamment, le tenseur de blindage à résonance magnétique nucléaire ou la polarisation électrique. WIEN2k est constitué d'un ensemble de programmes et sous-programmes indépendants écrits en FORTRAN 90, dont ils sont liés par le C-SHEL SCRIPT. La figure III-3 illustre le déroulement des différents programmes du code. Le processus de calcul comporte trois étapes de base :

#### 1. Initialisation :

Cette étape consiste à exécuter une série de sous-programmes pour 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. L'initialisation peut être invoquée par le script *init\_lapw*, et consiste à exécuter :

**NN** : calcule et compare les distances entre les plus proches voisins avec les rayons muffin-tin introduits pour les différents atomes de la cellule étudiée.

**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.

**LSTART** : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c.-à-d., comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales,...etc.). Il est exigé à ce niveau d'indiquer la fonctionnelle d'échange-corrélation ainsi que l'énergie de séparation entre les états de valence et les états de cœur.

**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 auto-cohérent (SCF):

A ce stade, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont déterminées en suivant un critère de convergence appropriée sur l'énergie, la densité de charge, et la force.

Les sous-programmes utilisés dans le cycle SCF sont:

**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. Détermination des propriétés:**

Les propriétés physiques des matériaux sont déterminées en exécutant l'un des programmes suivants, et cela bien sûr en fonction de la caractéristique à définir :

**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 générées par LAPW1.

**OPTIC** : calcule les propriétés optiques.

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



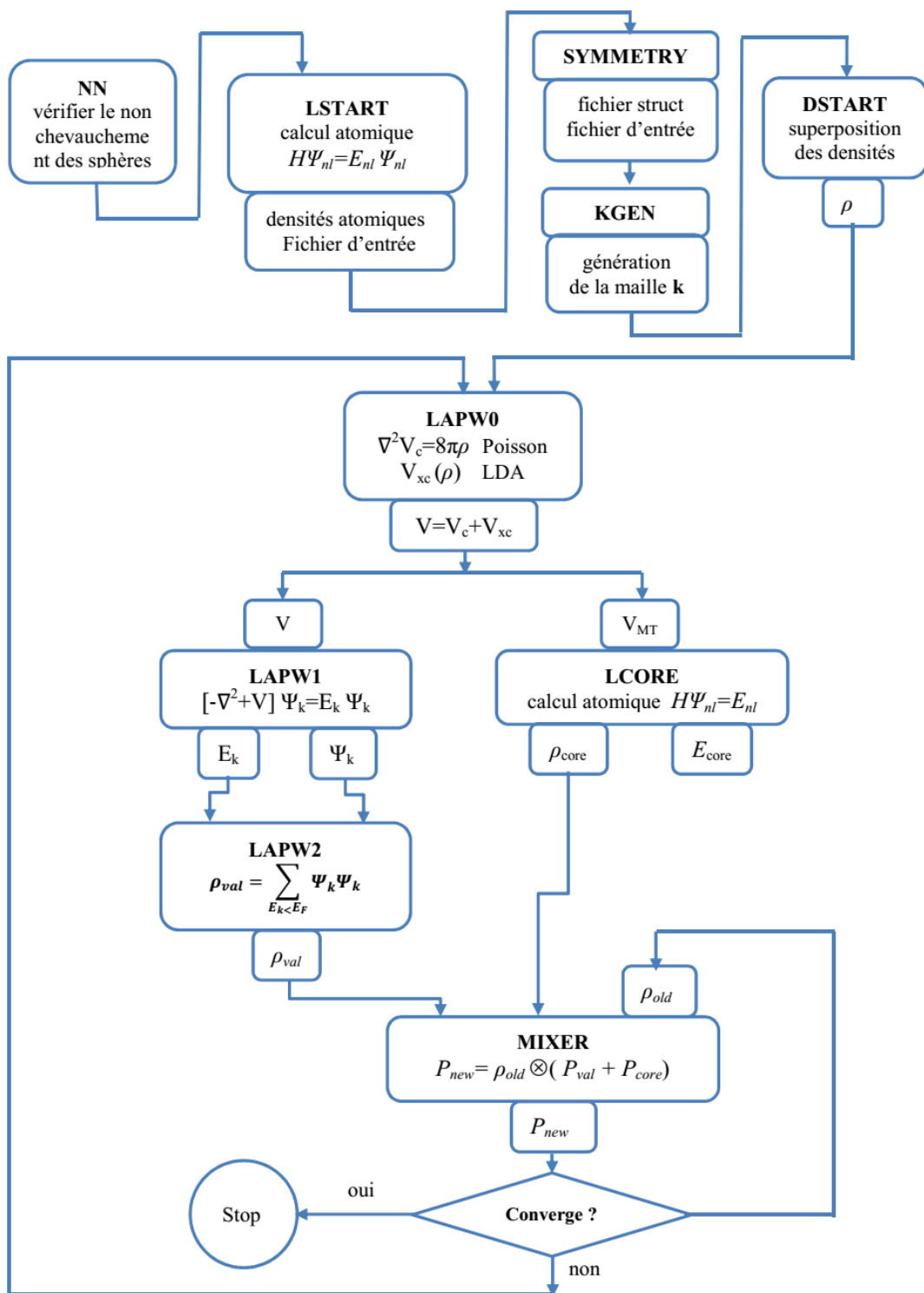


Figure III- 3 Le déroulement d'un cycle de calcul dans le code WIEN2k

**Références**

- [1] O.K. Andersen, 1975, *Phys.Rev. B* **12** 3060.
- [2] J.C. Slater, 1937, *Phys.Rev.* **51** 846.
- [3] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic, Norwell, MA, 1994.
- [4] D.D. Koelling and G.O. Ahrman, 1975, *J.Phys. F* **5** 2041.
- [5] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge) (1986).
- [6] S. Goedecker, 1993, *Phys. Rev. B*, **47** 9881.
- [7] D.R. Hamann, 1979, *Phys.Rev.Lett*,**42** 662.
- [8] M. Weinert, 1981, *J. Math.Phys*, **22** 2433.
- [9] R.C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust*, **AU-17** 93.
- [10] A.D. McLaren, 1963, *Math. Comp*, **17** 361.
- [11] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, 1986, *Phys. Rev. B*, **33** 823.
- [12] E. Wigner, 1934, *Phys. Rev*, **46** 1002.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, “*An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*”, Vienna University of technology, Vienna, Austria, 2001.

*Chapitre IV*  
*Résultats et discussions*

### IV-1. Introduction

Les méthodes *ab-initio*, ou du premier principe, ont été considérablement utilisées, elles fondent un outil efficace pour prévoir et tester les propriétés physiques des matériaux, et ce dans des conditions différentes où l'expérience est difficile ou risquée, destructive ou polluante. Dans ce cadre, plusieurs modèles théoriques ont été établis, notamment la méthode numérique *FP-LAPW* développée dans les limites de la théorie *DFT* évoqués soigneusement dans les chapitres précédents.

Dans ce chapitre, qui est en fait l'essence de cette thèse, nous dévoilerons les résultats théoriques obtenus pour ce thème intitulé : « Etude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des composés intermétalliques  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) ». A cet égard nous passons en revue les détails de calcul employés pour achever ce travail, suivi d'une discussion des résultats obtenus par analyse et comparaison avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Le calcul *ab-initio* est entrepris sur les trois composés intermétalliques susmentionnés qui se cristallisent dans la structure tétragonale  $\text{D0}_{22}$ . Notre étude s'est étendue à d'autres structures à savoir la structure cubique  $\text{L1}_2$  et tétragonale  $\text{D0}_{23}$ .

### IV-2. Détail de calculs

Dans cette thèse, les calculs ont été accomplis en utilisant le code WIEN2k [1] qui est l'implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) dans le cadre du formalisme de la (*DFT*) [2]. La maille est divisée en deux régions, la première est constituée de sphères (dites sphères muffin-tin) ne chevauchant pas en elle-même, centrées sur chaque atome, de rayon moyen  $R_{\text{MT}}$ , dont les fonctions d'onde sont développées en harmoniques sphériques avec un cutoff  $l_{\text{max}}=10$ . La deuxième est la région interstitielle située entre les sphères, où les fonctions sont décrites par des ondes planes avec le paramètre  $R_{\text{MT}}k_{\text{max}}=9$  où  $k_{\text{max}}$  représente la valeur maximale du vecteur d'onde du réseau réciproque  $\mathbf{K}=\mathbf{K}+\mathbf{G}$ . Cette méthode est un algorithme dit « tout électron », et à « potentiel complet » qui est universellement applicable à tous les atomes du tableau périodique. Physiquement ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont pris en compte dans le calcul et que l'on travaille avec un vrai potentiel cristallin. A cet effet la méthode *FP-LAPW* s'avère une des plus précises méthodes *ab-initio* disponibles actuellement. L'approximation du gradient généralisé qui est traitée par Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE-GGA*) [3] et Wu-Cohen (*WC-GGA*) [4] et l'approximation de la densité de spin locale (*LSDA*) [5] ont été utilisées pour évaluer le potentiel d'échange-corrélation pour étudier la stabilité de phase, dans un

premier temps. Pour le reste des calculs, nous n'avons considéré que l'approximation PBE-GGA. Pour les rayons des sphères muffin-tin ( $R_{MT}$ ), nous avons adopté pour les trois structures les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau IV-1:** Les valeurs des rayons des sphères muffin-tin ( $R_{MT}$ ) (*a.u*) pour les trois composés dans les trois structures:  $L1_2$ ,  $D0_{22}$  et  $D0_{23}$ .

Structure	Vanadium (V)	Nickel (Ni)	Palladium (Pd)	Platine (Pt)
$L1_2$	2,32	2,25	2,40	2,44
$D0_{22}$	2,30	2,24	2,43	2,42
$D0_{23}$	2,33	2,21	2,40	2,46

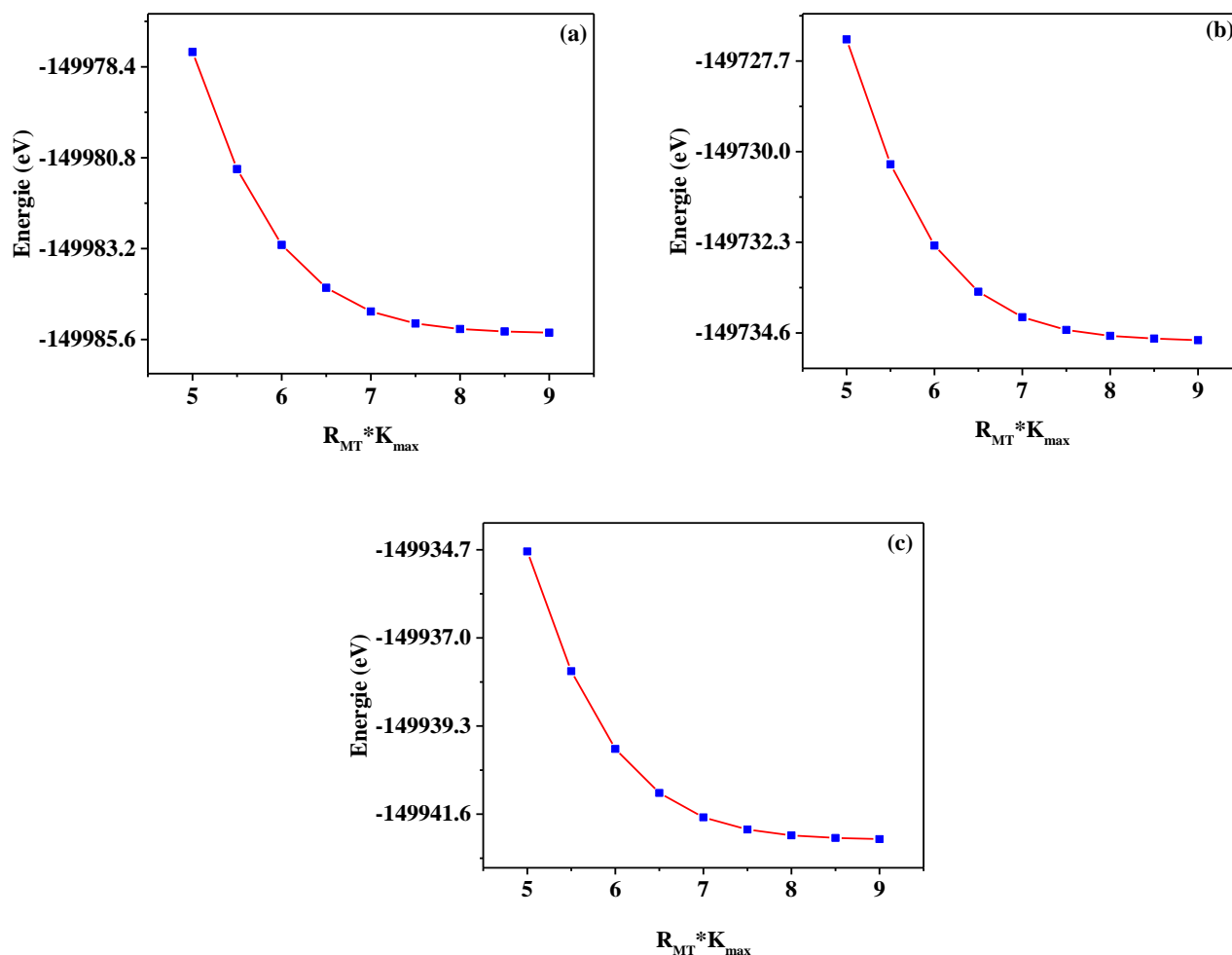
La sommation sur la zone irréductible de Brillouin a été réalisée sur une maille de  $14 \times 14 \times 14$ ,  $16 \times 16 \times 16$  et  $11 \times 11 \times 11$  points  $k$  pour les phases  $D0_{22}$ ,  $L1_2$  et  $D0_{23}$  respectivement, selon l'approche de Monkhorst-Pack des points spéciaux [6]. Les configurations électroniques sont:  $_{23}\text{V}:[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ ,  $_{28}\text{Ni}:[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ ,  $_{46}\text{Pd}:[\text{Kr}] 4d^{10}$  et  $_{78}\text{Pt}:[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$ .

### IV-3. Test de convergences

Avant de se lancer dans des calculs longs et coûteux dans WIEN2k, des critères de convergence doivent être pris en compte afin d'obtenir des résultats précis. Ces critères contiennent les paramètres d'entrée qui contrôlent la densité initiale de calcul:  $Rk_{\max}$ , nombre de points  $k$ .

Afin d'assurer une convergence sur l'énergie totale ( $E$ ) du système vers sa valeur minimale, et cela pour chaque composé  $M_3V$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}$  et  $\text{Pt}$ ) et pour chacune des structures considérées ( $D0_{22}$ ,  $L1_2$  et  $D0_{23}$ ).

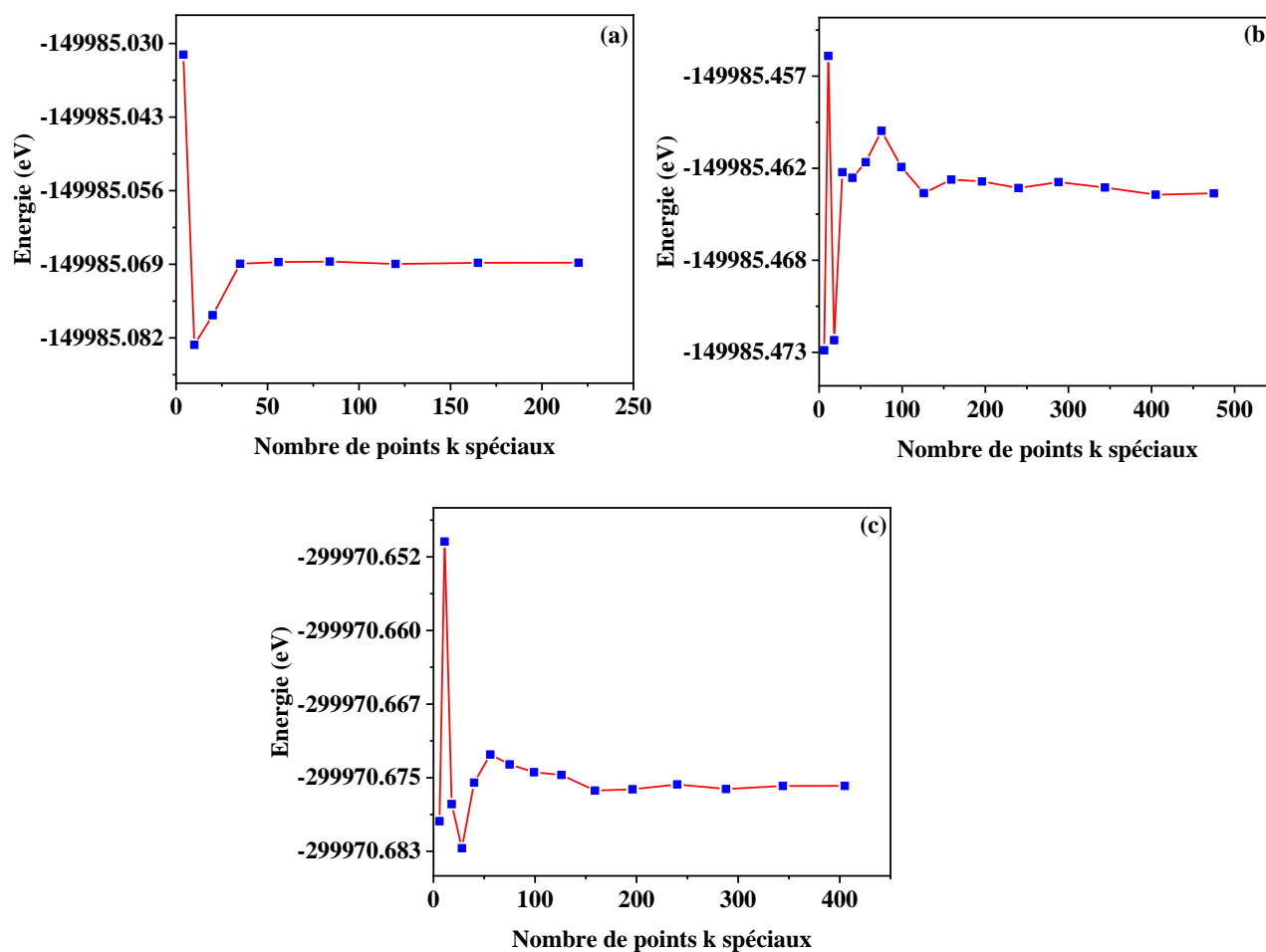
Nous avons utilisé une valeur de  $10^{-4}$  Ry comme seuil d'erreur sur l'énergie totale entre deux cycles SCF consécutifs. Pour ce faire, on a fixé en premier temps le nombre de points  $k$  à 1000 et on a fait varier  $Rk_{\max}$  de 5 à 9 avec un pas de 0.5. Nous nous sommes limités à inclure les figures de la variation de l'énergie totale en fonction de  $Rk_{\max}$  à  $\text{Ni}_3\text{V}$  dans la structure  $D0_{22}$  en raison de la similitude entre les trois composés sujet de notre étude dans toutes les structures susmentionnées. Il apparaît clairement dans la figure IV-1 que l'on aboutit à une énergie totale minimale du système à la valeur de 9.



**Figure IV-1:** Variation de l'énergie totale en fonction de  $RK_{max}$  pour  $Ni_3V$  dans les approximations : (a) PBE-GGA , (b) LSDA et (c) WC-GGA pour la structure  $D0_{22}$ .

Le second paramètre est le nombre de points  $k$  dans la première zone irréductible de Brillouin. Celui-ci est inversement proportionnel au volume de la cellule unitaire de sorte que les cellules unitaires plus petites nécessitent un grand nombre de points  $k$ . Une fois le paramètre  $RK_{max}$  est déterminé et fixé, on a fait varier le nombre de points  $k$  de 50 à 2750 pour toutes les structures. Les courbes représentatives de la variation de l'énergie  $E$  en fonction du nombre de points  $k$  spéciaux pour chacune des structures sont reportées sur la figure IV-2.

En raison de la ressemblance des graphes décrivant la variation de l'énergie totale  $E$  en fonction du nombre de points  $k$  pour les trois composés dans les trois approximations mentionnés précédemment, nous nous sommes limités à présenter seulement les graphes du composé  $Ni_3V$  dans les trois structures.



**Figure IV-2:** Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k spéciaux pour Ni<sub>3</sub>V dans les structures : (a) L<sub>12</sub>, (b) D<sub>022</sub> et (c) D<sub>023</sub> dans l'approximation PBE-GGA.

L'analyse des courbes (figure IV-2) indique une stabilité de convergence atteinte pour un nombre de points spéciaux k dans la zone irréductible de Brillouin égale à : 120 (3400), 126 (1350) et 159 (1750) pour les structures L<sub>12</sub>, D<sub>022</sub>, et D<sub>023</sub> respectivement.

#### IV-4. Propriétés structurales

##### IV-4. 1. Stabilité de phase

Avant de se plonger dans le calcul des propriétés structurales, nous avons décidé de recourir au calcul de la stabilité de phases des trois matériaux considérés, et à partir de là, nous calculons les propriétés structurales de la phase la plus stable. Les calculs de l'énergie

totale pour les trois composés en fonction du volume ont été établies en prenant initialement en compte les états non magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM) dans les structures  $DO_{22}$ ,  $DO_{23}$  et  $L1_2$ . La figure IV-3 présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume et de l'ajustement associé par l'équation d'état de Murnaghan [7].

On peut voir que les trois composés sont plus stables dans la phase FM- $DO_{22}$ . À faibles volumes, les énergies totales pour les états FM et NM sont identiques, et avec l'augmentation du volume, l'effet du spin polarisé devient perceptible, en particulier pour les structures  $DO_{22}$  et  $DO_{23}$ . Pour  $L1_2$  l'effet du spin polarisé est considérable même à faible volume. Pour le composé  $Ni_3V$  nous notons que l'effet du spin polarisé apparaît évident que dans la structure  $L1_2$ , dans les deux autres structures, il est négligé.

Pour plus de détails, nous avons calculé la différence d'énergie totale entre les structures  $DO_{22}$  et  $DO_{23}$  ( $L1_2$ ) à volume d'équilibre pour les états NM et FM comme suit:

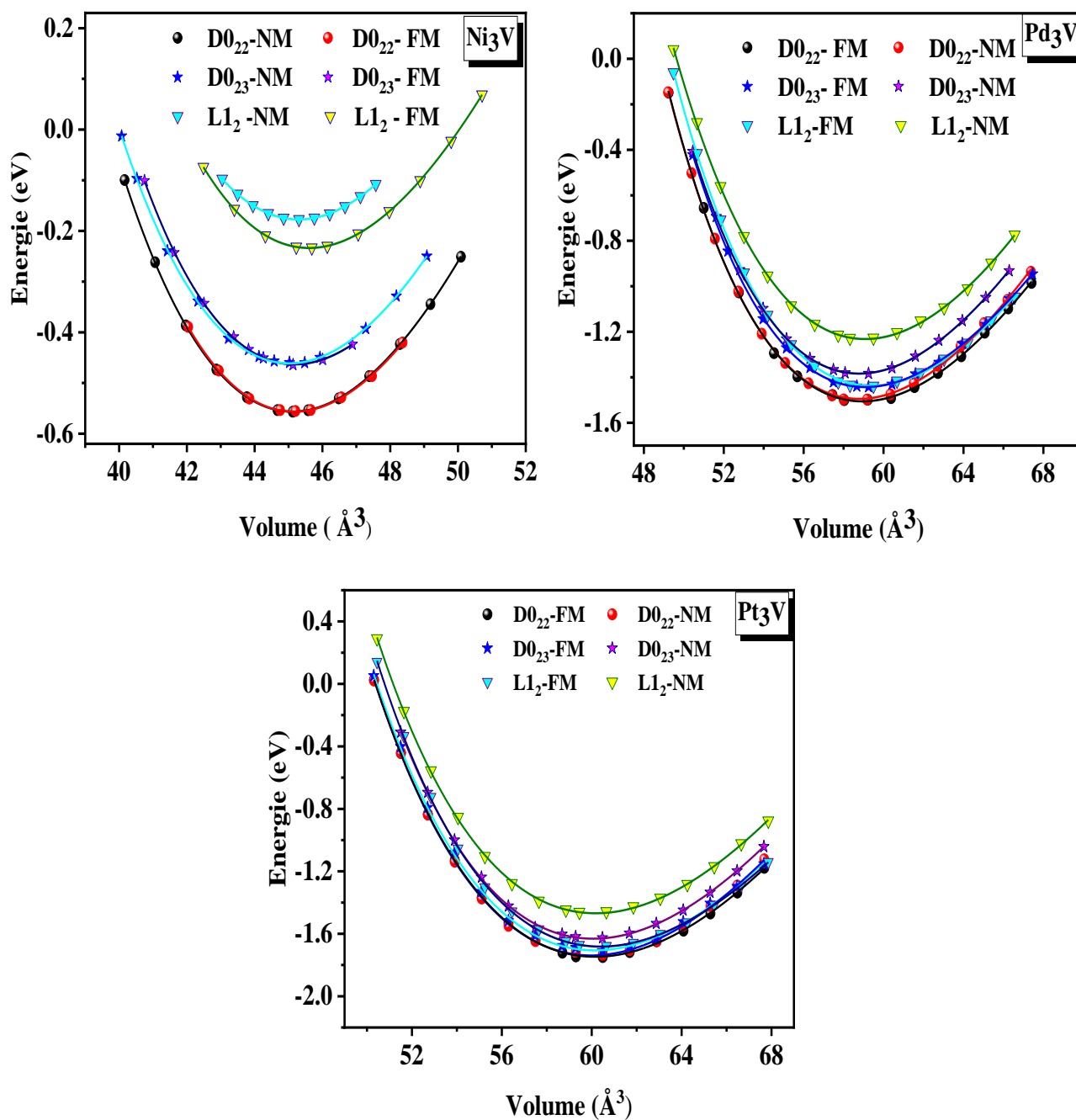
$$\delta E_1 = E_{FM} - E_{NM}$$

$$\delta E_2 = E_{NM} DO_{22} - E_{NM} DO_{23} (L1_2)$$

$$\delta E_3 = E_{FM} DO_{22} - E_{FM} DO_{23} (L1_2)$$

Ces valeurs sont rapportées dans le tableau IV-2.





**Figure IV-3:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans les structures  $\text{D0}_{22}$ ,  $\text{D0}_{23}$ , et  $\text{L1}_2$  pour les états non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) en utilisant l'approximation PBE-GGA.

**Tableau IV-2:** Différence d'énergie  $\delta E_1$ ,  $\delta E_2$  et  $\delta E_3$  (meV /atome), enthalpie de formation  $\Delta H_f$  (eV.atom<sup>-1</sup> /KJ.mol<sup>-1</sup>), référé à Ni (CFC), Pt (CFC), Pd (CFC) et V (CC), et l'énergie cohésive  $E_c$  (eV /atome), pour Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V.

Composé	Structure	$\delta E_1$	$\delta E_2$	$\delta E_3$	$\Delta H_f$ (NM)	$\Delta H_f$ (FM)	$E_c$ (NM)	$E_c$ (FM)
Ni <sub>3</sub> V	D0 <sub>22</sub>	-0,10			-0,292 / -28,22 -0,311 <sup>a</sup> / -28,9 <sup>b</sup> -0,301 <sup>c</sup> / -	-0,249/-24,05	-5,295	-5,943
	D0 <sub>23</sub>	-2,00	-95,40	-93,50	-0,270 / -26,04 - / -25,5 <sup>b</sup>	-0,226/-21,79	-5,272	-5,919
	L1 <sub>2</sub>	-56,30	-379,20	-323,00	-0,194 / -18,76 - / -19,1 <sup>b</sup>	-0,168/-16,25	-5,197	-5,862
Pd <sub>3</sub> V	D0 <sub>22</sub>	-2,71			-0,255 / -24,61 -0,246 <sup>d</sup> / -26,9 <sup>b</sup> -0,3497 <sup>e</sup> / -	-0,262 / -25,25	-4,385	-5,124
	D0 <sub>23</sub>	-14,79	-27,78	-15,70	-0,229 / -22,06 - / -24,1 <sup>b</sup>	-0,247 / -23,81	-4,358	-5,109
	L1 <sub>2</sub>	-51,36	-65,73	-17,08	-0,190 / -18,32 -0,183 <sup>d</sup> / -20,3 <sup>b</sup> -0,2818 <sup>e</sup> / -	-0,242 / -23,34	-4,320	-5,104
Pt <sub>3</sub> V	D0 <sub>22</sub>	-4,19			-0,465 / -44,84 - / -44,9 <sup>b</sup>	-0,474 / -45,71	-5,998	-6,002
	D0 <sub>23</sub>	-33,37	-21,33	-8,83	-0,443 / -42,78 - / -43,0 <sup>b</sup>	-0,465 / -44,86	-5,977	-5,993
	L1 <sub>2</sub>	-54,67	-67,13	-16,65	-0,397 / -38,36 - / -38,6 <sup>b</sup>	-0,457 / -44,11	-5,931	-5,985

<sup>a</sup> Ref. [8] PP-GGA, <sup>b</sup> Ref. [9] LMTO-LDA, <sup>c</sup> Ref. [10]PP-GGA, <sup>d</sup> Ref. [11] PAW-GGA, <sup>e</sup> Ref. [12] (LMTO-ASA)-LDA.

On peut remarquer de petites valeurs de  $\delta E_1$  pour D0<sub>22</sub> et de grandes valeurs pour la structure L1<sub>2</sub>. L'effet de spin améliore la stabilité de L1<sub>2</sub> et D0<sub>23</sub> davantage que la structure D0<sub>22</sub>, ce qui rend  $\delta E_3$  inférieur à  $\delta E_2$ .

En outre, l'énergie cohésive  $E_c$  distingue la stabilité structurale d'un matériau. Plus l'énergie de cohésion est faible, plus la structure est bien stable. Cette énergie est définie comme l'énergie nécessaire pour retirer un atome d'un solide et peut être calculée par la méthode (DFT) en utilisant l'énergie totale comme suit :

$$E_c = 1/(n+m)[E_{tot}^{A_n B_m} - nE_{tot}^{atom(A)} - mE_{tot}^{atom(B)}] \quad (IV-1)$$

Avec:

$E_{tot}^{A_n B_m}$  est l'énergie totale du composé A<sub>n</sub>B<sub>m</sub> et  $E_{tot}^{atom(A)}$ ,  $E_{tot}^{atom(B)}$  sont les énergies des atomes isolés A et B respectivement. Pour appliquer cette formule, nous avons calculé l'énergie d'un atome isolé en prenant en considération une cellule unitaire (CFC) très large contenant un seul atome [13].

Egalement, la tendance à la formation d'un composé intermétallique peut être assignée à l'enthalpie de formation en utilisant l'équation suivante:

$$\Delta H_f = 1/(n+m)[E_{tot}^{A_n B_m} - nE_{tot}^{A(solid)} - mE_{tot}^{B(solid)}] \quad (IV-2)$$

Où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de formation par atome et  $E_{tot}^{A(solid)}$  et  $E_{tot}^{B(solid)}$  sont les énergies par atome des éléments A et B respectivement à l'état solide.

Les valeurs des énergies cohésives et des enthalpies de formation des trois composés dans les trois structures sont calculées en utilisant l'approximation GGA. Les résultats détaillés sont présentés dans le tableau IV-3 avec les données publiées précédemment pour comparaison.

Nous observons que nos valeurs d'énergie de formation calculées se comparent bien avec celles rapportées dans [9] et cohérent avec le fait que la structure D0<sub>22</sub> est la phase la plus stable pour les trois composés. Par conséquent, nous pouvons noter que Pt<sub>3</sub>V est le composé le plus stable en raison de son énergie de cohésion ( $E_C$ ) la plus élevée à l'état fondamental. De plus, toutes les enthalpies de formation calculées ( $\Delta H_f$ ) sont négatives, ce qui signifie que tous les composés étudiés peuvent exister et sont stables dans ces phases. Pour les trois composés, la structure D0<sub>22</sub> a la capacité d'alliage la plus forte en raison des enthalpies de formation plus faibles, suivie par D0<sub>23</sub> puis L1<sub>2</sub> [14, 15]. Cependant, la phase D0<sub>22</sub> reste plus énergétiquement favorable que les phases D0<sub>23</sub> et L1<sub>2</sub>.

#### IV-4. 2. Calcul de l'énergie totale

Afin de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tels que les paramètres de maille (a) et (c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), l'énergie d'équilibre ( $E_0$ ) et son volume relatif ( $V_0$ ), nous avons procédé à optimiser le volume par la minimisation de l'énergie totale du système. Il est évident que la structure tétragonale (D0<sub>22</sub>, D0<sub>23</sub>) est distinguée par une distorsion suivant l'axe (OZ). Ce qui nécessite une optimisation du rapport (c/a) pour déterminer les paramètres du réseau (a) et (c). Contrairement à la structure cubique qui nécessite l'optimisation du paramètre (a) seulement. Et pour cela, nous avons suivi les étapes ci-après:

1- Optimisation du volume ( $V_1$ ) et en déduire les paramètres ( $a_1$ ) et ( $c_1$ ), en utilisant les valeurs: (a), (c) et le rapport (c/a) obtenues expérimentalement.

2- Minimisation de l'énergie totale en fonction du rapport  $(c/a)$  à volume constant ( $V_1$ ) pour tirer la valeur optimisée du rapport  $(c/a)_{opt}$ .

3- Optimisation du volume ( $V_0$ ) et en déduire les paramètres  $(a_0)$  et  $(c_0)$ , en utilisant les valeurs:  $(a_1)$ ,  $(c_1)$  et  $(c/a)_{opt}$  obtenues dans l'étape 1 et 2 respectivement.

L'ajustement de la courbe  $E_{tot}(V)$  est achevé par l'équation d'état de Murnaghan défini par :

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

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

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV-4)$$

La dérivé du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par :

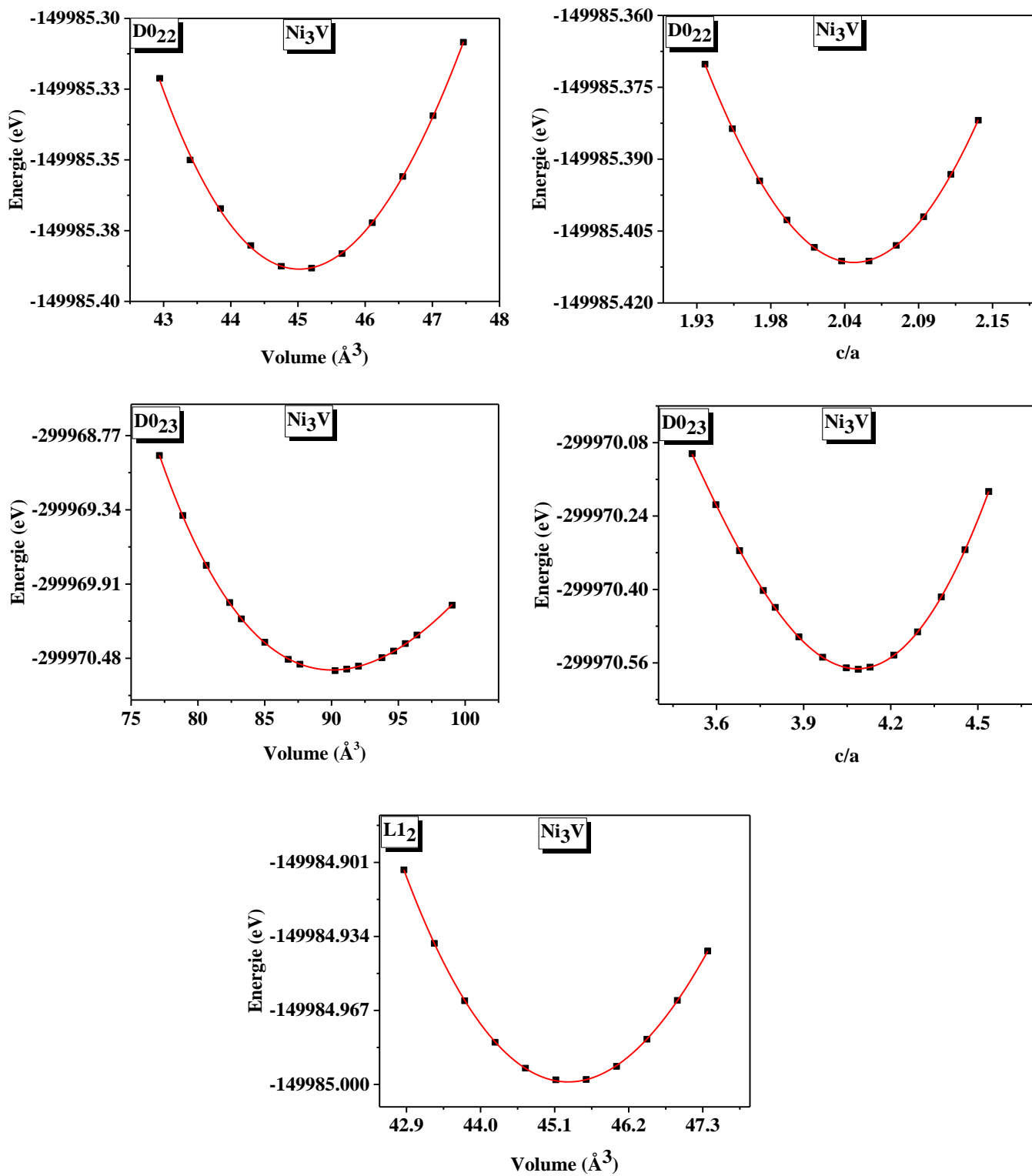
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (IV-5)$$

La minimisation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport  $c/a$  pour chacune des structures :  $DO_{22}$ ,  $DO_{23}$  et  $L1_2$  des composés  $M_3V$  ( $M = Ni, Pd$  et  $Pt$ ) est représentée sur les figures (IV-4-IV-6). Les paramètres du réseau  $a$  et  $c$ , le rapport  $c/a$ , le module de compressibilité  $B$ , et sa dérivée  $B'$  pour les trois composés dans les structures  $DO_{22}$ ,  $DO_{23}$  et  $L1_2$  sont reportés sur le tableau IV-3. Dans tous les cas, la comparaison de nos résultats avec d'autres calculs théoriques montre une petite différence, qui peut être attribuée à l'utilisation de différents codes et approximations. En revanche, les calculs utilisant WC-GGA sont en accord avec les valeurs expérimentales et cela est évident pour  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$ . Ici il vaut la peine de mentionner qu'à notre connaissance, aucune donnée n'est disponible pour la phase  $DO_{23}$  et cela pour tous les composés considérés. En ce qui concerne le module de compressibilité, nous pouvons voir que l'approximation LDA donne des résultats un peu plus grands que ceux des autres approximations; cependant, les résultats basés sur l'approximation WC-GGA sont situés entre les approximations PBE-GGA et LDA; par conséquent, cette méthode prédit de meilleures valeurs pour le module de compressibilité par rapport à celles obtenues à partir des approximations LDA et PBE-GGA.

**Tableau IV-3:** Les paramètres du réseau  $a(\text{Å})$  et  $c(\text{Å})$ , le rapport  $c/a$ , le module de compressibilité  $B(\text{GPa})$ , et sa dérivée  $B'$  pour les trois composés dans les structures  $D0_{22}$ ,  $D0_{23}$ , et  $L1_2$  comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$c/a$	$B(\text{GPa})$	$B'$
<b>Ni<sub>3</sub>V</b>					
<b>D0<sub>22</sub></b>	3,533 <sup>a</sup> /3,447 <sup>b</sup>	7,214 <sup>a</sup> /7,042 <sup>b</sup>	2,042 <sup>a</sup> /2,043 <sup>b</sup>	210,9 <sup>a</sup> /265,6 <sup>b</sup>	3,231 <sup>a</sup> /4,498 <sup>b</sup>
	3,489 <sup>c</sup>	7,123 <sup>c</sup> /7,202 <sup>d</sup>	2,042 <sup>c</sup>	240,0 <sup>c</sup>	3,877 <sup>c</sup>
	3,543 <sup>d</sup> /3,542 <sup>e</sup>	7,212 <sup>e</sup>		202 <sup>f</sup> /214 <sup>h</sup>	4,98 <sup>f</sup>
	3,545 <sup>f</sup> /3,544 <sup>g</sup>	7,267 <sup>f</sup> /7,216 <sup>g</sup>			
	3,539 <sup>h</sup>	7,244 <sup>h</sup>			
<b>D0<sub>23</sub></b>	3,533 <sup>a</sup> /3,448 <sup>b</sup>	14,431 <sup>a</sup> /14,088 <sup>b</sup>	4,085 <sup>a</sup> /4,086 <sup>b</sup>	214,7 <sup>a</sup> /263,7 <sup>b</sup>	4,192 <sup>a</sup> /4,569 <sup>b</sup>
	3,490 <sup>c</sup>	14,253 <sup>c</sup>	4,084 <sup>c</sup>	240,7 <sup>c</sup>	4,502 <sup>c</sup>
<b>L1<sub>2</sub></b>	3,565 <sup>a</sup> /3,477 <sup>b</sup>			210,1 <sup>a</sup> /262,1 <sup>b</sup>	3,622 <sup>a</sup> /4,059 <sup>b</sup>
	3,519 <sup>c</sup>	-	-	239,3 <sup>c</sup>	4,161 <sup>c</sup>
	3,55 <sup>i</sup>			250 <sup>i</sup>	
<b>Pd<sub>3</sub>V</b>					
<b>D0<sub>22</sub></b>	3,872 <sup>a</sup> /3,785 <sup>b</sup>	7,820 <sup>a</sup> /7,642 <sup>b</sup>	2,019 <sup>a</sup> /2,019 <sup>b</sup>	192,5 <sup>a</sup> /241,9 <sup>b</sup>	5,408 <sup>a</sup> /4,794 <sup>b</sup>
	3,826 <sup>c</sup>	7,725 <sup>c</sup>	2,019 <sup>c</sup>	221,3 <sup>c</sup>	4,775 <sup>c</sup>
	3,85 <sup>j</sup> /3,847 <sup>k</sup>	7,75 <sup>j</sup> /7,753 <sup>k</sup>	2,013 <sup>j</sup> /2,015 <sup>k</sup>		
	3,872 <sup>l</sup> /3,869 <sup>m</sup>	7,817 <sup>l</sup> /7,848 <sup>m</sup>			
<b>D0<sub>23</sub></b>	3,871 <sup>a</sup> /3,783 <sup>b</sup>	15,660 <sup>a</sup> /15,301 <sup>b</sup>	4,046 <sup>a</sup> /4,045 <sup>b</sup>	190,7 <sup>a</sup> /240,8 <sup>b</sup>	5,581 <sup>a</sup> /4,961 <sup>b</sup>
	3,824 <sup>c</sup>	15,471 <sup>c</sup>	4,046 <sup>c</sup>	219,6 <sup>c</sup>	4,965 <sup>c</sup>
<b>L1<sub>2</sub></b>	3,891 <sup>a</sup> /3,801 <sup>b</sup>			188,2 <sup>a</sup> /237,8 <sup>b</sup>	5,323 <sup>a</sup> /5,041 <sup>b</sup>
	3,842 <sup>c</sup>			216,7 <sup>c</sup>	5,239 <sup>c</sup>
	3,908 <sup>n</sup> /3,889 <sup>l</sup>	-	-	186,7 <sup>n</sup>	4,850 <sup>n</sup>
	3,902 <sup>m</sup>				
<b>Pt<sub>3</sub>V</b>					
<b>D0<sub>22</sub></b>	3,896 <sup>a</sup> /3,822 <sup>b</sup>	7,892 <sup>a</sup> /7,749 <sup>b</sup>	2,026 <sup>a</sup> /2,028 <sup>b</sup>	247,4 <sup>a</sup> /300,0 <sup>b</sup>	5,050 <sup>a</sup> /4,890 <sup>b</sup>
	3,858 <sup>c</sup>	7,816 <sup>c</sup>	2,026 <sup>c</sup>	276,8 <sup>c</sup>	4,993 <sup>c</sup>
	3,861 <sup>k</sup> /3,839 <sup>o</sup>	7,824 <sup>k</sup> /7,796 <sup>o</sup>			
<b>D0<sub>23</sub></b>	3,901 <sup>a</sup> /3,828 <sup>b</sup>	15,743 <sup>a</sup> /15,451 <sup>b</sup>	4,036 <sup>a</sup> /4,036 <sup>b</sup>	246,1 <sup>a</sup> /301,1 <sup>b</sup>	5,393 <sup>a</sup> /4,831 <sup>b</sup>
	3,864 <sup>c</sup>	15,591 <sup>c</sup>	4,035 <sup>c</sup>	275,6 <sup>c</sup>	4,937 <sup>c</sup>
<b>L1<sub>2</sub></b>	3,916 <sup>a</sup> /3,842 <sup>b</sup>			243,8 <sup>a</sup> /297,5 <sup>b</sup>	5,155 <sup>a</sup> /4,840 <sup>b</sup>
	3,878 <sup>c</sup>	-	-	274,9 <sup>c</sup>	4,887 <sup>c</sup>
	3,87 <sup>p</sup> /3,936 <sup>n</sup>			239,02 <sup>n</sup>	5,17 <sup>n</sup>

<sup>a</sup>[Ce travail] PBE-GGA, <sup>b</sup>[Ce travail] LDA, <sup>c</sup>[Ce travail] WC-GGA, <sup>d</sup>Ref. [16] Experimental, <sup>e</sup>Ref. [17] Experimental, <sup>f</sup>Ref. [8] PP-GGA, <sup>g</sup>Ref. [18] PP-GGA, <sup>h</sup>Ref. [10] PP-GGA, <sup>i</sup>Ref. [19] LMTO-ASA, <sup>j</sup>Ref. [20] Experimental, <sup>k</sup>Ref. [21] Experimental, <sup>l</sup>Ref. [22] PAW-GGA, <sup>m</sup>Ref. [11] PAW-GGA, <sup>n</sup>Ref. [23] PPPW-GGA, <sup>o</sup>Ref. [24] Exp, <sup>p</sup>Ref. [25] Experimental.



**Figure IV-4:** Variation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport c/a pour le composé Ni<sub>3</sub>V dans les structures : D0<sub>22</sub>, D0<sub>23</sub> et L1<sub>2</sub>

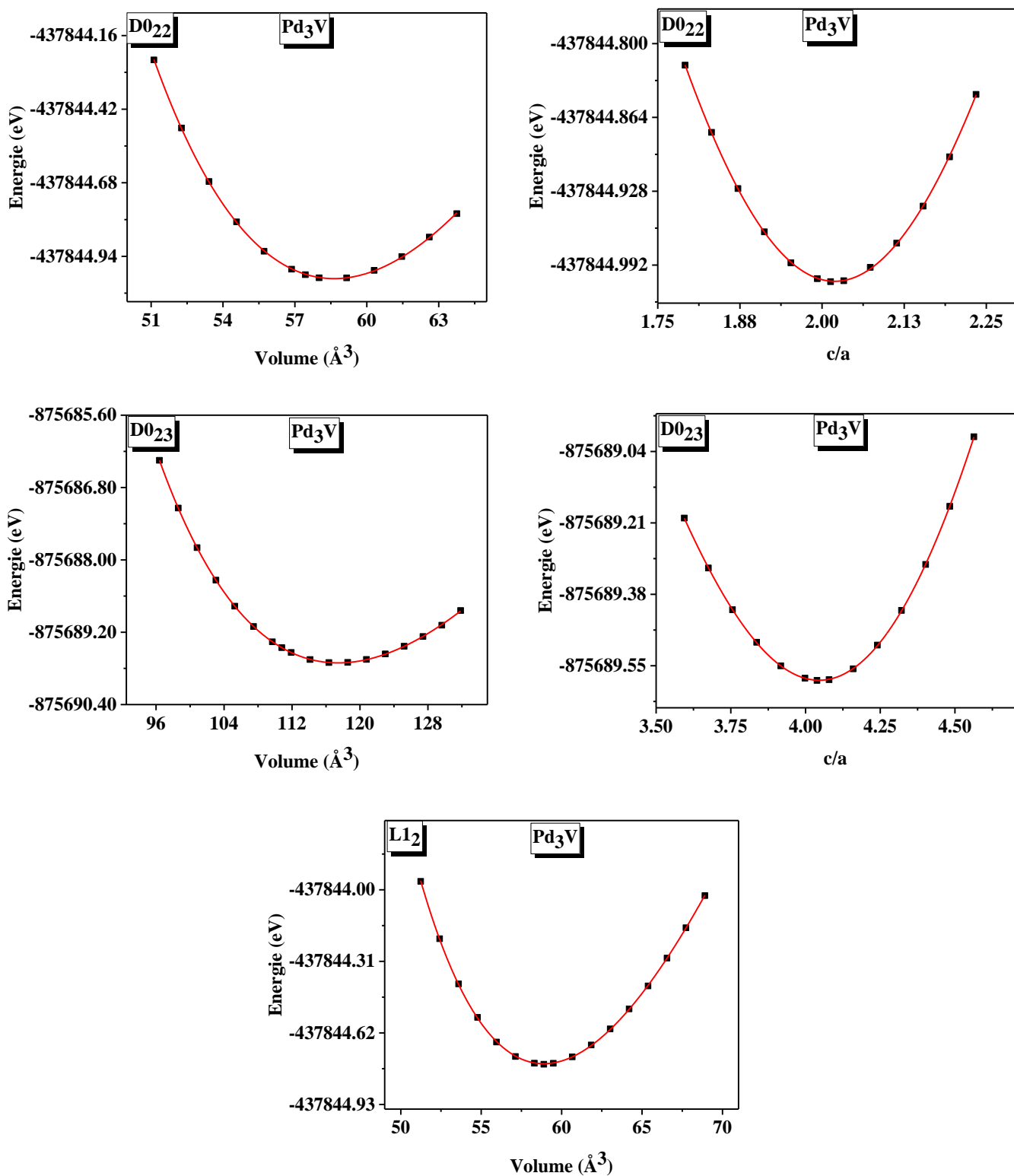


Figure IV-5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport c/a pour le composé Pd<sub>3</sub>V dans les structures : D0<sub>22</sub>, D0<sub>23</sub> et L1<sub>2</sub>

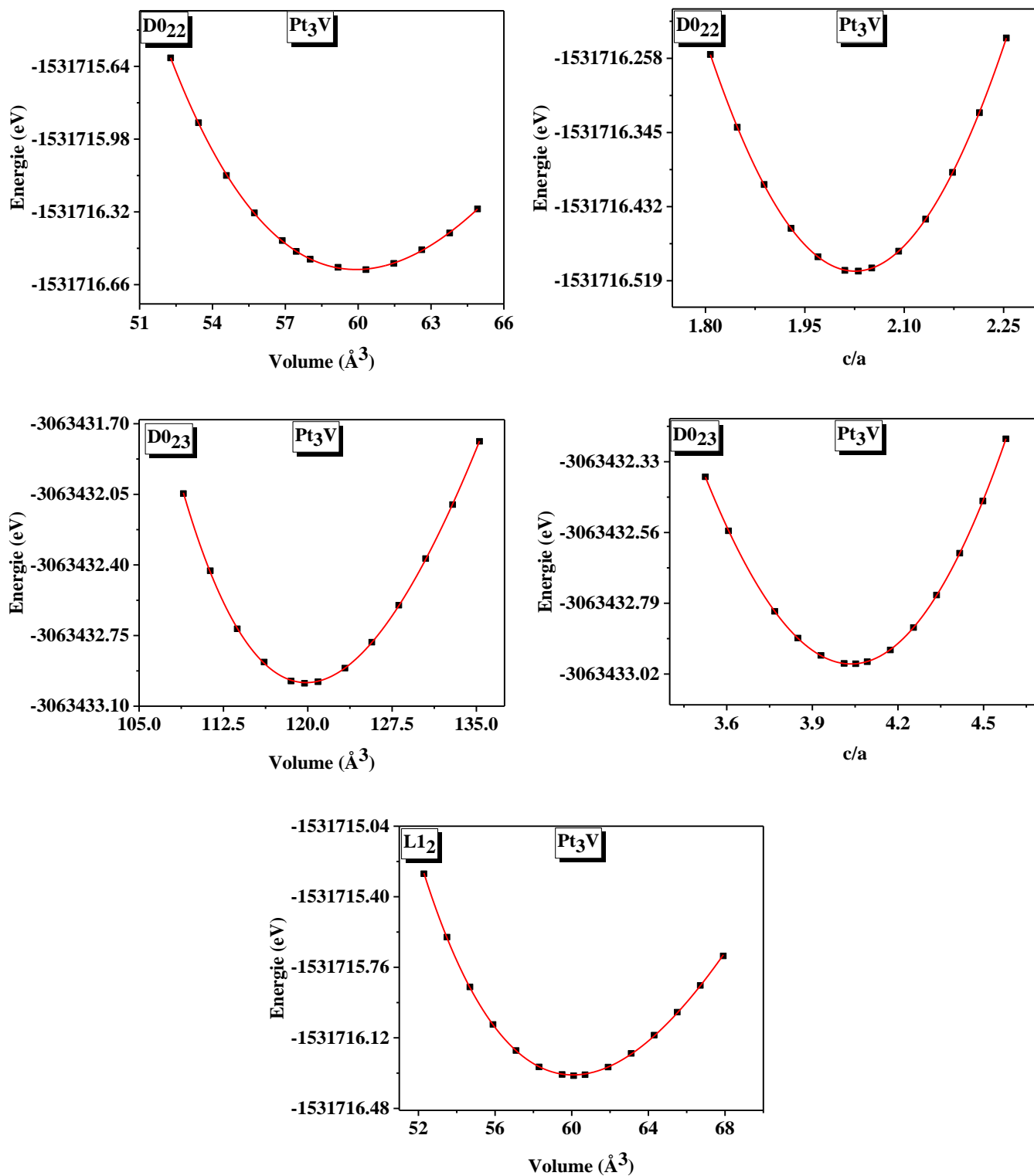


Figure IV-6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume et le rapport c/a pour le composé Pt<sub>3</sub>V dans les structures : D0<sub>22</sub>, D0<sub>23</sub> et L1<sub>2</sub>



## IV-5. Propriétés électroniques

### IV-5.1. Structure de bandes

En physique des solides, la théorie des bandes prévoit que les niveaux d'énergie des électrons dans un cristal se distribuent en bandes permises séparées par des bandes interdites. Cette spécification mène à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. Selon la façon dont ces bandes sont distribuées, il est possible de fournir une interprétation préliminaire des différences de comportement électrique du solide entre isolant, semi-conducteur et conducteur.

Dans l'étude des propriétés électroniques des composés  $M_3V$  (M: Ni, Pd, et Pt) seule l'approximation GGA-PBE est employée pour décrire le potentiel d'échange-corrélation dans la structure la plus stable  $D0_{22}$ . Les structures de bande sont calculées avec les paramètres de réseau théoriques suivant les directions de haute symétrie (tétragonale) dans la zone primitive de Brillouin en utilisant les points :

Z(-0,5, -0,5, 0,5),

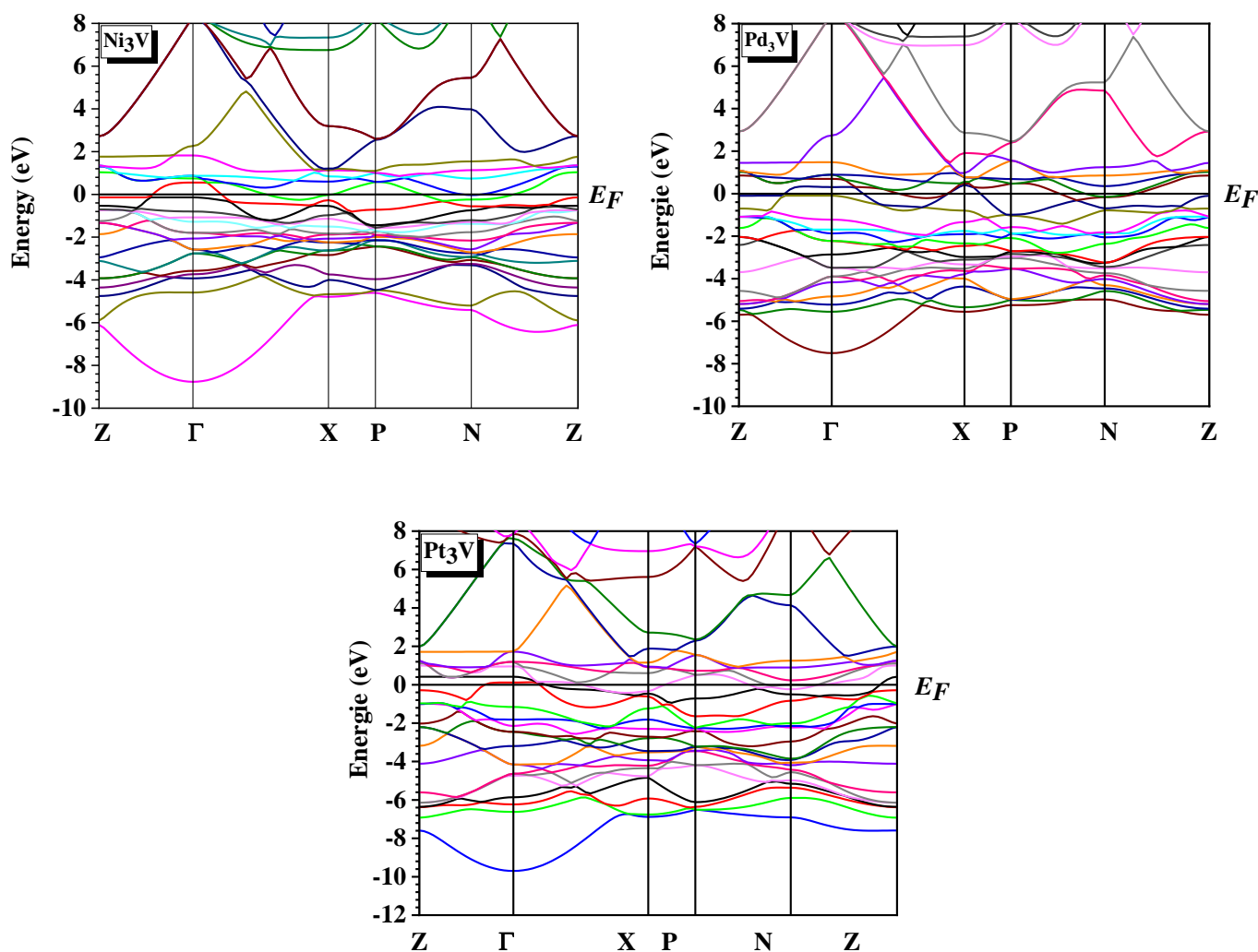
$\Gamma$ (0,0, 0,0, 0,0),

X(0,0, 0,0, 0,5),

P(-0,25, -0,25, 0,75),

N(0,0, -0,5, 0,5).

La figure IV.7 représente les structures de bandes de la phase tétragonale  $D0_{22}$  des trois composés. A première vue, nous pouvons remarquer un chevauchement significatif des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi, indiquant le caractère métallique pour tous les composés



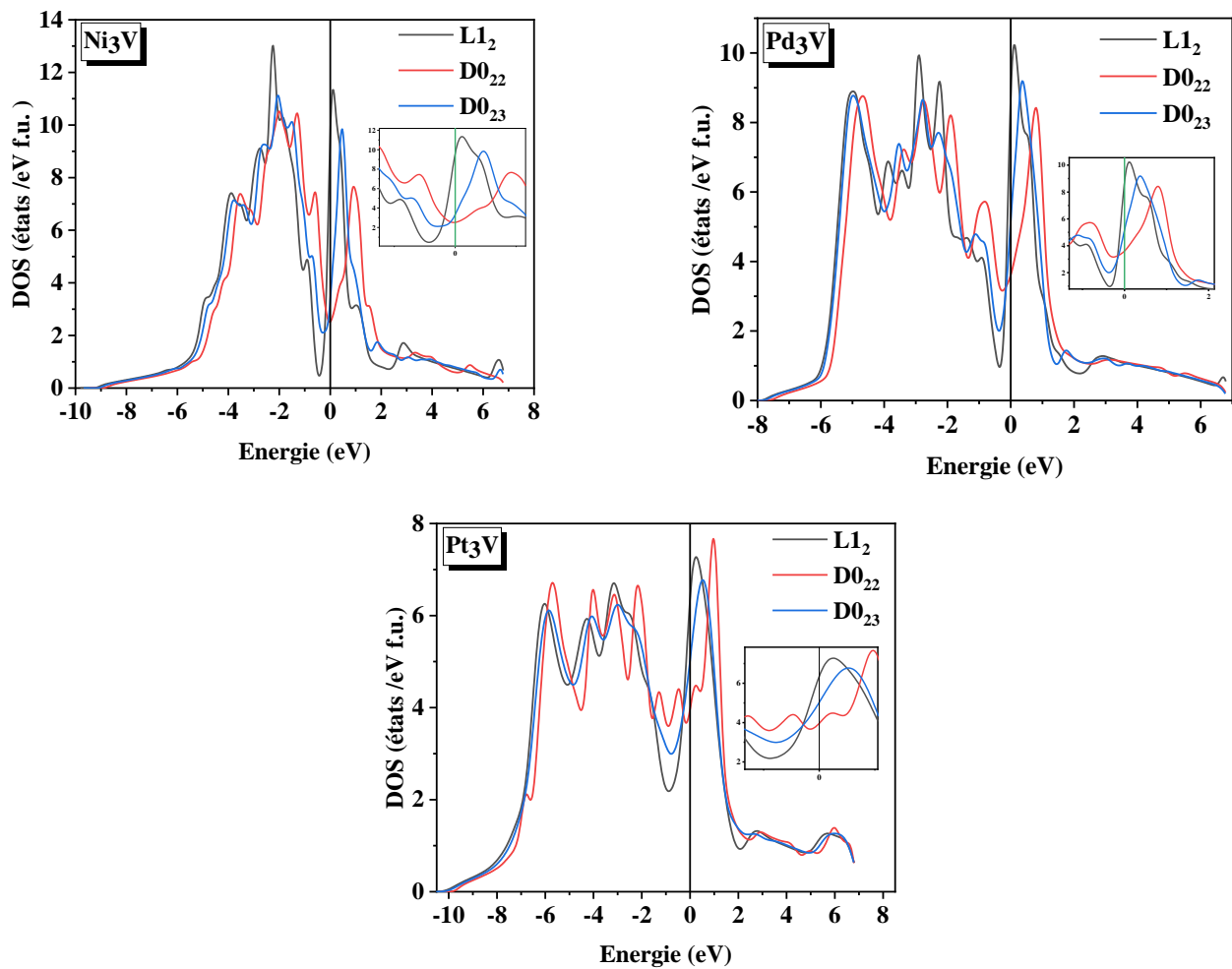
**Figure IV-7:** La structure de bande des composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans la structure  $\text{D0}_{22}$  en utilisant l'approximation PBE-GGA.

#### IV-5 .2. Densité d'états

Pour déterminer les propriétés électroniques des trois composés étudiés, nous avons calculé la densité totale et partielle des états et du spin polarisé pour le spin-up et le spin-down en utilisant l'approximation PBE-GGA par la méthode du tétraèdre [26, 27] qui nécessite un grand nombre de points dans la zone de Brillouin.

La figure IV-8 montre la densité d'états totale calculée dans les trois phases  $\text{D0}_{22}$ ,  $\text{D0}_{23}$  et  $\text{L1}_2$  pour les trois composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$ .

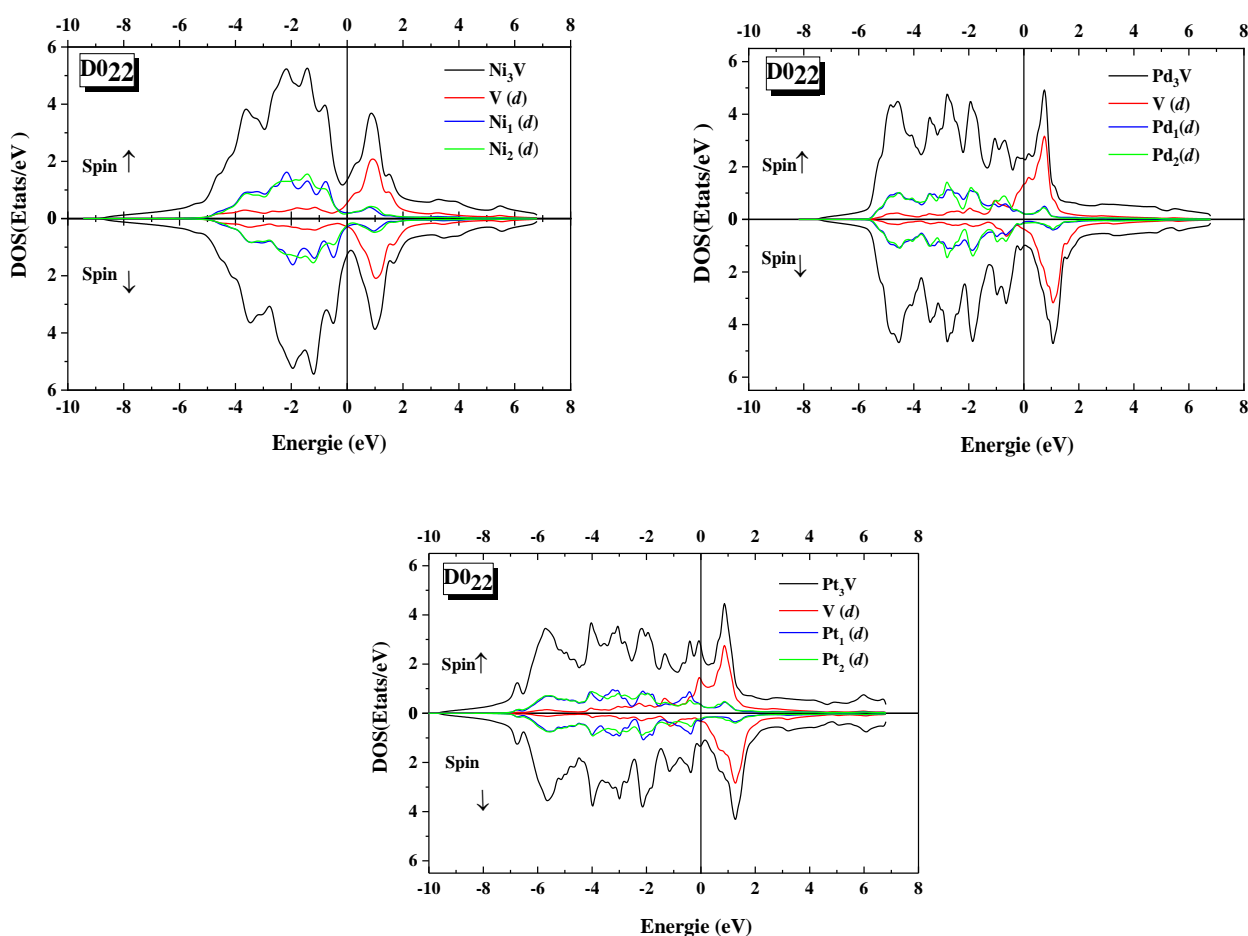
A première vue, nous pouvons voir que les états de valence s'étendent de -9 à 7 eV, -8 à 7 eV et -10 à 7 eV pour  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  respectivement. Le minimum du DOS (le pseudogap) est présent pour toutes les structures. Pour  $\text{D0}_{22}$ , le niveau de Fermi tombe exactement sur le pseudogap, cela est particulièrement évident dans le composé  $\text{Ni}_3\text{V}$ , et se déplace vers les régions anti-liantes pour les structures  $\text{D0}_{23}$  et  $\text{L1}_2$ , ce qui conduit à une augmentation du nombre d'électron au niveau de Fermi  $N(E_F)$ , comme indiqué dans le tableau IV-4.



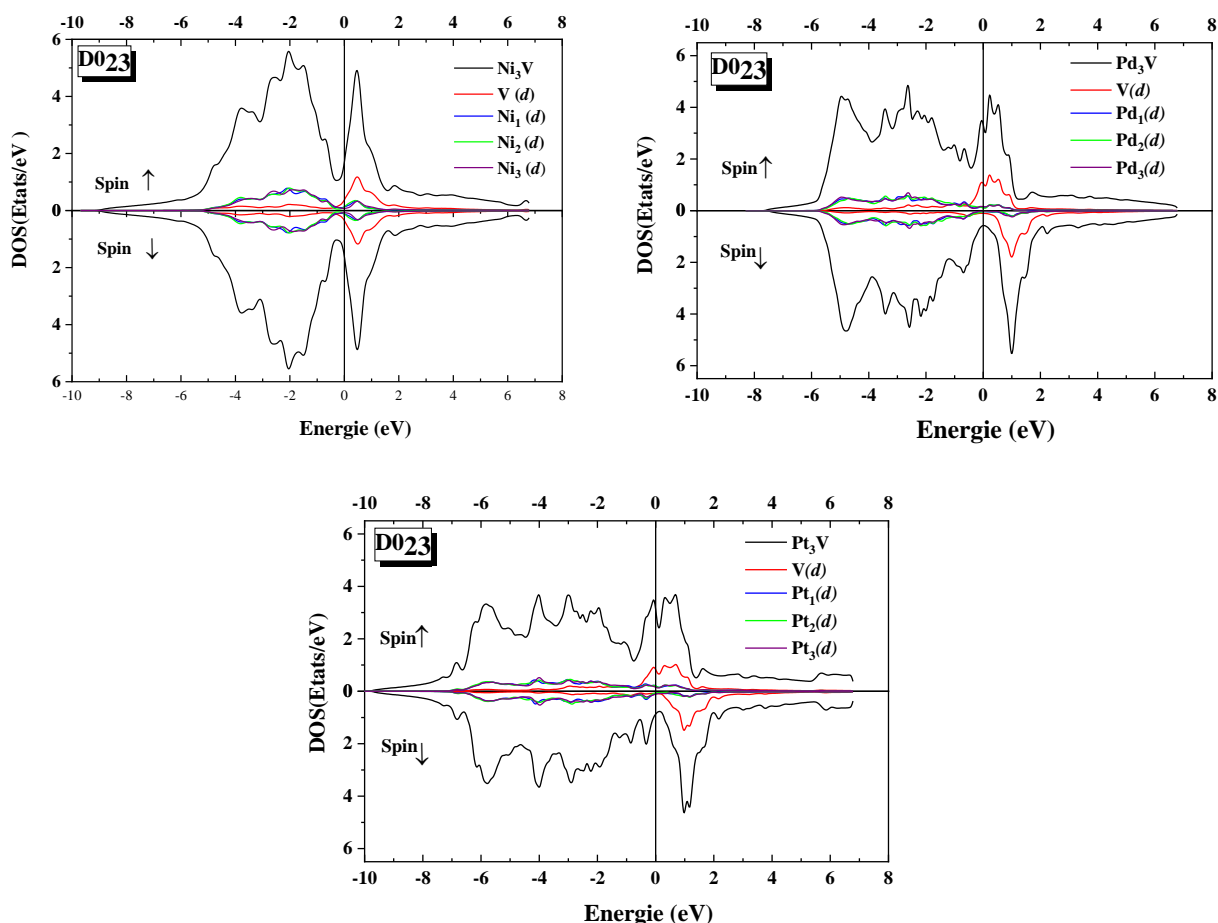
**Figure IV-8:** La densité d'états totale des composé  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans les structures  $\text{L1}_2$ ,  $\text{D0}_{22}$  et  $\text{D0}_{23}$  en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.

En raison de l'existence de la corrélation entre  $N(E_F)$  et la stabilité structurale [28, 29] dans les composés intermétalliques ordonnés, un faible  $N(E_F)$  correspond à une stabilité plus élevée. Nos valeurs  $N(E_F)$  sont proches de celles rapportées par Lebacqz *et al.* [9] et confirment la stabilité structurale des trois composés.

A partir du calcul de la densité d'états spin polarisé totale et partielle des trois composés présentés dans les figures (IV-9, IV-11), nous pouvons remarquer que les états  $d$  sont dominants pour tous les atomes, et les états  $s$  et  $p$  sont négligeables. Par conséquent, la forte hybridation  $d-d$  est à l'origine de la formation du pseudogap.

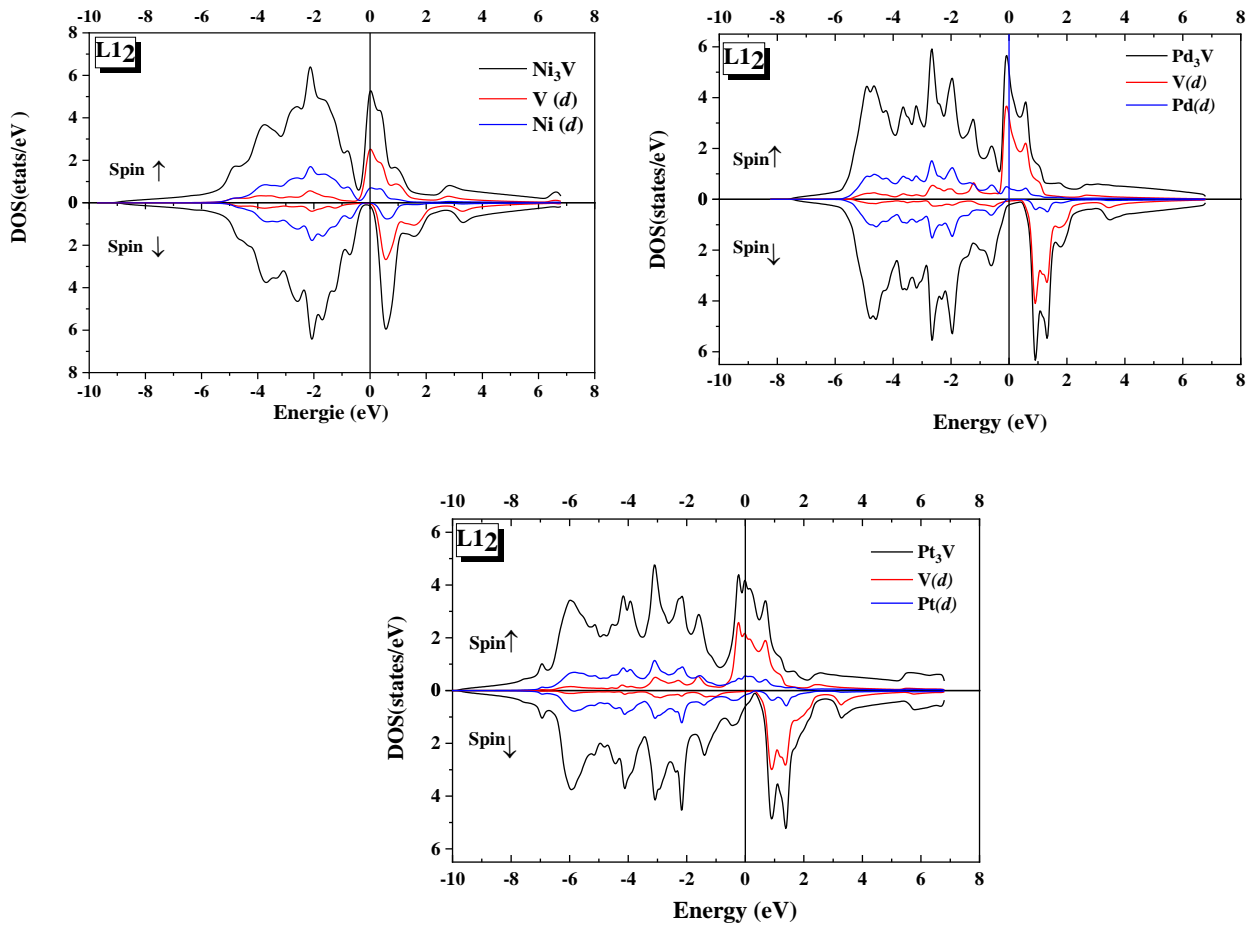


**Figure IV-9:** La densité d'états spin polarisé totale et partielle des composés  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  dans la structure  $D0_{22}$  en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.



**Figure IV-10:** La densité d'états spin polarisé totale et partielle des composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans la structure  $\text{D0}_{23}$  en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.

D'un autre côté, nous pouvons noter que les trois composés dans toutes les structures présentent un comportement métallique pour le spin-up et le spin-down. Pour le cas de spin-up, le niveau de Fermi est situé dans la région haute du DOS par rapport à celui du spin-down à l'exception du composé  $\text{Ni}_3\text{V}$ , où l'effet du spin polarisé est négligeable pour les deux structures  $\text{D0}_{22}$  et  $\text{D0}_{23}$ . Lebacqz *et al.* [30] ont rapporté que la polarisation de spin n'a aucun effet pour la structure  $\text{D0}_{22}$ , cela est évident dans les figures représentant la densité d'états spin polarisé totale et partielle des trois composés et les valeurs relatives répertoriées dans le tableau IV-4.



**Figure IV-11:** La densité d'états spin polarisé totale et partielle des composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans la structure  $\text{L1}_2$  en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.

En raison des sites de vanadium et des états  $d$  de tous les atomes, la majorité des moments magnétiques sont polarisés en spin. Les atomes de Pd et de Pt sont légèrement polarisés négativement dans tous les sites, alors que nous constatons dans le cas du composé  $\text{Ni}_3\text{V}$  la polarisation négative de l'atome Ni est présente seulement dans la phase  $\text{D0}_{23}$  pour tous les sites.

**Tableau IV-4:** Densité d'états total au niveau de Fermi  $N(E_F)$  (états/eV f.u), nombre d'électrons de liaison par atome  $n_b$  avec la contribution de l'orbitale atomique à la liaison, coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma_{th}$  (mJ/mol. K<sup>2</sup>),  $n_{\uparrow}(E_F)$ ,  $n_{\downarrow}(E_F)$  DOS au niveau de Fermi pour spin up et spin down respectivement, degré de polarisation P %, moment magnétique atomique totale et interstitiel  $\mu$  (en  $\mu_B$ ), pour les composés Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V dans les structures D0<sub>22</sub>, D0<sub>23</sub> et L1<sub>2</sub>.

system	$N(E_F)$	$n_b, \gamma_{th}$	$n_{\uparrow}(E_F)$	$n_{\downarrow}(E_F)$	P	$\mu$
D0 <sub>22</sub>	2,24 <sup>a</sup>	$n_b = 8,73$	1,38 <sup>a</sup>	1,15 <sup>a</sup>	9	Tot: 0,451 <sup>a</sup> , V: 0,159 Ni: 2b:0,136; 4d: 0,064 Int: 0,028
	2,32 <sup>b</sup>	$n_b(V: 3,12; s: 0,22; p: 0,24; d:2,63)$				
	2,68 <sup>c</sup>	$n_b(Ni:9,03; s: 0,44; p: 0,40; d:8,16)$				
	3,2 <sup>d</sup>	$\gamma_{th}=5,29$				
Ni <sub>3</sub> V D0 <sub>23</sub>	5,68 <sup>a</sup>	$n_b = 8,76$	2,88 <sup>a</sup>	2,63 <sup>a</sup>	5	Tot: 0,046 V: 0,027 Ni: 4c:-0,001; 4d:- 0,004; 4e:-0,004 Int: 0,009
		$n_b(V: 3,21; s: 0,22; p:0,24; d:2,72)$				
		$n_b(Ni:8,98; s: 0,42; p:0,40; d:8,14)$				
		$\gamma_{th}=13,40$				
L1 <sub>2</sub>	13,47 <sup>a</sup>	$n_b = 8,81$	6,19 <sup>a</sup>	0,10 <sup>a</sup>	97	Tot: 1,086 <sup>a</sup> , 1,00 <sup>b</sup> , 1,00 <sup>c</sup> V: 0,900, Ni: 3c:0,023 Int: 0,116
	12,48 <sup>g</sup>	$n_b(V: 3,37; s: 0,23; p: 0,24; d:2,87)$				
	14,20 <sup>c</sup>	$n_b(Ni:9,11; s: 0,44; p:0,43; d:8,21)$				
	14,22 <sup>d</sup>	$\gamma_{th}=31,76$				
D0 <sub>22</sub>	3,54 <sup>a</sup>	$n_b = 8,73$	2,28 <sup>a</sup>	1,03 <sup>a</sup>	43	Tot: 0,675 <sup>a</sup> , 0,00 <sup>f</sup> V: 0,684 Pd: 2b:-0,014; 4d: -0,032 Int: 0,069
	3,6 <sup>e</sup>	$n_b(V: 3,40; s: 0,28; p: 0,28; d:2,80)$				
		$n_b(Pd:8,78; s: 0,39; p: 0,31; d:8,04)$				
		$\gamma_{th}=8,35$				
Pd <sub>3</sub> V D0 <sub>23</sub>	4,87 <sup>a</sup>	$n_b = 8,73$	3,31 <sup>a</sup>	0,56 <sup>a</sup>	72	Tot: 1,033 V: 1,079 Pd: 4c:-0,041; 4d:- 0,036; 4e:-0,068 Int: 0,197
		$n_b(V: 3,37; s: 0,14; p:0,14; d:1,39)$				
		$n_b(Pd:8,80; s: 0,19; p:0,16; d:4,02)$				
		$\gamma_{th}=11,48$				
L1 <sub>2</sub>	12,47 <sup>a</sup>	$n_b = 8,72$	5,02 <sup>a</sup>	0,22 <sup>a</sup>	92	Tot: 1,243 <sup>a</sup> , 1,29 <sup>f</sup> V: 1,366, 1,34 <sup>f</sup> Pd: 3c:-0,073, -0,03 <sup>f</sup> Int: 0,097
	13,28 <sup>g</sup>	$n_b(V: 3,37; s: 0,29; p: 0,27; d:2,78)$				
		$n_b(Pd:8,81; s: 0,38; p:0,33; d:8,05)$				
		$\gamma_{th}=29,40$				
D0 <sub>22</sub>	3,71 <sup>a</sup>	$n_b = 8,75$	2,75 <sup>a</sup>	1,41 <sup>a</sup>	32	Tot: 0,671 V: 0,730 Pt: 2b:-0,040; 4d: -0,044 Int: 0,069
	3,6 <sup>e</sup>	$n_b(V: 3,33; s: 0,24; p: 0,29; d:2,76)$				
		$n_b(Pd:8,49; s: 0,51; p: 0,37; d:7,56)$				
		$\gamma_{th}=8,75$				
Pt <sub>3</sub> V D0 <sub>23</sub>	5,79 <sup>a</sup>	$n_b = 8,73$	3,03 <sup>a</sup>	0,87 <sup>a</sup>	55	Tot: 0,941 V: 1,029 Pt: 4c:-0,059; 4d: -0,051; 4e:-0,069 Int: 0,181
		$n_b(V: 3,35; s: 0,12; p: 0,14; d:1,39)$				
		$n_b(Pd:8,44; s: 0,25; p: 0,19; d:3,47)$				
		$\gamma_{th}=13,65$				
L1 <sub>2</sub>	8,58 <sup>a</sup>	$n_b = 8,75$	4,48 <sup>a</sup>	0,57 <sup>a</sup>	77	Tot: 1,250 <sup>a</sup> , 1,23 <sup>k</sup> , 1,293 <sup>l</sup> V: 1,439, 1,39 <sup>k</sup> , 1,208 <sup>l</sup> Pt: 3c:-0,103, -0,08 <sup>k</sup> , -0,063 <sup>l</sup> Int: 0,120, 0,09 <sup>k</sup>
	9,32 <sup>g</sup>	$n_b(V: 3,39; s: 0,25; p: 0,28; d:2,82)$				
		$n_b(Pd:8,49; s: 0,51; p: 0,40; d:7,52)$				
		$\gamma_{th}=20,23$				

<sup>a</sup>[Ce travail] PBE -GGA, <sup>b</sup> Ref. [30] LMTO-LDA, <sup>c</sup> Ref. [31] LMTO-ASA, <sup>d</sup> Ref. [19] LMTO-ASA, <sup>e</sup> Ref. [32] ASW-LDA, <sup>f</sup> Ref. [33] KKR-LSDA, <sup>g</sup> Ref. [9] LMTO-LDA, <sup>h</sup> Ref. [23] PPPW-GGA, <sup>k</sup> Ref. [34] LAPW-GGA, <sup>l</sup> Ref. [35] LAPW-LSDA.

Le degré de polarisation, qui est calculé par la différence fractionnaire entre les deux états de spin au niveau de Fermi ( $E_F$ ), est donné comme suit [36-38] :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{IV-6})$$

Où  $n_{\uparrow}(E_F)$  et  $n_{\downarrow}(E_F)$  sont les densités d'état spin-up et spin-down, respectivement, au niveau de Fermi.

La valeur de P classe le type de matériau; à savoir, une valeur nulle indique un caractère paramagnétique et antiferromagnétique. En revanche, une valeur finie caractérise les matériaux ferromagnétiques [39]. En examinant le tableau IV-4, ni  $n_{\uparrow}(E_F)$  et ni  $n_{\downarrow}(E_F)$  ne disparaissent au niveau de Fermi, ce qui donne une valeur finie de P, et suggère que les trois composés sont typiquement ferromagnétiques. En général, nos résultats des propriétés électroniques et magnétiques sont en bon accord avec les données disponibles pour les structures  $D0_{22}$  et  $L1_2$ . A notre connaissance, il n'y a pas de données publiées pour la structure  $D0_{23}$ . Cependant, Kübler [32] a rapporté que  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  sont non magnétiques ( $\mu \approx 0$ ) dans la structure  $D0_{22}$  mais ferromagnétiques dans la structure  $L1_2$ . Tobola [33] a également trouvé le même résultat pour  $Pd_3V$ .

Les valeurs du coefficient de chaleur spécifique électronique sont déterminées à l'aide de l'expression suivante [40]:

$$\gamma_{th} = \pi^2 k_B^2 N(E_F) / 3 \quad (\text{IV-7})$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Les valeurs sont de 5,29, 8,35 et 8,75 mJ/mol.K<sup>2</sup> (tableau I-V) pour  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$ , respectivement, dans la structure  $D0_{22}$ , qui sont plus petites que les valeurs expérimentales [41] de 2,26 (9,04), 3,97 (15,88) et 3,24 (12,96) en unités de mJ/g.at. K<sup>2</sup> (mJ/mol.K<sup>2</sup>). Basé sur l'expression [40]:

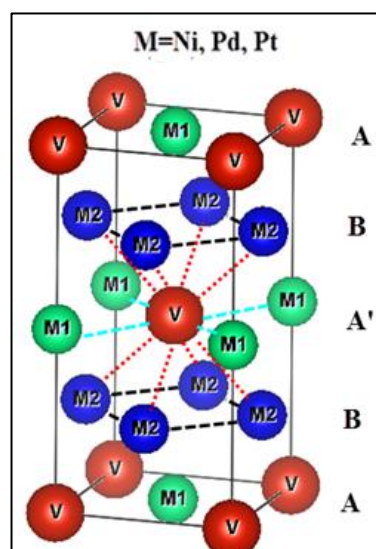
$$\gamma = (1 + \lambda)\gamma_{th} \quad (\text{IV-8})$$

La constante de couplage électron-phonon  $\lambda$  est estimée et les valeurs obtenues sont respectivement de 0,71, 0,90 et 0,48 pour  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$ .



### IV-5. 3. La densité de charge

L'une des caractéristiques qui résulte de la structure de bande est la densité de charge électronique. En particulier la distribution de la densité de charge de valence dans un cristal qui est une caractéristique importante de la structure électronique car elle nous informe de la nature des liaisons cristallines. Pour évaluer la nature des liaisons atomiques des trois composés qui font l'objet de notre étude, nous avons calculé la distribution de charge électronique dans les cellules élémentaires de la structure la plus stable  $DO_{22}$ . Les calculs de la densité de charge dans les différents plans atomiques ont été achevés en utilisant le programme *xcrysden* [42, 43]. Les paramètres de maille précédemment calculés ont été utilisés, en ce qui concerne le potentiel d'échange-corrélation nous avons utilisé l'approximation PBE-GGA.

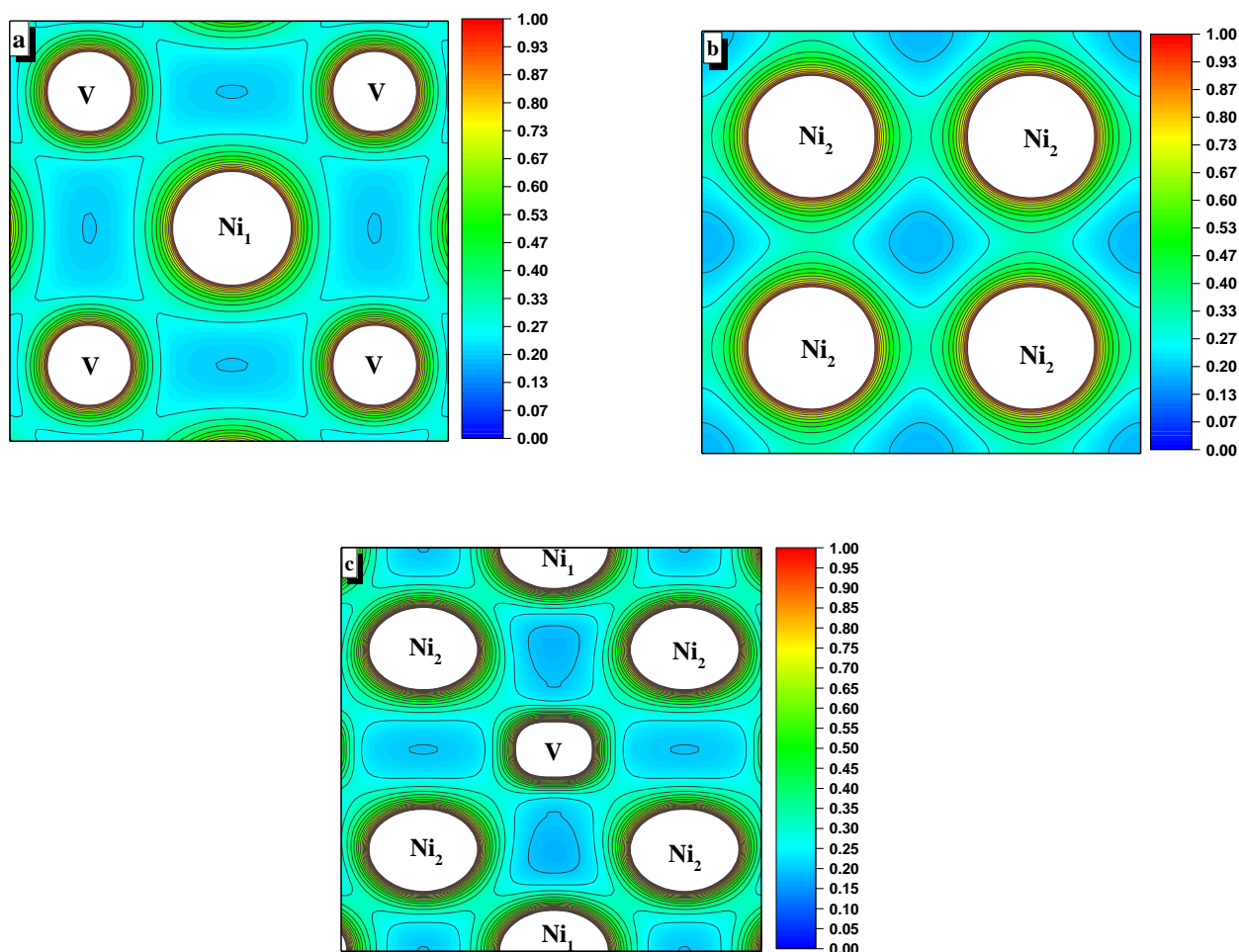


**Figure IV-12:** Cellule élémentaire de  $M_3V$  ( $M=Ni, Pd, Pt$ ) dans la structure  $DO_{22}$ , où les trois types de liaisons covalentes sont indiquées.

Pour la structure tétragonale  $DO_{22}$ , le caractère de liaison peut être décrit comme suit :

- **Les liaisons V- $M_1$**  : L'atome V interagit avec quatre atomes de  $M_1$  ( $Ni_1, Pd_1, Pt_1$ ) dans le plan (A). Cette liaison est également trouvée dans le plan (A'), voir la figure IV-12. Le tracé du contour de la densité de charge illustré par les figures IV-13-a, IV-14-a et IV-15-a montre une distribution de charge sphérique sur tous les sites atomiques, qui indique le caractère métallique de ces liaisons. D'autre part, l'accumulation d'électrons entre les atomes  $M_1$  et V indique la formation de liaisons covalentes à forte directivité, ce qui confirme la prédiction

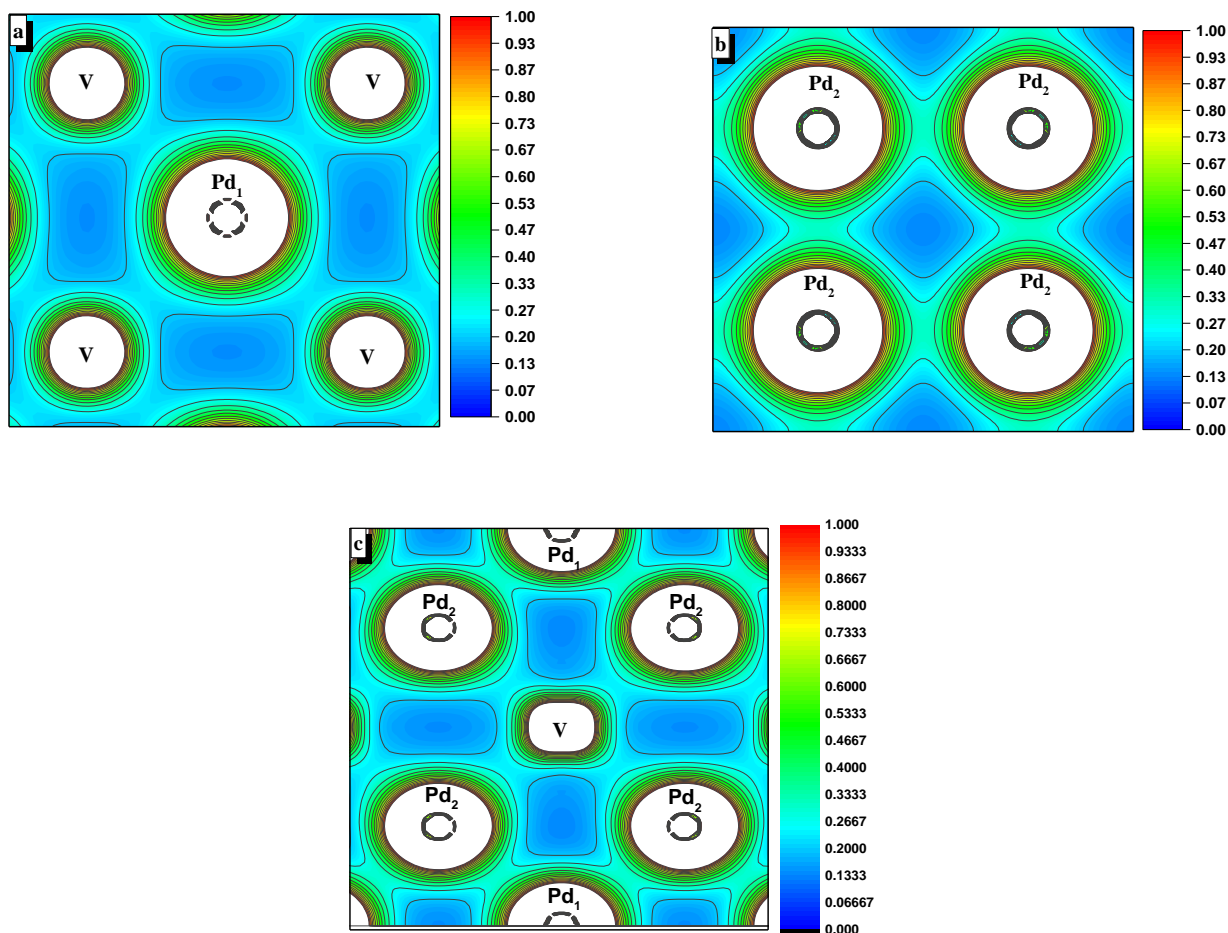
des calculs TDOS; c'est-à-dire que la présence du pseudogap indique l'existence d'une liaison covalente directionnelle dans un composé intermétallique [19].



**Figure IV-13:** Tracé du contour de la densité de charge de valence du composé  $\text{Ni}_3\text{V}$  dans les plans : (a)  $Z=0$ , (b)  $Z=0,25$  et (c)  $Y=0,5$ , pour la structure  $\text{D0}_{22}$ , dans la gamme de 0 à  $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

- **Les liaisons V- $M_2$**  : L'atome V est lié à quatre atomes  $M_2$  situés dans les sommets d'un prisme tétragonal, voir les lignes pointillées en rouge sur la Figure IV-12. Ces liaisons assurent la corrélation interplanaire entre les plans atomiques (A), (B) et (A'), (B). Tandis que les atomes  $M_2$  ont quatre voisins V situés aux sommets d'un tétraèdre. La valeur de la densité de charge dans la région interstitielle à mi-chemin entre ces atomes est autour de  $0.28 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ,  $0.24 \text{ e}/\text{\AA}^3$  et  $0.26 \text{ e}/\text{\AA}^3$  pour  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  respectivement. OÙ il est clair que la densité de charge entre les atomes de Ni et V est légèrement supérieure à celle entre les atomes de Pt et V et Pd et V, ce qui signifie que les liaisons dans  $\text{Ni}_3\text{V}$  sont plus fortes que celles dans

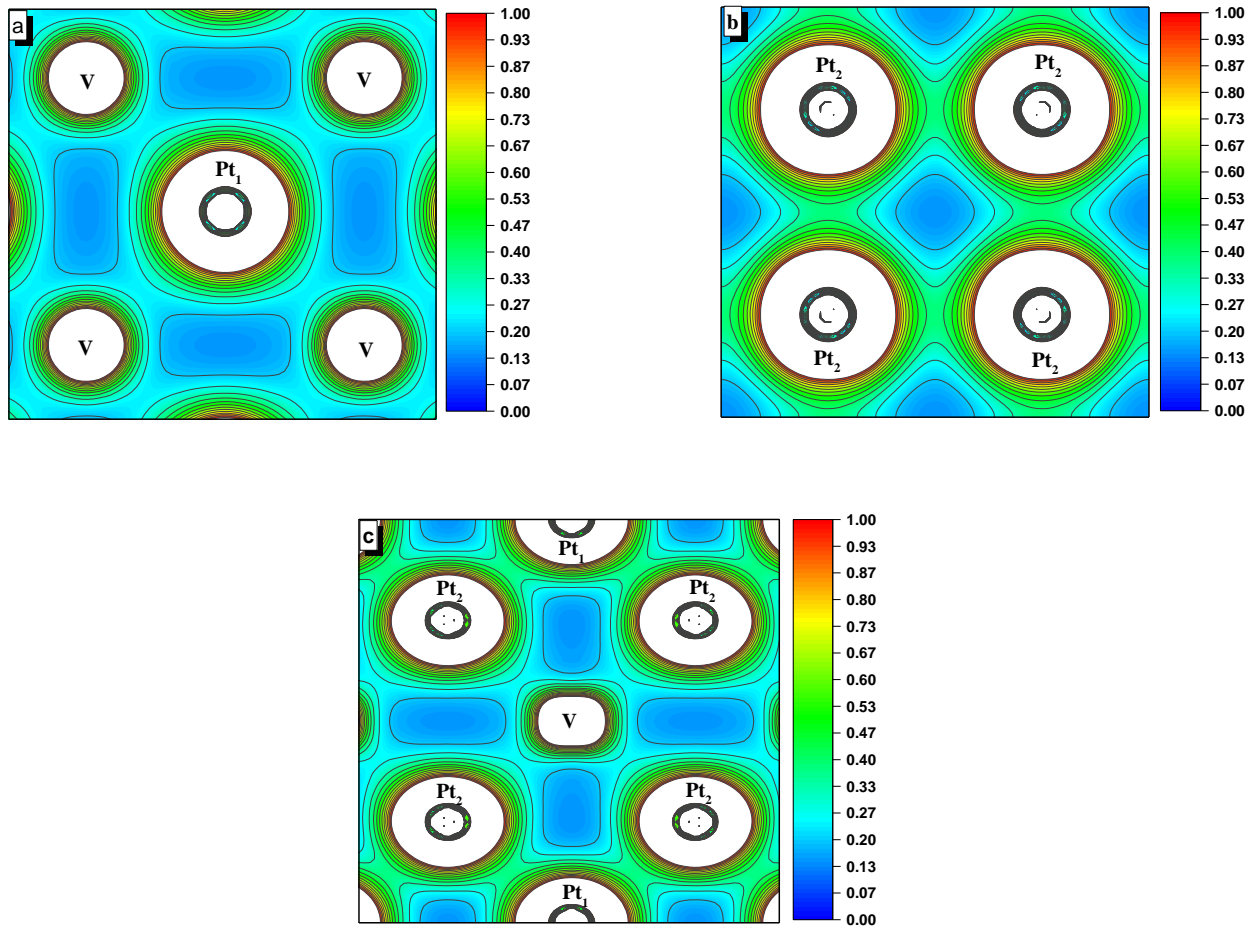
Pt<sub>3</sub>V et Pd<sub>3</sub>V. Ce maximum de la densité de charge correspond à l'hybridation  $sp^3$  sur les atomes M<sub>2</sub> et les orbitales  $d_{zx}$  sur les atomes de V. Quoique, la longueur des liaisons V-Ni<sub>2</sub>, V-Pd<sub>2</sub> et V-Pt<sub>2</sub> (2,525, 2,751 et 2,773) sont légèrement plus grandes que celles de V-Ni<sub>1</sub>, V-Pd<sub>1</sub> et V-Pt<sub>1</sub> (2,498, 2,738 et 2,755).



**Figure IV-14:** Tracé du contour de la densité de charge de valence du composé Pd<sub>3</sub>V dans les plans :  
 (a)  $Z=0$ , (b)  $Z=0,25$  et (c)  $Y=0,5$ , pour la structure  $D_{022}$ , dans la gamme de 0 à 1  $e/\text{\AA}^3$

- Les liaisons  $M_2-M_2$  : Chaque atome  $M_2$  dispose de quatre atomes voisins  $M_2$  positionnés aux sommets d'un carré situé dans le plan (B) voir la figure IV-12.

Par conséquent, nous pouvons noter que le comportement de liaison des composés considérés est la combinaison de liaisons métalliques et covalentes.



**Figure IV-15:** Tracé du contour de la densité de charge de valence du composé  $Pt_3V$  dans les plans : (a)  $Z=0$ , (b)  $Z=0,25$  et (c)  $Y=0,5$ , pour la structure  $D0_{22}$ , dans la gamme de  $0$  à  $1 e/\text{\AA}^3$

## IV-6. Propriétés mécaniques

Les propriétés élastiques des solides sont utilisées pour décrire divers phénomènes fondamentaux, tels que la stabilité structurale, la rigidité et les caractéristiques de liaison. La connaissance de ces constantes nous fournit plus d'informations sur la déformation interne des matériaux, la déflexion, la ténacité, et les vitesses de l'onde sonore. Les constantes élastiques, qui distinguent les régimes élastiques des régimes plastiques, peuvent être dérivées de l'approche énergétique discutée par Stadler [44] par lequel l'énergie calculée de l'état fondamental  $E(V, \varepsilon_{ij})$ , est utilisée pour déterminer les constantes élastiques. Ici,  $V$  représente le volume du matériau sous pression (déformation), tandis que  $\varepsilon_{ij}$  représentent les éléments de contrainte.

L'énergie du système associée à une déformation dans le régime de la loi de Hooke peut s'écrire comme un développement en série de Taylor [45-48] :

$$E(V, \varepsilon_k) = E_0 + V_0 \left( \sum_{i=1}^6 \sigma_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \right) \quad (\text{IV-9})$$

Où  $\varepsilon_k$  représente  $\varepsilon_1; \varepsilon_2; \dots \varepsilon_6$ ,  $E_0(E)$  et  $V_0(V)$  sont l'énergie et le volume du système avant (après) l'effet la déformation et  $\sigma_{ij}$  représentent les éléments de contrainte.

Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) peuvent être issues de la dérivée de second ordre de l'équation (IV-9) à déformation nulle comme suit :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right]_{\varepsilon_k=0} \quad (\text{IV-10})$$

### IV.6.1. les constantes et modules élastiques

Dans notre travail le calcul des constantes élastiques des composés sujet d'étude, est effectué, à l'aide du modèle théorique implémenté dans le paquet IRelast [49]. Pour le système cristallin tétragonal ( $D0_{22}$ ), et en tenant compte de toutes les symétries, le nombre de constantes élastiques indépendantes est réduit à six , soit  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$  .

Les résultats des constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  (GPa), sont rapportés dans le tableau (IV-5) où ils sont comparés à d'autres calculs théoriques. La stabilité mécanique du cristal tétragonale est régie par certains critères de stabilités élastiques dites de Born [50]. Dans le cas de la structure  $D0_{22}$ , ce critère peut être énuméré comme suit :

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

Nous constatons que les constantes élastiques calculées pour tous les composés satisfont aux critères de stabilité mentionnés ci-dessus, et confirment la stabilité mécanique de ces composés.

Les propriétés élastiques, telles que le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E et le coefficient de Poisson  $\nu$ , sont calculées en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [51-53].

**Tableau IV-5:** Les constantes élastiques calculées (GPa), le module de compressibilité B (GPa), le module de cisaillement G(GPa), le module d'Young E(GPa), le rapport B/G, le coefficient de Poisson  $\nu$ , la pression de Cauchy (GPa) et l'indice d'anisotropie universel  $A^U$ , des composés  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$ , en utilisant PBE-GGA dans la phase  $D0_{22}$ .

Propriétés	Composés					
	$Ni_3V$		$Pd_3V$		$Pt_3V$	
$C_{11}$	296,471 <sup>a</sup>	289,1 <sup>b</sup>	298 <sup>c</sup>	258,549 <sup>a</sup>	247,535 <sup>d</sup>	351,708 <sup>a</sup>
$C_{12}$	183,032	188,1	182	179,148	181,356	217,317
$C_{13}$	165,091	164,4	164	164,16	159,574	204,078
$C_{33}$	318,15	305,6	316	276,465	274,877	357,811
$C_{44}$	139,911	131,1	136	107,372	106,034	133,106
$C_{66}$	140,336	141,9	143	126,845	117,995	163,593
B	215,28	213	214	200,94	196,75	256,89
$G_H$	103,15	97,3	103	79,58	75,23	108,69
E	266,83	253,3	266	210,89	200,19	285,78
B/G	2,087	2,1889	2,078	2,525	-	2,363
$\nu$	0,293	0,302	0,291	0,325	0,33	0,314
$C_{12}-C_{66}$	42,696	-	-	52,303	-	53,724
$C_{13}-C_{44}$	25,18	-	-	56,788	-	70,972
$A^U$	0,774	-	-	1,088	-	0,616

<sup>a</sup>[Ce travail] LAPW-PBE -GGA, <sup>b</sup> Ref. [8] USP-PBE-GGA, <sup>c</sup> Ref. [10] PP-PBE-GGA, <sup>d</sup> Ref. [22] PAW-GGA.

Par conséquent, pour les composés Ni<sub>3</sub>V et Pd<sub>3</sub>V nos résultats calculés sont en bon accord avec ceux de Zhao *et al.* [8], Chen *et al.* [10] et Wang *et al.* [22] respectivement. Cependant, à notre connaissance, aucun résultat n'a été rapporté pour le composé Pt<sub>3</sub>V.

Dans le système tétragonale, C<sub>11</sub> et C<sub>33</sub> expriment la résistance à la déformation uniaxiale le long des axes cristallographiques a(b) et c respectivement, alors que C<sub>44</sub> mesure la capacité de résister à la distorsion de cisaillement monoclinique dans le plan (100) et C<sub>66</sub> reflète la résistance au cisaillement dans la direction [110].

Du tableau IV-5, nous notons que C<sub>11</sub> est inférieure à C<sub>33</sub> pour tous les composés, et cela signifie que la compressibilité selon l'axe [100] ([010]) est plus importante que celle selon l'axe [001], et les forces de liaison le long de la direction [001] sont plus fortes que celle le long des directions [100] et [010]. C<sub>66</sub> est supérieure à C<sub>44</sub>, ce qui indique que le cisaillement selon [100] (010) est plus difficile que le cisaillement selon [100] (001).

Le module de compressibilité *B* caractérise la résistance des solides à la rupture, pour un système tétragonale, il peut être exprimé par l'approximation de Reuss [54] comme :

$$B = [C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2] / (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}) \quad (\text{IV-12})$$

Comme le montre le tableau IV-5, les valeurs calculées du module de compressibilité en utilisant les constantes élastiques confirment une corrélation positive avec celles obtenues en ajustant l'énergie totale à l'équation d'état de Murnaghan. Cela pourrait être une estimation de la fiabilité et de la précision de cette estimation théorique des constantes élastiques pour les composés étudiés. Zhao [8], Chen [10] ont rapporté les valeurs de 213 GPa, 214 GPa pour le composé Ni<sub>3</sub>V tandis que Wang et ses collaborateurs [22] ont signalé une valeur de 196,75 GPa pour le composé Pd<sub>3</sub>V, ces valeurs coïncident bien avec nos résultats 215 GPa et 200 GPa pour Ni<sub>3</sub>V et Pd<sub>3</sub>V respectivement.

Le module d'Young *E* ou module d'élasticité désigne la résistance à la compression (et à l'allongement) d'un matériau dans le domaine de déformation élastique. Donc, plus le module d'Young d'un matériau est élevé, plus il faut d'effort pour le comprimer ou l'étirer, c'est-à-dire qu'un matériau plus rigide possède un module d'Young plus grand. Sur la base de nos résultats, nous pouvons déduire que Pt<sub>3</sub>V (*E*=285,78 GPa) est plus rigide que Ni<sub>3</sub>V (*E*=266,83) et Pd<sub>3</sub>V(*E*=210,89).

**Tableau IV-6:** Vitesse longitudinale, transversale et moyenne du son (m/s), température de Debye  $\Theta_D$  (K) et température de fusion (K) pour les composés  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  dans la structure  $D0_{22}$ .

Composés	$v_t$	$v_l$	$v_m$	$\Theta_D$	$T_m \mp 300$
$Ni_3V$	3509,81 <sup>a</sup>	6491,15	3917,13	520,382	1721
	3432,779 <sup>b</sup>	6442,695	3835,203	507,139	
	3520,4781 <sup>c</sup>	6501,9044	3928,6382	520,5465	
$Pd_3V$				422 <sup>d</sup>	
	2754,73 <sup>a</sup>	5411,02	3086,93	375,6	1544
$Pt_3V$				427 <sup>e</sup>	
	2482,53 <sup>a</sup>	4773,11	2778,11	335,6	1945
				298 <sup>f</sup>	

<sup>a</sup>[Ce travail] LAPW-PBE -GGA, <sup>b</sup> Ref. [8] USP-PBE-GGA, <sup>c</sup> Ref. [10] PP-PBE-GGA, <sup>d</sup> Ref. [30] LMTO-LDA, <sup>e</sup> Ref [55] expérimental, <sup>f</sup>Ref [41] expérimental.

Pour une étude détaillée, le critère de Pugh [56] ou le rapport (B/G) a été utilisé pour déterminer la ductilité ou la fragilité des composés considérés. Selon ce critère, 1.75 est une valeur critique de (B/G); des valeurs élevées (faibles) correspondent à des matériaux ductiles (fragiles). Nos valeurs calculées sont supérieures à 1.75, ce qui implique que tous les composés sont ductiles.

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est associé à la variation du volume lors de la déformation uniaxiale, et a été utilisé pour quantifier la stabilité du cristal vis-à-vis du cisaillement. En outre, le coefficient de Poisson fournit plus d'informations sur le degré de directivité d'une liaison covalente et sa valeur peut également être utilisée pour évaluer la ductilité ou la fragilité des matériaux. Il est généralement admis que lorsque ( $\nu$ ) est inférieur à 0.26 le matériau est fragile et, à des valeurs plus élevées, il est ductile [57]. D'autre part, le coefficient de Poisson est utilisé pour prédire la nature de liaison interatomique, car dans les composés à liaisons covalentes, ioniques et métalliques les valeurs typiques de ( $\nu$ ) sont 0,1, 0,25 et 0,33 respectivement [58]. D'après le tableau cité ci-haut, les valeurs des coefficients de poisson ( $\nu$ ) qui sont 0,293, 0,325 et 0,314 pour les composés  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  mènent à dire qu'ils sont ductiles de nature métallique.

Un autre indice physique de ductilité adopté par Pettifor [59] selon la pression de Cauchy, basé sur le degré du caractère angulaire de la liaison chimique dans les composés intermétalliques. En effet, la pression de Cauchy est positive pour les matériaux ductiles à liaisons métalliques plus isotrope et négative pour les matériaux covalents avec liaison de caractère plus angulaire.



Pour un système tétragonale tel que  $DO_{22}$ , la pression de Cauchy est définie par :  $C_{13}$ - $C_{44}$  et  $C_{12}$ - $C_{66}$ . Dans notre cas, les deux pressions de Cauchy mentionnées ci-dessus sont positives (voir tableau IV-5), indiquant la ductilité des matériaux étudiés.

Un autre paramètre important pour étudier les propriétés mécaniques d'un matériau est le facteur d'anisotropie. L'anisotropie élastique d'un cristal peut s'expliquer de plusieurs manières, nous en mentionnons deux à savoir : Indice d'anisotropie de Zener [60], indice anisotrope universel [61]. Dans notre étude nous avons utilisé ce dernier qui a été qualifié d'universel en raison de son applicabilité à toutes les symétries du cristal. L'indice anisotrope universel est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV- 13})$$

$A^U$  est égal à zéro pour les matériaux isotropes, toute déviation par rapport à zéro indique le caractère anisotrope. Les valeurs calculées d'indice d'anisotropie des composés étudiés sont reportées dans le tableau IV-5. On remarque que ces valeurs diffèrent du zéro affirmant le caractère anisotrope des propriétés élastiques de tous les composés.

Une autre façon de traiter l'anisotropie élastique consiste à visualiser l'anisotropie élastique en traçant la dépendance tridimensionnelle du module d'Young le long de ses directions cristallographiques. L'expression de l'inverse du module d'Young pour les cristaux tétragonaux [62] est donnée par:

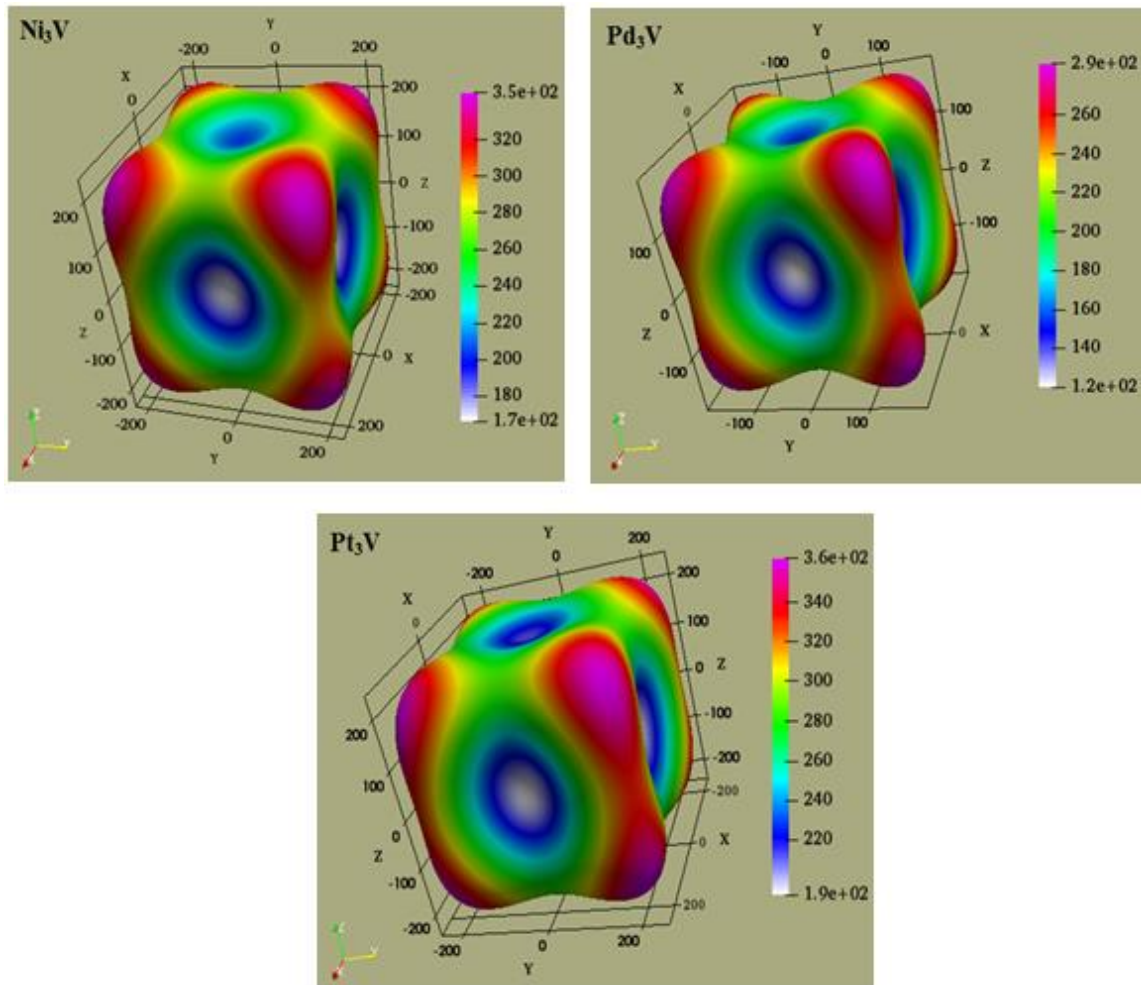
$$1/E(n) = S_{11} (n_1^4 + n_2^4) + n_3^4 S_{33} + n_3^2 (1-n_3^2) (2S_{13} + S_{44}) + n_1^2 n_2^2 (2S_{12} + S_{66}). \quad (\text{IV- 14})$$

Où:  $S_{ij}$  représentent les constantes des compliances élastiques de conformité, et  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sont les cosinus directionnels dans le système de coordonnées sphériques, qui sont donnés par:

$$n_1 = \sin\theta \cos\varphi, \quad n_2 = \sin\theta \sin\varphi \quad \text{et} \quad n_3 = \cos\theta. \quad (\text{IV- 15})$$

La représentation spatiale du module d'Young des trois composés considérés est illustrée dans la figure IV-16. Dans cette représentation (3D), une forme sphérique définit un système isotrope; des écarts par rapport à cela indiquent le degré d'anisotropie. Il ressort de la figure IV-16 que les formes de surface sont loin d'être sphériques, indiquant un caractère anisotrope. Le module d'Young directionnel calculé montre que les valeurs maximales du module

d'Young pour les composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  sont de 345,28 GPa, 286,50 GPa et 361,85 GPa, obtenues dans les directions  $[0,58 \ 0,58 \ 0,58]$ ,  $[0,59 \ 0,59 \ 0,54]$  et  $[0,61 \ 0,61 \ -0,51]$  respectivement. Cependant, les valeurs minimales sont de 165,83 GPa, 119,66 GPa et 192,03 GPa le long de la direction  $[100]$ .



**Figure IV-16:** Dépendance directionnelle (3D) du module d'Young pour  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$ , et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans la structure  $\text{D0}_{22}$ . Les unités des axes sont en (GPa).

Il est bien connu que la température de Debye est en corrélation avec les propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique, les constantes élastiques et la température de fusion. La température de Debye peut être calculée à partir des constantes élastiques [63] en utilisant:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{IV- 16})$$

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV- 17})$$

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad v_l = ((3B + 4G)/3\rho)^{1/2} \quad (\text{IV- 18})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\rho$  est la densité de masse,  $M$  est la masse molaire par unité de cellule,  $n$  est le nombre d'atomes par unité de cellule et  $v_m$ ,  $v_t$  et  $v_l$  sont la moyenne, la transversale et la longitudinale des vitesses sonores, respectivement. De plus, la température de fusion des composés considérés est déterminée en utilisant la relation empirique dérivée par Fine *et al.* [64] pour les matériaux tétragonaux, comme suit:

$$T_m = \frac{\left( \frac{K}{GPa} \right) [2C_{11} + C_{33}]}{3} \mp 300 K \quad (\text{IV- 19})$$

Les données obtenues à savoir : les vitesses sonores ( $v_m$ ,  $v_t$  et  $v_l$ ), la température de Debye  $\Theta_D$  et la température de fusion  $T_m$ , pour les trois composés sont résumées dans le tableau IV-6. Nous notons que nos valeurs calculées de  $\Theta_D$  diffèrent des valeurs expérimentales, avec un écart d'environ : -23%, +12% et -12%  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  respectivement. En revanche, les résultats pour le composé  $Ni_3V$  sont très proches de ceux calculés dans les références [8, 10, 18]. De plus, la température de fusion calculée à l'aide de l'Eq. (IV-19) coïncide avec les valeurs déduites du diagramme de phase pour les trois composés [65-67].

#### IV-7. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des matériaux telles que : dilatation, capacité calorifique et conduction de la chaleur...etc. sont des paramètres essentiels. Ils décrivent le comportement des matériaux soumis à de fortes contraintes de pression ou de température. Et pour calculer ces propriétés de nos composés considérés, nous avons employé le modèle quasi-harmonique de Debye qui est implémenté dans le code GIBBS2 [68].

### IV-7. 1. Formalisme du modèle quasi harmonique de Debye

Au début du XX<sup>e</sup> siècle, deux modèles ont été développés pour expliquer le comportement de la capacité calorifique des solides en fonction de la température, basé sur l'étude des vibrations du réseau cristallin : le modèle d'Einstein, en 1907 [69], et celui de Debye, en 1912 [70]. Le modèle d'Einstein suppose que chaque atome du réseau cristallin se comporte comme un oscillateur harmonique quantique tridimensionnel, et les atomes vibrent tous à la même fréquence. Au contraire, le modèle Debye ne contient pas cette dernière hypothèse. À basse température, les résultats expérimentaux concordent moins en utilisant le modèle d'Einstein. Cependant à haute température, les deux modèles concordent avec la loi de Dulong et Petit [71]. De ces faits, on préfère utiliser le modèle de Debye.

Dans ce modèle, l'énergie libre de Gibbs  $G(V, p, T)$  est écrite sous la forme [72]:

$$G^*(V; p, T) = E(V) + pV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (\text{IV- 20})$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale pour la cellule unitaire,  $pV$  correspond à la constante de pression hydrostatique,  $\theta(V)$  est la température de Debye,  $A_{vib}$  est l'énergie libre de vibration de Helmholtz indiquée par le modèle de Debye comme suit [73, 74]:

$$A_{vib}(\theta; T) = nK_B T \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) D(\theta/T) \right] \quad (\text{IV- 21})$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes par cellule unitaire,  $D(\theta/T)$  représente l'intégrale de Debye.

Pour un solide isotrope,  $\theta$  est exprimé par [74]:

$$\theta = \frac{\hbar}{k} \left[ 6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{IV- 22})$$

Où  $M$  est la masse moléculaire par cellule unitaire;  $B_s$  est le module de compressibilité adiabatique, qui est approximativement donné par le module statique de la compressibilité [73]:

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{IV- 23})$$

Et  $f(\sigma)$  est donnée par [75,76] :

$$f(\sigma) = \left\{ \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^3 + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^3 \right]^{-1} - 1 \right\}^{1/3} \quad (\text{IV- 24})$$

Ainsi, le facteur de Poisson  $\sigma$  est pris comme 0,25 [77]. Par conséquent, la fonction de Gibbs hors équilibre  $G^*(V;P,T)$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$

$$\left[\frac{\partial G^*(V;P,T)}{\partial V}\right]_{P,T} = 0 \quad (\text{IV- 25})$$

En résolvant l'équation (IV-25), on peut obtenir l'équation d'état thermique (EOS). La capacité calorifique à volume constant ( $C_V$ ), L'entropie ( $S$ ) et le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) sont donnés par [76]:

$$C_V = 3nk\left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta}{T(e^{\theta/T}-1)}\right] \quad (\text{IV- 26})$$

$$S = nk\left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3\ln(1 - e^{-\theta/T})\right] \quad (\text{IV- 27})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{IV- 28})$$

$\gamma$  est le paramètre de Grüneisen, défini par [78]:

$$\gamma = -\frac{d\ln\theta(V)}{d\ln V} \quad (\text{IV- 29})$$

#### IV-7.2. Résultats et discussions

Le calcul des propriétés thermiques de nos composés a été déterminé dans un intervalle de température allant de 0 à 1100 K où le modèle quasi-harmonique reste tout à fait valide, tandis que l'effet de pression est effectué dans la gamme de 0 à 40 GPa. Le tableau IV-7 résume quelques paramètres thermiques dans les conditions ambiantes à savoir : le module de compressibilité, la capacité calorifique, le coefficient de dilatation thermique, la température de Debye, et le paramètre Grüneisen.

**Tableau IV-7:** Les valeurs calculées du : module de compressibilité (isotherme  $B_T$  et adiabatique  $B_S$ ), capacité calorifique ( $C_V$  et  $C_p$ ), coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ), température de Debye ( $\theta_D$ ) et paramètre Grüneisen ( $\gamma$ ) à ( $P= 0$  GPa,  $T= 300$  K). Pour les composés  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  dans la structure  $DO_{22}$ .

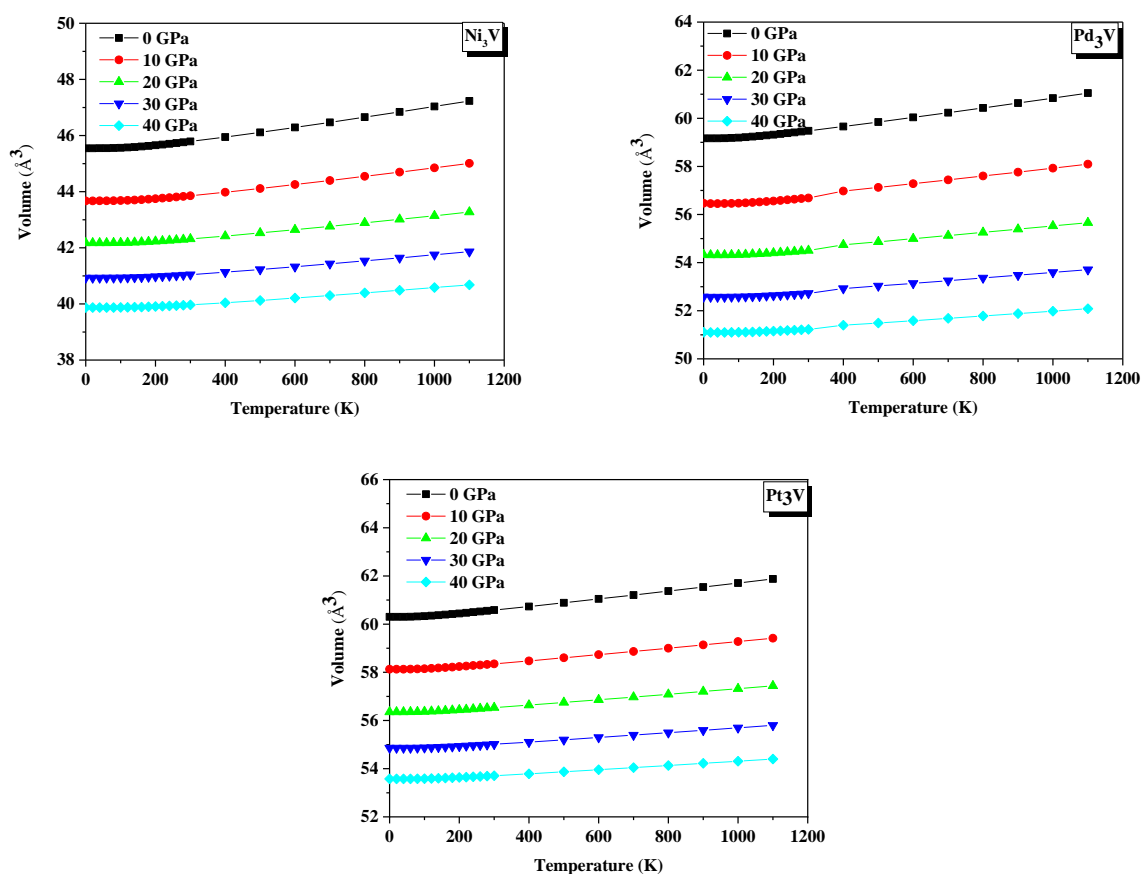
Composés	$B_T$ (GPa)	$B_S$ (GPa)	$C_V$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$C_p$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (10 <sup>-5</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\theta_D$ (K)	$\gamma$
$Ni_3V$	208,51	213,14	84,09	85,95	3,29	565,24	2,25
$Pd_3V$	185,63	189,14	89,90	91,14	2,92	437,86	2,16
$Pt_3V$	242,35	246,48	92,07	93,64	2,43	383,52	2,33

Dans la suite de cette section nous allons présenter et discuter l'effet de la température et de la pression sur : Le paramètre de réseau, le module de compressibilité, le coefficient de la dilatation thermique et la température de Debye.

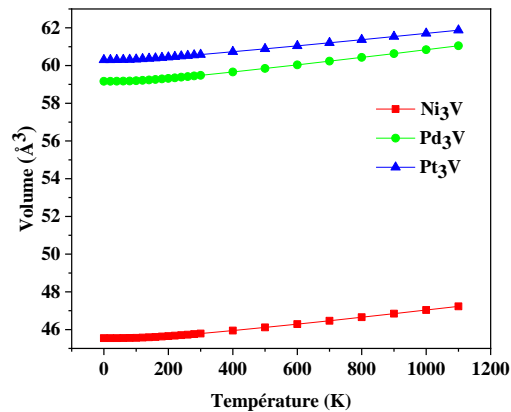
### IV-7.2.1 Effet de la température et de la pression

#### - Le paramètre de réseau

La figure IV-17 mis en évidence les effets de la température sur le volume, et donc sur le paramètre du réseau des trois composées. Cette figure montre qu'à pression donnée, le volume augmente progressivement avec l'augmentation de la température et cette variation est tout à fait linéaire. Nous pouvons noter aussi, que la dilatation du réseau n'apparaît qu'au-delà de 100 K. D'autre part, pour une température donnée, le volume décroît avec la croissance de la pression. Nous ajoutons également que l'effet de la température sur le paramètre de maille est identique pour tous les composés et cela peut être clairement vu sur la figure IV-18.



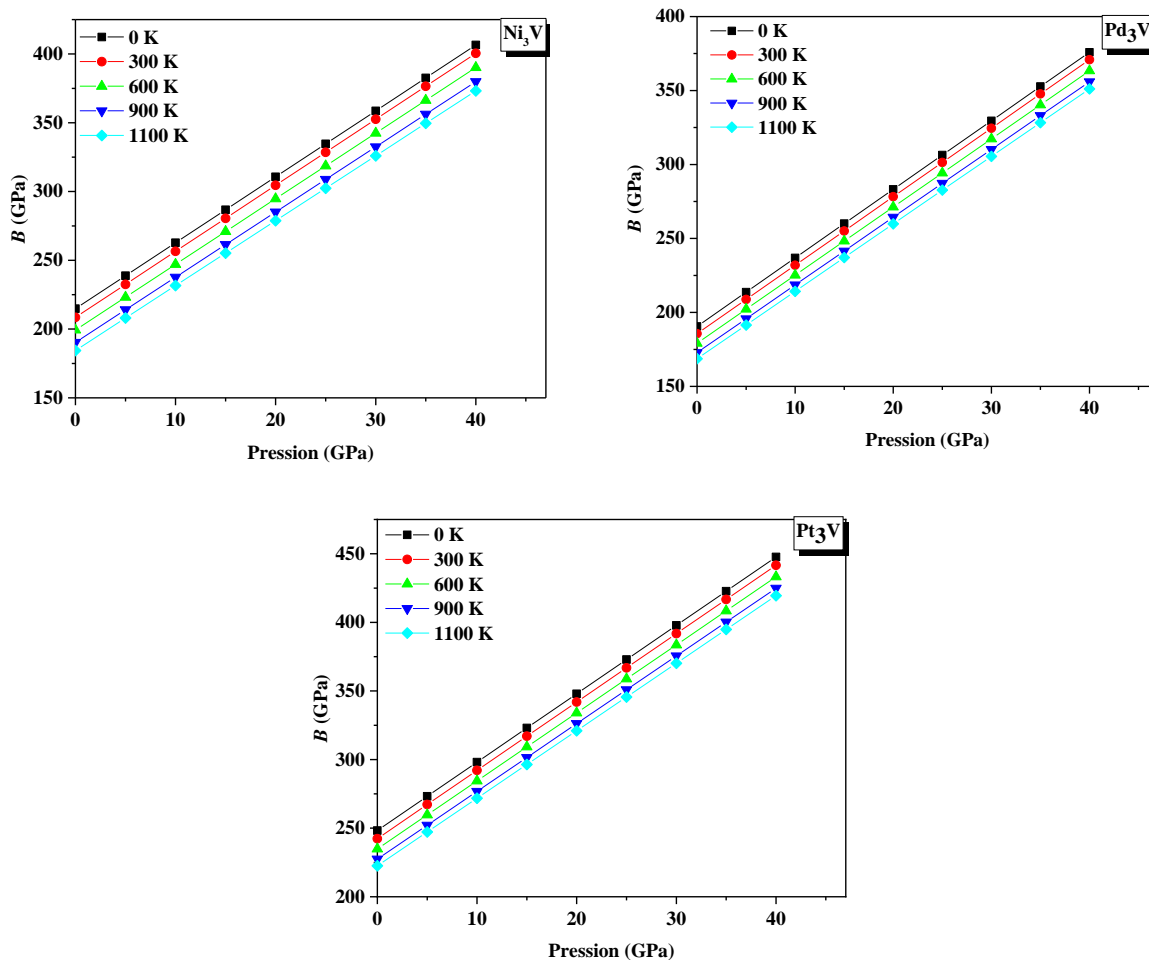
**Figure IV-17:** Effets de la température sur le volume de la cellule unitaire à différentes pressions : 0, 10, 20,30 et 40 GPa, pour Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V dans la structure D0<sub>22</sub>.



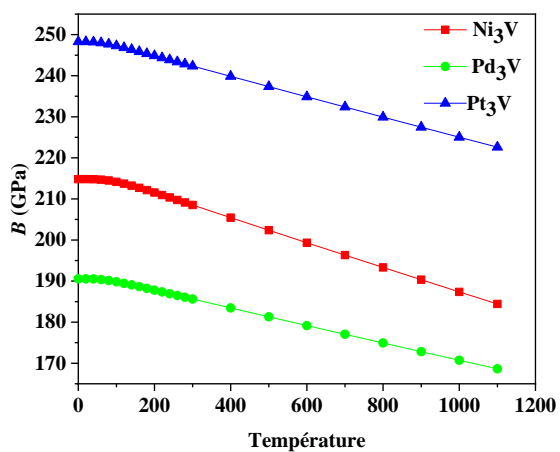
**Figure IV-18:** Comparaison de l'effet de la température sur le paramètre de maille des trois composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans la structure  $\text{D0}_{22}$  à pression nulle.

#### - Le module de compressibilité

La variation du module de compressibilité isotherme ( $B_T$ ) en fonction de la pression pour des températures données est illustrée sur la figure IV-18. A partir de cette figure, il est clair que le module de compressibilité augmente linéairement avec la pression, pour une valeur de pression donnée et diminue avec l'augmentation de la température. Cette diminution du module de compressibilité avec l'augmentation de la température s'explique par l'augmentation du volume qui accompagne l'augmentation de la température ( $B \propto V^{-1}$ ). Les valeurs obtenues du module de compressibilité isotherme à pression nulle et température ambiante sont : 208,51( $\text{Ni}_3\text{V}$ ), 185,63( $\text{Pd}_3\text{V}$ ), et 242,35 ( $\text{Pt}_3\text{V}$ ) GPa. Ces résultats concordent bien avec les résultats obtenus par la minimisation de l'énergie totale, voir tableau IV-2.



**Figure IV-19:** Variation du module de compressibilité avec la pression aux températures : 0, 300, 600, 900, 1100 K pour  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans la structure  $\text{D0}_{22}$ .



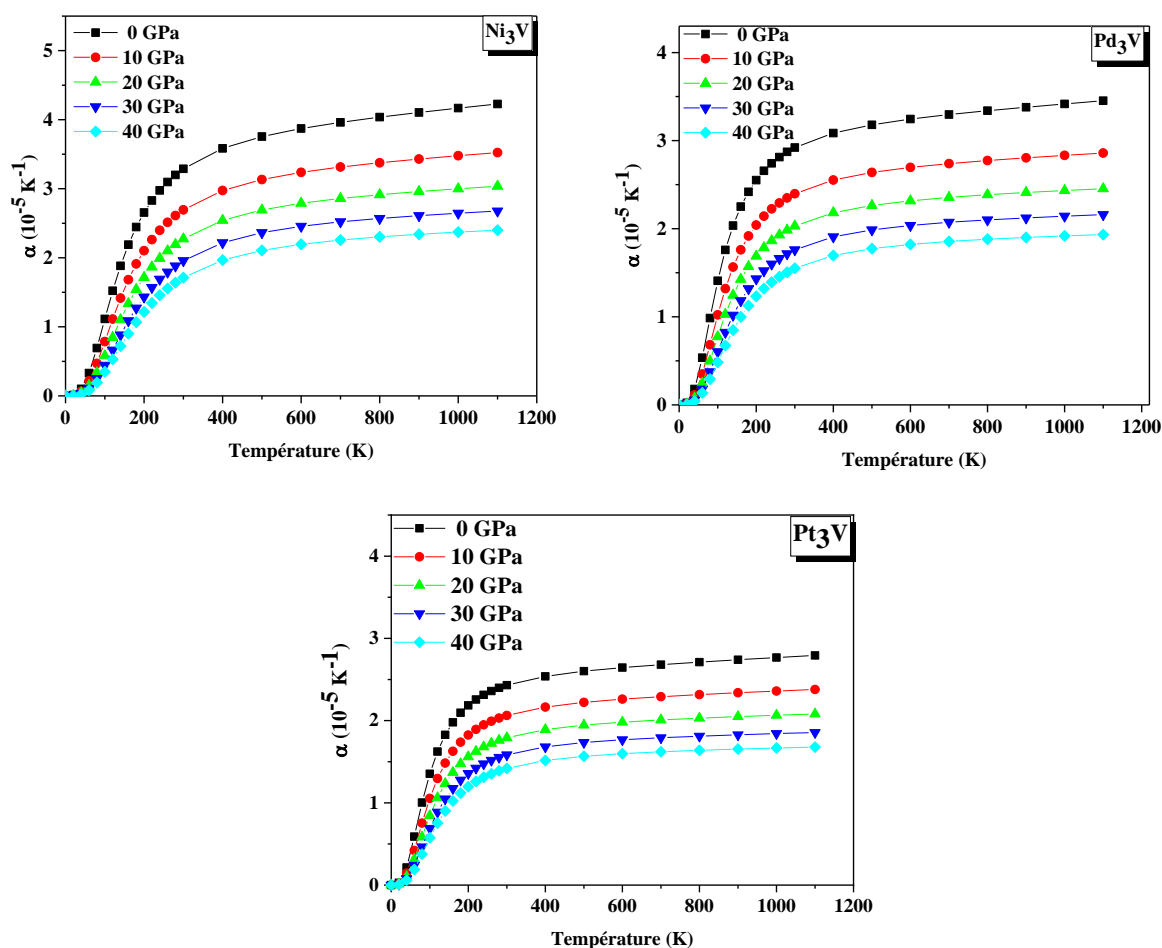
**Figure IV-20:** Comparaison de l'effet de la température sur le module de compressibilité des trois composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans la structure  $\text{D0}_{22}$  à pression nulle.



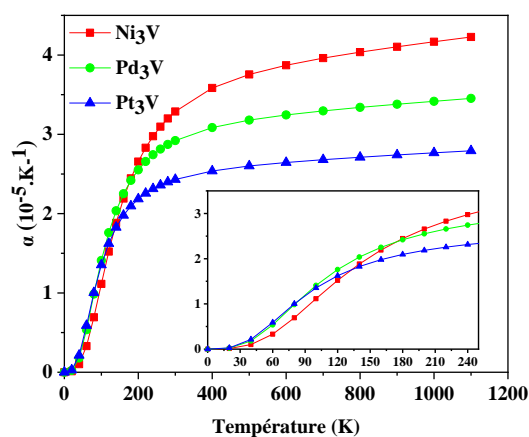
En outre, le comportement du module de compressibilité par rapport à la variation de la température pour les trois composés à une pression donnée est mis en évidence dans la figure IV-20. Il ressort clairement de cette figure que ce comportement est pareil pour les trois composés.

### - Le coefficient de la dilatation thermique

Les effets de la température et de la pression sur le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) sont visibles sur la figure IV-19. Il convient de noter que  $\alpha$  (T) à basse température (<300 K), augmente avec un rythme rapide selon ( $T^3$ ), puis le taux d'augmentation diminue et devient linéaire selon (T) à des températures élevées, et les valeurs les plus élevées correspondent à la valeur de pression la plus basse ( $P = 0$  GPa).



**Figure IV-21:** Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température aux pressions : 0, 10, 20, 30 et 40 GPa, pour  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans la structure  $\text{D0}_{22}$ .



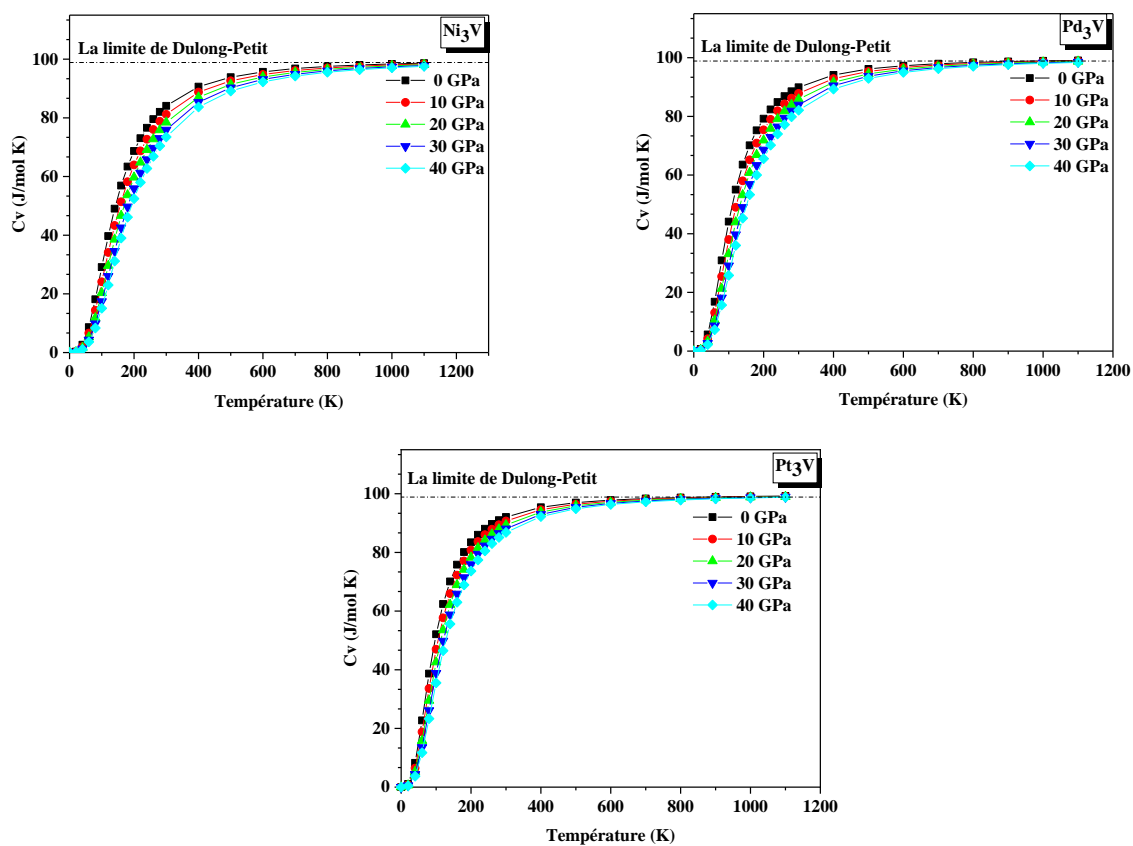
**Figure IV-22:** Comparaison de l'effet de la température sur le coefficient de la dilatation thermique des trois composés Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V dans la structure D0<sub>22</sub> à pression nulle.

En comparant la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température des trois composés, nous constatons que pour les températures inférieures à 130 K, les valeurs de dilatation thermique du composé Ni<sub>3</sub>V restent inférieures à celle des composés Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V, et à partir de ce point-là, l'accroissement devient plus fort, et par conséquent ces valeurs deviennent les plus grandes

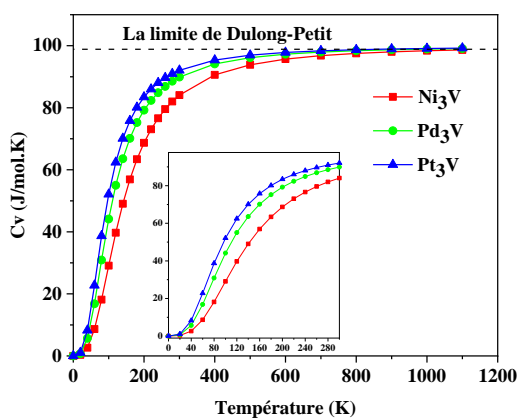
#### - La capacité calorifique à volume constant

La capacité calorifique est un paramètre crucial en physique des matériaux. La dépendance thermique de la capacité calorifique à volume constant ( $C_v$ ) est illustrée à la figure IV-20. On note qu'à basse température, la capacité calorifique ( $C_v$ ) dépend à la fois de la température et de la pression, Ceci est dû aux approximations anharmoniques, mais, à des températures plus élevées, l'effet anharmonique sur la capacité thermique est négligé, et la capacité calorifique ( $C_v$ ) tend vers la limite de Dulong –Petit ( $C_v = 3R = 25 \text{ J/mol.K}$ ), qui est généralisée à tous les solides à températures élevées.

La figure IV-24 compare la variation de la capacité calorimétrique en fonction de la température des trois composés, à une pression donnée, de ce là nous constatons qu'aux basses températures les valeurs de la dilatation thermique du composé Ni<sub>3</sub>V sont inférieures à celle des composés Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V, jusqu'à ce qu'ils convergent à la limite de Dulong-Petit. Les capacités calorimétriques pour les composés Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V, dans les conditions normales de pression et de température, sont :  $84,09 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}$  et  $84,72 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  respectivement.



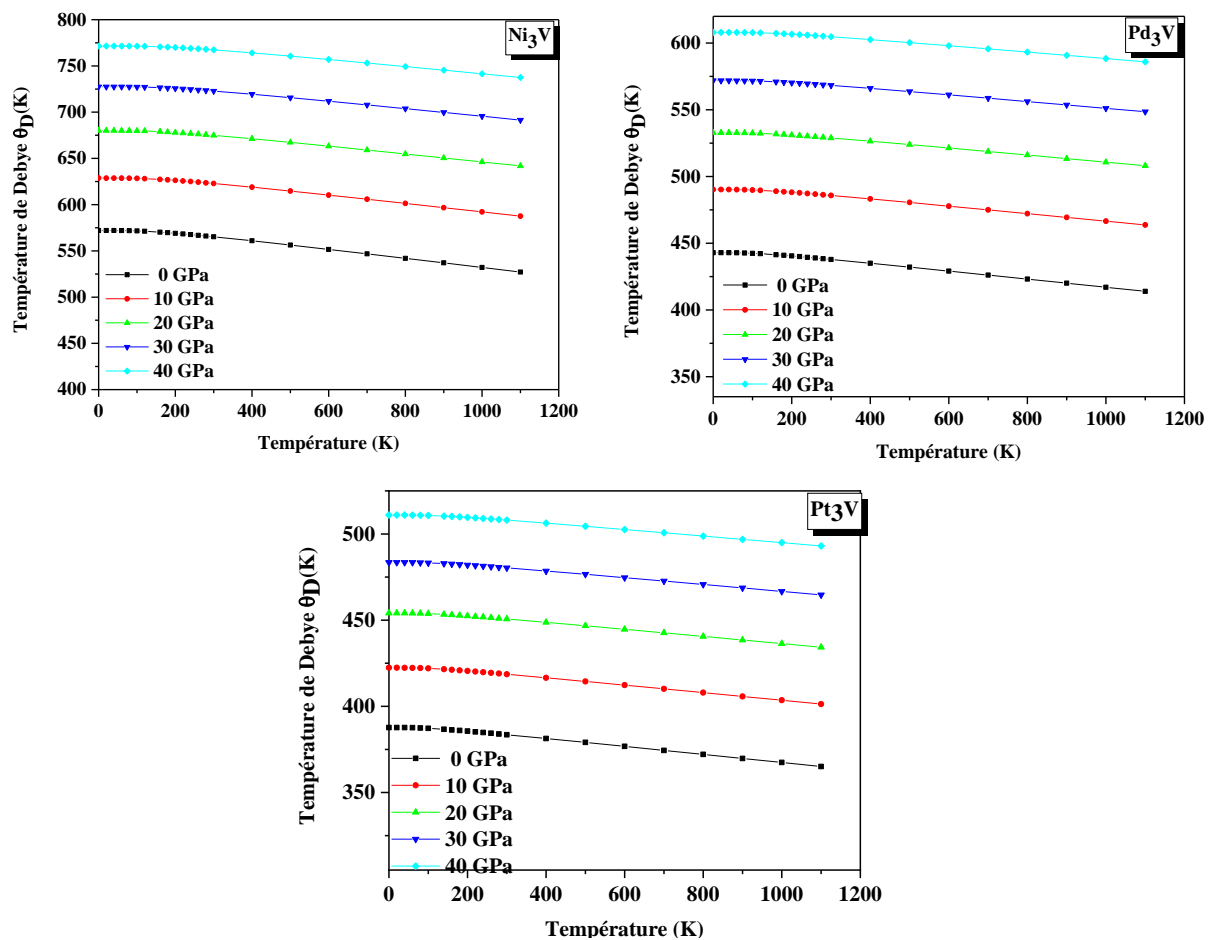
**Figure IV-23:** Variation de la capacité calorimétrique en fonction de la température aux pressions: 0, 10, 20, 30 et 40 GPa, pour  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans la structure  $\text{D0}_{22}$ .



**Figure IV-24:** Comparaison de l'effet de la température sur la capacité calorimétrique des trois composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$  dans la structure  $\text{D0}_{22}$  à pression nulle.

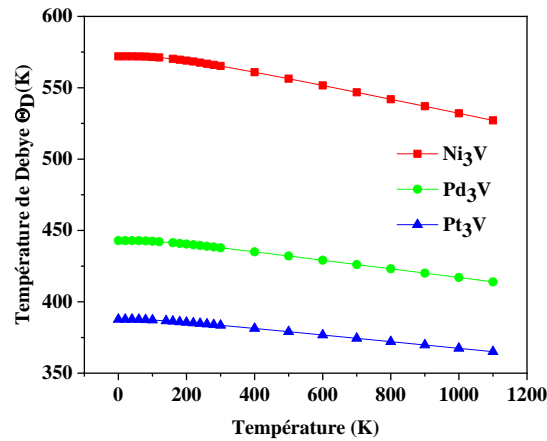
### - Température de Debye

Il est bien connu en physique des solides que les atomes entrent progressivement en vibration lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye, à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles. La température de Debye est une constante physique importante des solides qui caractérise de nombreuses propriétés telles que la chaleur spécifique, la conductivité thermique ...etc.



**Figure IV-25:** Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température aux pressions: 0, 10, 20, 30 et 40 GPa, pour Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V dans la structure D0<sub>22</sub>.

La figure IV-21 présente la variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température pour différentes pressions où on peut voir clairement qu'à basse température ( $T < 100$  K), ( $\theta_D$ ) est presque constante, et décroît assez linéairement pour les températures ( $T > 100$  K). Par contre à température fixe, ( $\theta_D$ ) augmente avec la pression.



**Figure IV-26:** Comparaison de l'effet de la température sur la température de Debye  $\theta_D$  des trois composés Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V dans la structure D0<sub>22</sub> à pression nulle.

De plus en examinant la figure IV-26, il est clair que l'aspect général de la variation de la température de Debye en fonction de la température est le même. Dans des conditions ambiantes de température et pression, la valeur calculée de ( $\theta_D$ ) est de 565,24 K, 437,86 K et 383,52 K pour Ni<sub>3</sub>V, Pd<sub>3</sub>V et Pt<sub>3</sub>V respectivement en utilisant le modèle Debye quasi-harmonique contre les valeurs de 520,38 K, 375,56 K et 335,57 K en utilisant les vitesses sonores.

**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] P. Hohenberg, W. Kohn, 19964, *Phys. Rev. B*. **136** 864.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, 1996, *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865.
- [4] Z. Wu and R. E. Cohen, 2006, *Phys. Rev. B* **73**, 235116.
- [5] J. P. Perdew and Y. Wang, 1992, *Phys. Rev. B* **45** 13 244.
- [6] H.J. Monkhorst, J.D. Pack 1976 *Phys. Rev. B* 13 5188.
- [7] F. D. Murnaghan, 1944, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30** 244.
- [8] Yuhong Zhao. Lei Qi.Yuchun Jin.Kun Wang. Jinzhong Tian. Peide Han, 2015, *J. Alloy. Compd*, **647** 1104.
- [9] O. Lebacq , A. Pasturel , D.N. Manh , A. Finel , R. Caudron, 1998 *J. Alloy. Compd*, **264** 31.
- [10] Q. Chen, Z. Huang, Z. Zhao, C. Hu, 2014, *Appl. Phys. A* **116** 1161.
- [11] R. Hirschl, J. Hafner, and Y. Jeanvoine 2001 *J. Phys. Condens. Matter* **13** 3545.
- [12] G. D. Garbulsky , G. Ceder 1995 *Physical Review B*, **51** 67.
- [13] A. Rahmatia, M. Ghoohestanid, H. Badehiane, M. Baizae, 2014, *Mater. Res.* **17** 303.
- [14] D.W. Zhou, J.S. Liu, S.H. Xu, P. Peng 2012 *Comput. Mater. Sci.* **51** 409.
- [15] D.W. Zhou, J.S. Liu, S.H. Xu, P. Peng 2014 *Comput. Mater. Sci.* **86** 24
- [16] Moreen. H.A, Taggart. R, Polonis. D.H, 1971, *J. Mater. Sci.* **6** 1425.
- [17] W. Soga, Y. Kaneno, T. TakasugiW, 2006, *Intermetallics* **14** 170.
- [18] Ding-Ni Zhang . Qian-Qian Shangguan. Fu Liu. and Ming-Yi Zhang, 2015, *Met. Mater. Int*, **21** 623.
- [19] W. Lin, J. H. Xu, and A. J. Freeman, 1992, *Phys. Rev.* **45** 10863.
- [20] Von W. Köster, and W-D. Haehl, 1958 *Z. Metallk* ,**49** 647.
- [21] A. E. Dwight, J. W. Downey, and R. A. Conner 1961 *Acta Cryst.* **14** 75.
- [22] T. Wang, P. Chen, Y. Deng, and B. Tang 2011 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21** 388.
- [23] N. Arıkan, A. İyigör, A. Candan, M. Özduran, A. Karakoç, Ş. Uğur, G. Uğur, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran and N. Guechi 2014 *Met. Mater. Int* ,**20** 765.
- [24] R.M. Waterstrat 1973 *Metallurgical Transactions*, **4** 455.
- [25] A. Maldonado, K. Schubert 1964 *Z. Metallk* **55** 619.
- [26] Lehmann, G. and Tant. M., 1972, *Phys. Status Solidi B*,**54** 469.

- [27] James D. Pack and Hendrik J. Monkhorst .1977, *Phys.Rev* **16** 1748.
- [28] J.H. Xu, T. Oguchi, A.J. Freeman 1987 *Phys. Rev. B* **36** 4186.
- [29] T. Hong, T.J. Watson-Yang, A. J. Freeman, T. Oguchi and J.- h. Xu 1990 *Phys. Rev. B* **41** 12462.
- [30] Lebacqz, O., Pasturel, A., Nguyen Manh, D., Finel, A., Caudron, R., & Barrachin, M. 1996, *Physical Review B*, **53** 6203.
- [31] J. H. Xu, T. Oguchi, and A. J. Freeman, 1987, *Phys. Rev. B* **35**, 6940.
- [32] J. Kübler 1984 *J. Magn. Magn. Mater.* **45** 415.
- [33] J. Tobola, P. Pecheur 2001 *J. Alloys Compd.* **317–318** 428.
- [34] M. Adjal, S. Méçabih , B. Abbar, and B. Bouhafs 2018 *Comput. Condens. Matter* **16** e00328.
- [35] M. Kumar, T. Nautiyal, S. Auluck 2009 *J. Alloys Compd.* **486** 60.
- [36] R. J. Soulen Jr, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. D. Coey ,1998, *Science* **282** 85.
- [37] S.Chand, R. P. Singh, and A. Govindan, 2015, *J. Theor. Appl. Phys.* **9** 273.
- [38] F. Goumrhar, L. Bahmad, O. Mounkachi, and A. Benyoussef, 2018, *Comput. Condens. Mater.* **15** 15.
- [39] D. P. Rai, R. K. Thapa, 2013, *J. Korean Physical Society* **62** 1652.
- [40] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials* , Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1999.
- [41] P. Turek, R. Kuentzler, A. Bieber, and R. Jesser, 1985, *Solid State Commun.* **53** 979.
- [42] A. Kokalj, 1999, *J. Mol. Graphics Modell.* **17** 176.
- [43] A. Kokalj, 2003, *Comput. Mater. Sci.* **28** 155.
- [44 ] R. Stadler, W. Wolf, R. Podloucky, G. Kresse, J. Furthmuller, J. Hafner, 1996, *Phys. Rev. B* **54** 1729.
- [45] L. Fast, J. M. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, 1995, *Phys. Rev. B* **51** 17431.
- [46] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, 1998, *J. Appl. Phys.* **84** 4891.
- [47] M.H. Sadd, *Elasticity. Theory, Applications, and Numerics*, Elsevier (2005).
- [48] A.H. Reshak, M. Jamal, 2013, *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** 12252.
- [49] M. Jamal., *et al*, IRelast package, 2018, *J. Alloy. Compd.* **735** 569.
- [50] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon, Oxford (1956).

- [51] A. Reuss, Z. Angew, 1929, *Math. Mech.* **9** 49.
- [52] W. Voigt, 1889, *Ann. Phys.* **38** 573.
- [53] R. Hill, 1952, *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349.
- [54] Md. Zahidur Rahaman, Md. Atikur Rahman, 2016, *Comput. Condens. Matter* **9** 19.
- [55] R. Kuentzler, R.M. Waterstrat, 1986, *J. Less-Common Met.* **120** 317.
- [56] S. F. Pugh 1957 *Philos. Mag.* **45** 823
- [57] L. Liu, J. Cheng, J. Xu, P. Munroe, Z.H. Xie, 2016, *Metals* **6** 127.
- [58] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, 2001, *Ann. Rev. Mater. Res.* **31** 1.
- [59] D.G. Pettifor ,1992, *Mater. Sci. Technol.* **8** 345.
- [60] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, (University of Chicago, Chicago, 1948).
- [61] S. I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski, 2008, *Phys. Rev. Lett.* **101** 055504.
- [62] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, Oxford, (1985).
- [63] O.L. Anderson, 1963, *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909.
- [64] M. E. Fine, L. D. Brown, and H. L. Marcus, 1984, *Scr. Metall.* **18** 951.
- [65] B. PREDEL, *Ni-Np – Pt-Zr: Ni-V (Nickel-Vanadium)*, O. Madelung (ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1998).
- [66] B. PREDEL, *Ni-Np – Pt-Zr: Pd-V (Palladium-Vanadium)*, O. Madelung (ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1998).
- [67] B. PREDEL, *Ni-Np – Pt-Zr: Pt-V (Platinum-Vanadium)*, O. Madelung (ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1998).
- [68] A. Otero-de-la-Roza, *et al.*, 2011, *Computer Physics Communications*, **182** 2232.
- [69] P. Debye, 1912, *Ann. Phys. Leipz.* **39** 789.
- [70] A. Einstein, 1907, *Annalen der Physik*, **22** 180.
- [71] P. L. Dulong, A. T. Petit , 1819, *Ann.chim.et phys.* **10** 395.
- [72] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, New York (1971).
- [73] Blanco, M. A., Martín Pendás, A., Francisco, E., Recio, J. M., and Franco, R.J, 1996, *Molec. Struct.Theochem*, **368** 245.
- [74] Flórez, M., Recio, J. M., Francisco, E., Blanco, M. A., and Martín Pendás, A, 2002, *Phys. Rev. B.* **66** 144112.
- [75] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, A. Costales, 1998, *J. Phys. Chem.* **102** 1595.
- [76] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, 2001, *Phys. Rev. B*, **63** 094107.



[77] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, (2000).

[78] Blanco M A, Francisco E and Luaña V, 2004, *Comput. Phys. Commun.* **158** 57.

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Dans le présent travail, nous avons examiné les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, et thermodynamiques des composés  $\text{Ni}_3\text{V}$ ,  $\text{Pd}_3\text{V}$  et  $\text{Pt}_3\text{V}$ . Ces composés combinent la résistance à hautes températures, ductilité, et stabilité structurale ce qui les rend promoteurs pour les applications structurales.

Ces composés se cristallisent dans la phase tétragonale  $\text{D0}_{22}$ , et les phases métastables  $\text{D0}_{23}$  et  $\text{L1}_2$ . Nous avons recouru à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Pour le calcul des propriétés structurales, nous avons employé trois approximations, à savoir, PBE-GGA, WC-GGA et LSDA afin de décrire le potentiel d'échange-corrélation, et pour le reste de calcul nous nous sommes limités à l'approximation, PBE-GGA. Le calcul des enthalpies de formation ( $\Delta H_f$ ) a donné des valeurs négatives, indiquant que ces composés pouvaient se former et se stabiliser dans ces phases. De plus, l'énergie totale pour les états non magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM) pour toutes les structures note que la phase (FM)  $\text{D0}_{22}$  est la phase la plus stable pour tous les composés étudiés. Nous avons également constaté que l'effet de spin améliore la stabilité des structures  $\text{L1}_2$  et  $\text{D0}_{23}$  davantage que la structure  $\text{D0}_{22}$ . Nos résultats des propriétés structurales telles que les paramètres de maille ( $a$ ,  $c$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée ( $B'$ ) sont en bonne corrélation avec les valeurs théoriques et expérimentale existant en littérature.

Les propriétés électroniques comme la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge ont été examinés. Le remarquable chevauchement des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi, approuve le caractère métallique pour tous les composés. Les résultats des calculs de la densité d'état totale (TDOS) pour ces composés démontrent la stabilité de la phase  $\text{D0}_{22}$  et concordent bien avec les calculs d'enthalpie de formation. Ainsi, la présence du minimum de DOS (le pseudogap) pour toutes les structures révèle la forte hybridation  $d-d$  et la formation des liaisons covalentes. Pour la phase  $\text{D0}_{22}$ , Il a été constaté que le niveau de Fermi tombe sur le pseudogap, en particulier cela est mis en évidence dans le composé  $\text{Ni}_3\text{V}$ , et se déplace vers les régions anti-liantes pour les phases  $\text{D0}_{23}$  et  $\text{L1}_2$ . Nos valeurs de la densité d'états totale au niveau de Fermi  $N(E_F)$  pour la phase  $\text{D0}_{22}$  sont plus faibles que celles des autres phases, confirmant que cette phase est la plus stable pour les trois

composés, c-à-d nos valeurs  $N(E_F)$  confirment la stabilité structurale de ces composés. Par ailleurs, les contours de la densité de charge dans les différents plans atomiques montrent que le comportement de liaison des composés considérés est la combinaison de liaisons métalliques et covalentes.

Certains paramètres électroniques sont déterminés tels que : le nombre d'électrons de liaison par atome  $n_b$ , coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma_{th}$ , la constante de couplage électron-phonon  $\lambda$ , le degré de polarisation  $P$  %, le moment magnétique atomique totale et interstitiel  $\mu$ .

Ce qui concerne les propriétés mécaniques, les constantes élastiques calculées satisfont aux critères de stabilité, et vérifient la stabilité mécanique de ces composés. Ainsi, les valeurs du module de compressibilité ( $B$ ) déduites des constantes élastiques sont en accord avec celles obtenues en utilisant l'énergie totale, et coïncident bien avec les résultats disponibles en littérature notamment pour  $Ni_3V$  et  $Pd_3V$ . Sur la base de nos résultats concernant le module d'Young, nous pouvons déduire que  $Pt_3V$  ( $E=285,78$  GPa) est plus rigide que  $Ni_3V$  ( $E= 266,83$ ) et  $Pd_3V$  ( $E=210,89$ ). Dans le même contexte le critère de Pugh ou le rapport ( $B/G$ ) a été utilisé pour déterminer la ductilité (fragilité) des composés considérés. Nos valeurs calculées sont supérieures à 1,75, selon ce critère tous les composés étudiés sont ductiles. Egalement, les valeurs trouvées du coefficient de poisson ( $\nu$ ) sont supérieures au seuil de fragilité (0,26) et coïncident avec la valeur typique des matériaux à liaison métallique (0,33), ce qui mènent à dire qu'ils sont ductiles de nature métallique. D'autre part, les trois matériaux étudiés répondent au critère (Pressions de Cauchy) de ductilité. L'indice d'anisotropie universelle a été également calculé et les valeurs trouvées différent de zéro affirmant le caractère anisotrope des propriétés élastiques pour les trois composés. Il a été constaté que la représentation tridimensionnelle du module d'Young est loin d'être sphérique, ce qui montre l'anisotropie des propriétés mécaniques de ces matériaux et est cohérente avec le calcul de l'indice d'anisotropie universelle.

Les valeurs calculées de la température de Debye  $\theta_D$  diffèrent des valeurs expérimentales, avec un écart d'environ : -23%, +12% et -12% pour  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  respectivement. En revanche, les valeurs de la température de fusion trouvées coïncident avec les valeurs estimées à partir du diagramme de phases pour les trois composés.

Le modèle quasi-harmonique de Debye qui est implémenté dans le code GIBBS2 a été employé pour déterminer les propriétés thermodynamiques dans un intervalle de température allant de 0 à 1100 K, tandis que l'effet de pression est effectué dans la gamme de 0 à 40 GPa. L'effet de la température et de la pression a été examiné pour : le paramètre de réseau, le module de compressibilité, le coefficient de la dilatation thermique, la capacité calorifique à volume constant et la température de Debye. Pour cette dernière, Il a été trouvé que sa variation à basse température ( $T < 100$  K) est presque constante et décroît linéairement avec la température pour  $T > 100$  K. Les valeurs obtenues de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en utilisant le modèle Debye quasi-harmonique dans des conditions ambiantes de température et pression, sont de 565,24 K, 437,86 K et 383,52 K pour  $Ni_3V$ ,  $Pd_3V$  et  $Pt_3V$  respectivement contre 520,38 K, 375,56 K et 335,57 K en utilisant les constantes élastiques. La capacité calorifique  $C_V$ , à basse température varie en  $T^3$ , cependant à haute température, elle converge vers la limite de Dulong-Petit. Les capacités calorimétriques  $C_V$  pour ces composés, sont : 84,09, 89,90 et 92,07  $J mol^{-1} K^{-1}$ , respectivement. Davantage les effets de la température et de la pression sur le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) sont exposés.