



Université El-Hadj Lakhdar-BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique



THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat en Sciences

Présenté par :
BENNOUR LINDA

Thème :

*Etude de premier principe des propriétés physico-chimiques
d'alliages binaires et ternaires à base des métaux nobles*

Spécialité : Sciences des Matériaux

Soutenue le : 07/10/2023

Devant le jury:

Président :	Fouzia Adjadj	Professeur	Université de Batna 1
Rapporteur :	Yassine Djabballah	Professeur	Université de Batna 1
Examineurs :	Derradji Bahloul	Professeur	Ecole Nationale Supérieure d'Energie Renouvelable et Développement Durable
	Hakim Baaziz	Professeur	Université de M'sila
	Mohamed Rédha Boudchicha	MCA	Ecole Nationale Polytechnique de Constantine
	Haroun Righi	MCA	Université de Batna 1

Remerciements

Au nom de Dieu, et Dieu soit loué, beaucoup de louanges bénies, et mon succès n'est qu'avec Dieu seul, puis avec le travail, la diligence et la persévérance pour atteindre l'objectif souhaité.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'études physico-chimiques des matériaux (LEPCM) à la faculté des sciences de l'université t-Batna 1.

Premièrement, j'adresse mes profondes remerciement à Monsieur ***Yassine Djaballah***, Professeur à l'université Batna 1, qui m'a accordé sa confiance et de ma donné ce travail plus qu'intéressant à accomplir et ma permis de m'intégrer dans son équipe de recherche, sans oublier son aide précieuse pour finaliser cette thèse et son encouragement bénéfique et le partage de ses vastes connaissance au cours de son encadrement. Cette personne, qui a toute ma gratitude, n'est pas seulement mon directeur de thèse, malgré ses lourdes responsabilités, mais un exemple d'un professeur-chercheur et l'un des piliers de l'université qu'il émule.

J'exprime également mes grands remerciements à la présidente de jury, Mme ***Fouzia Adjadj***, Professeur à l'université Batna 1, d'accepter la présidence du jury de soutenance de ma thèse, et sa disponibilité d'évaluer mon travail, malgré ses nombreuses préoccupations à l'université.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur. ***Derradji Bahloul***, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Energie Renouvelable et Développement Durable, pour son acceptation d'évaluer ma thèse.

Mes grands remerciements vont également au M. ***Hakim Baaziz***, Professeur à l'université M'sila, qui m'honore en acceptant de participer au jury de soutenance et à l'enrichissement de cette thèse.

Je tiens aussi à exprimer, ma gratitude à M. ***Mohamed Réda Boudchicha***, Maître de conférence A, à l'Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, pour nous avoir fait l'honneur d'examiner notre travail.

J'exprime mes sincères remerciements à M. ***Haroun Righi*** Maître de conférence A, à l'université Batna 1, d'avoir accepté d'être un membre du jury de soutenance, et d'offrir son aide avec un cœur généreux.

J'adresse également mes remerciements aux différents membres du laboratoire (LEPCM) pour l'aide, le respect mutuel, les conseils et pour l'esprit d'équipe.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : <i>Outils et méthodes de calcul</i>	
I.1. Introduction	6
I.2. L'équation de Schrödinger	6
I.3. Méthodes et approximations utilisées dans le cadre ab-initio	8
I.3.1. L'approximation de Born-Oppenheimer	8
I.3.2. L'approximation de Hartree-Fock	9
I.4. Développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT	11
I.4.1. Théorème de Hohenberg-Kohn	11
I.4.2. Théorème de Kohn-Sham	13
I.4.2.1. L'équation de Kohn-Sham	13
I.4.3. La self-consistance ou auto-cohérent dans les calculs de la DFT	14
I.5. Calcul de l'énergie totale	17
I.5.1. Méthodes approximatives de calcul d'énergie d'échange et de corrélation	16
I.5.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	18
I.5.1.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	19
I.6. Méthodes de calcul des ondes planes et des potentiels basées sur la DFT	20
I.6.1. Théorème de Bloch et les ondes planes	20
I.6.2. Méthode des ondes planes augmentée PAW	22
I.6.3. Méthode du pseudo-potentiel	23
I.7. Le code VASP	25
Références du chapitre I	27
Chapitre II : <i>Propriétés physico-chimiques des matériaux</i>	
II.1. Introduction	29
II.2. Propriétés physico-chimiques des matériaux	29
II.2.1. Propriétés mécaniques et élastiques	29
II.2.1.1. Le tenseur de contrainte	31
II.2.1.2. Le tenseur de déformation	32

III.4.1. Propriétés physico-chimiques des composés binaires Au_xM_y et leur stabilité	70
III.4.1.1. Les composés de formule Au_5M	70
III.4.1.1.1. Propriétés structurales	70
III.4.1.1.2. Propriétés mécaniques	72
III.4.1.1.3. Propriétés thermodynamiques	75
III.4.1.1.3.A. Dispersion de phonons	75
III.4.1.1.3.B. Propriétés thermiques	75
III.4.1.1.4. Propriétés électroniques	77
III.4.1.2. Les composés de formule Au_2M	78
III.4.1.2.1. Propriétés structurales	78
III.4.1.2.2. Propriétés mécaniques	81
III.4.1.2.3. Propriétés thermodynamiques	83
III.4.1.2.3.A. Dispersion de phonons	83
III.4.1.2.3.B. Propriétés thermiques	84
III.4.1.2.4. Propriétés électroniques	85
III.4.1.3. Les composés de formule AuM	86
III.4.1.3.1. Propriétés structurales	86
III.4.1.3.2. Propriétés mécaniques	89
III.4.1.3.3. Propriétés thermodynamiques	91
III.4.1.3.3.A. Dispersion de phonons	91
III.4.1.3.3.B. Propriétés thermiques	91
III.4.1.3.4. Propriétés électroniques	93
III.4.1.4. Les composé de formule AuM_2	97
III.4.1.4.1. Propriétés structurales	97
III.4.1.3.2. Propriétés mécaniques	99
III.4.1.3.3. Propriétés thermodynamiques	101
III.4.1.3.3.A. Dispersion de phonons	101
III.4.1.2.3.B. Propriétés thermiques	102
III.4.1.3.4. Propriétés électroniques	103
III.5. Conclusion	106
Références du chapitre III	108

Chapitre IV : *Résultats et discussion*
Propriétés physico-chimiques d'alliages ternaires à base de métaux nobles :
AgK₂X et AuK₂X (X= As, Sb et Bi), Au₂MY et Au₂MSc (M= Na, K, Rb et Cs)

IV.1. Introduction	113
IV.2. Détail de calcul	113
IV.3. Résultats et discussion	115
IV.3.1. Propriétés physico-chimiques d'alliages ternaires à base de métaux nobles AgK ₂ X et AuK ₂ X (X= As, Sb et Bi)	115
IV. 3.1.1. Propriétés structurales	115
IV.3.1.2. Propriétés mécaniques	117
IV.3.1.3. Propriétés thermodynamiques	120
IV.3.1.3.A. Dispersion de phonons	120
IV.3.1.3.B. Propriétés thermiques	120
IV.3.1.4. Propriétés électroniques	125
IV.3.2. Propriétés physico-chimiques d'alliages ternaires à base de métaux nobles Au ₂ MY et Au ₂ MSc (M= Na, K, Rb et Cs)	131
IV.3.2.1. Propriétés structurales	131
IV.3.2.2. Propriétés mécaniques	133
IV.3.2.3. Propriétés thermodynamiques	135
IV.3.2.3.A. Dispersion de phonons	135
IV.3.2.3.B. Propriétés thermiques	135
IV.3.2.4. Propriétés électroniques	140
IV.4. Conclusion	144
Références du chapitre IV	146
Conclusion générale	148

LISTE DES Tableaux

Chapitre III : Résultats et discussion

Propriétés physico-chimiques d'alliages binaires à base de métaux nobles : Au_xM_y ($M= Na, K, Rb, Cs$)

Tableau III.1 :	Paramètres de maille (\AA) et enthalpies de formation (kJ/mol) calculés des composés Au_5M dans les structures considérées.	72
Tableau III.2 :	Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés de formule Au_5M dans les structures considérées.	74
Tableau III.3 :	Densité volumique ρ (g/cm ³), vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m (m/s), température de Debye θ_D (K) et facteur d'anisotropie A calculés des composés Au_5M dans les structures considérées.	74
Tableau III.4:	Paramètres de maille (\AA) et enthalpies de formation (kJ/mol) calculés des composés Au_2M dans les structures considérées.	79
Tableau III.5 :	Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés de formule Au_2M dans les structures considérés.	82
Tableau III.6 :	Densité volumique ρ (g/cm ³), vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m (m/s), température de Debye θ_D (K) et facteur d'anisotropie A calculés des composés Au_2M dans les structures considérées.	82
Tableau III.7:	Paramètres de maille (\AA) et enthalpies de formation (kJ/mol) calculés des composés AuM dans les structures considérées.	88
Tableau III.8 :	Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés de formule AuM dans les structures considérées.	90
Tableau III.9 :	Densité volumique ρ (g/cm ³), vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m (m/s), température de Debye θ_D (K) et facteur d'anisotropie A calculés des composés AuM dans les structures considérées.	90
Tableau III.10 :	Bandes interdites (E_g) calculées des AuRb et AuCs.	96
Tableau III.11 :	Paramètres de maille (\AA), et enthalpies de formation (kJ/mol) calculés des composés AuM_2 dans les structures considérées.	98

Tableau III.12 :	Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés de formule AuM_2 dans les structures considérées.	100
Tableau III.13 :	Densité volumique ρ (g/cm ³), vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m (m/s), température de Debye θ_D (K) et facteur d'anisotropie A calculés des composés AuM_2 dans les structures considérées.	101
Chapitre IV : <i>Résultats et discussion</i> <i>Propriétés physico-chimiques d'alliages ternaires à base de métaux nobles : AgK_2X et AuK_2X ($X=As, Sb$ et Bi), Au_2MY et Au_2MSc ($M=Na, K, Rb$ et Cs)</i>		
Tableau IV.1 :	Paramètres de maille et enthalpies de formation des composés AgK_2X et AuK_2X ($X=As, Sb$ et Bi).	116
Tableau IV.2 :	Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν des composés AgK_2X et AuK_2X ($X=As, Sb$ et Bi).	117
Tableau IV.3 :	Densité volumique ρ , vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m , température de Debye θ_D et facteur d'anisotropie A calculés des composés AgK_2X et AuK_2X ($X=As, Sb$ et Bi).	118
Tableau IV.4 :	Bandes interdites (E_g) calculées des composés AgK_2X et AuK_2X ($X=As, Sb$ et Bi).	130
Tableau IV.5 :	Paramètres de maille et les enthalpies de formations des composés Au_2MY et Au_2MSc ($M=Na, K, Rb$ et Cs).	132
Tableau IV.6 :	Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés Au_2MY et Au_2MSc ($M=Na, K, Rb$ et Cs).	132
Tableau IV.7 :	Densité volumique ρ , vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m , température de Debye θ_D et facteur d'anisotropie A calculés des composés AuM_2Y et AuM_2Sc ($M=Na, K, Rb$ et Cs).	133

LISTE DES FIGURES

N° /Figure	Chapitre I : <i>Outils et méthodes de calcul</i>	page
Figure I.1 :	Résolutions auto-cohérente des équations fondamentales.	16
Figure I.2 :	Répartition de l'espace cristallin selon la méthode APW : Sphère Muffin-Tin (I) de rayon r_{MT} , et région interstitielle (II).	23
Figure I.3 :	Schéma d'un pseudo-potentiel et d'une pseudo-fonction d'onde.	25
Figure I.4 :	Schéma général des fichiers d'entrée et les principaux fichiers de sortie.	26
Chapitre II : <i>Propriétés physico-chimiques des matériaux</i>		
Figure II.1 :	Représentation de la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$.	30
Figure II.2 :	Ensemble des contraintes exercées sur un cube cristallin.	31
Figure II.3 :	Contraintes de traction et de compression appliquées sur un corps solide.	32
Figure II.4 :	Axes orthogonaux avant (a) et après (b) déformation.	33
Figure II.5 :	Relation de dispersion des phonons dans la direction [111] pour le Ge [36].	49
Figure II.6 :	Branches acoustique et optique de la relation de dispersion pour une structure linéaire diatomique.	51
Figure II.7 :	Capacité calorifique d'un solide.	56
Figure II.8 :	Première zone de Brillouin de toutes les structures étudiées dans ce travail : (a) cF ; (b) cP ; (c) tI (c < a) ; (d) tI (c > a) ; (e) oC ; (f) hP.	61
Chapitre III : <i>Résultats et discussion</i> <i>Propriétés physico-chimiques d'alliages binaires à base de métaux nobles Au_xM_y (M= Na, K, Rb, Cs)</i>		
Figure III.1 :	Enthalpies de formation calculées pour les systèmes : (a) Au-Na (b) Au-K (c) Au- Rb (d) Au- Cs	71
Figure III.2 :	Structures cristallines proposées pour les composés intermétalliques de formule Au ₅ M.	71

Figure III.3 :	Courbes des dispersions de phonons calculées des composés Au ₅ M dans les structures considérées.	76
Figure III.4 :	Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés Au ₅ M dans les structures considérées.	76
Figure III.5 :	Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés Au ₅ M dans les structures considérées.	75
Figure III.6 :	Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés Au ₅ M dans les structures considérées.	78
Figure III.7 :	Structures cristallines proposées pour les composés intermétalliques de formule Au ₂ M.	80
Figure III.8 :	Courbes des dispersions de phonons calculées des composés Au ₂ M dans les structures considérées.	83
Figure III.9 :	Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés Au ₂ M dans les structures considérées.	84
Figure III.10 :	Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés Au ₂ M dans les structures considérées.	85
Figure III.11 :	Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés Au ₂ M dans les structures considérées.	86
Figure III.12 :	Structures cristallines proposées pour les composés intermétalliques de formule AuM.	87
Figure III.13 :	Courbes des dispersions de phonons calculées des composés AuM dans les structures considérées.	92
Figure III.14 :	Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés AuM dans les structures considérées.	93
Figure III.15 :	Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés AuM dans les structures considérées.	94
Figure III.16 :	Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés AuM dans les structures considérées.	95

Figure III.17 :	Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés sous pression modérée : AuK (-3 GPa), AuRb (3 GPa), AuCs (3GPa).	96
Figure III.18 :	Structures cristallines proposées pour les composés intermétalliques de formule AuM ₂ .	97
Figure III.19 :	Courbes des dispersions de phonons calculées des composés AuM ₂ dans les structures considérées.	102
Figure III.20 :	Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés AuM ₂ dans les structures considérées.	103
Figure III.21 :	Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés AuM ₂ dans les structures considérées.	104
Figure III.22 :	Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés AuM ₂ dans les structures considérées.	105
Chapitre IV : <i>Résultats et discussion</i> <i>Propriétés physico-chimiques d'alliages ternaires à base de métaux nobles : AgK₂X et AuK₂X (X= As, Sb et Bi), Au₂MY et Au₂MSc (M= Na, K, Rb et Cs)</i>		
Figure IV.1 :	Structures cristallines des composés intermétalliques AgK ₂ X (X= As, Sb et Bi).	115
Figure IV.2 :	Structures cristallines des composés intermétalliques AuK ₂ X (X= As, Sb et Bi).	116
Figure IV.3 :	Courbes des dispersions de phonons calculées pour les composés AgK ₂ As et AgK ₂ Sb, AgK ₂ Bi.	121
Figure IV.4 :	Courbes des dispersions de phonons calculées des composés AuK ₂ As, AuK ₂ Sb et AuK ₂ Bi.	122
Figure IV.5 :	Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés AgK ₂ As, AgK ₂ Sb et AgK ₂ Bi.	123
Figure IV.6 :	Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés AuK ₂ As, AuK ₂ Sb et AuK ₂ Bi.	124

Figure IV.7 :	Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés AgK ₂ As, AgK ₂ Sb et AgK ₂ Bi.	126
Figure IV.8 :	Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés AuK ₂ As, AuK ₂ Sb et AuK ₂ Bi.	127
Figure IV.9 :	Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés AgK ₂ As, AgK ₂ Sb et AgK ₂ Bi.	128
Figure IV.10 :	Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés AuK ₂ As, AuK ₂ Sb et AuK ₂ Bi.	129
Figure VI.11 :	Structure cristallines des composés Au ₂ MY et Au ₂ MSc (M=Na, K, Rb et Cs)	131
Figure IV.12 :	Courbes des dispersions de phonons calculées des composés Au ₂ MY (M= Na, K, Rb et Cs).	136
Figure IV.13 :	Courbes des dispersions de phonons calculées des composés Au ₂ MSc (M= Na, K, Rb et Cs).	137
Figure IV.14 :	Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés Au ₂ MY (M= Na, K, Rb et Cs).	138
Figure IV.15 :	Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés Au ₂ MSc (M= Na, K, Rb et Cs).	139
Figure IV.16 :	Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés Au ₂ MY (M= Na, K, Rb et Cs).	140
Figure IV.17 :	Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés Au ₂ MSc (M= Na, K, Rb et Cs).	141
Figure IV.18 :	Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés Au ₂ MY (M= Na, K, Rb et Cs).	142
Figure IV.19 :	Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés Au ₂ MSc (M= Na, K, Rb et Cs).	143

Introduction générale

La technologie qui nous entoure, a été toujours étroitement liée à l'utilisation des matériaux. Elle détermine les grandes lignes de notre mode de vie. Actuellement, la nouvelle technologie cherche de nouveaux matériaux sur le tableau périodique, basée sur une loi qui affirme que la combinaison de deux différents métaux où plus, ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des nouvelles caractéristiques propres à ces nouveaux alliages [1]. Ce qui a motivé l'apparition de la science des matériaux qui est devenu aussi importante que la physique et la métallurgie. La science des matériaux détermine la relation qui existe entre la structure et l'organisation des éléments constituant ces matériaux et leurs propriétés (bonnes propriétés mécaniques, électroniques, optiques, ...etc) [2]. La connaissance de diverses propriétés physiques et chimiques des matériaux est très importante, dans le but de les évaluer pour les utiliser dans le domaine de recherche des sciences des matériaux ou dans la fabrication des différents types de composants.

Dans la plus part des cas, les techniques expérimentales et les calculs analytiques restent incapables à déterminer cette relation et ces propriétés, notamment à l'échelle atomique. La modélisation numérique a réussi à décrire un système réel, basé sur un modèle mathématique validé et fiable dans le cadre du calcul des propriétés physiques et chimiques des matériaux et la stabilité des composés suggérés [3]. Ceci conduit à l'établissement d'une banque de données numériques des grandeurs physiques, et un intervalle initial de mesure et d'orienter les expérimentateurs.

Les méthodes de premiers principes où calcul ab-initio, sont des outils de simulation numérique et ont l'avantage de n'exiger aucune donnée expérimentale pour effectuer de tels calculs, et subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces outils sont très puissants pour prédire et étudier des nouveaux alliages ou matériaux dont les propriétés physico-chimiques sont importantes.

L'objectif principal de notre travail est tout d'abord de réaliser une étude détaillée sur les propriétés structurales, énergétiques, mécaniques, thermodynamiques et électroniques d'une série d'alliages binaires et ternaires à base de métaux nobles. Ensuite, nous cherchons à déterminer la stabilité des alliages proposés dans des structures cristallines, basée sur les résultats de la stabilité énergétique (Etat de base du système), mécanique et dynamique [4], en utilisant les méthodes de calculs ab-initio et notamment le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette thèse est subdivisée en quatre chapitres :

Dans Le premier chapitre nous présentons les outils et les méthodes de calcul utilisés pour effectuer tous les calculs de nos composés, commençant par l'équation de Schrödinger qui décrit l'énergie d'un système de N_I noyau et n_j électrons en interaction, suivi par différentes approximations de simulation numérique nécessaire, pour simplifier la résolution de cette équation. Ensuite, la représentation de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et ces deux approximations connues et liées au potentiel d'échange-corrélation (LDA et GGA) sont définies de même que l'approche PBE [5]. Aussi nous avons décrit les ondes planes augmentées (PAW) [6], qui permettent de générer le pseudo-potentiel. Le code VASP [7-10] est décrit à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre est un rappel sur les différentes propriétés étudiées tel que les propriétés structurales, mécaniques, thermodynamiques et électroniques. On a présenté la méthode d'obtention des constantes élastiques (C_{ij}) des structures cristallines des composés étudiés [11-16] (cubique, tétragonal, hexagonal et orthorhombique) et aussi les formules des autres grandeurs mécaniques : modules d'élasticités, rapports de Poisson et de Pugh, les vitesses de son et la température de Debye, qui sont estimés à partir de (C_{ij}) [17-23]. Les propriétés thermodynamiques discutées dans cette partie sont, la capacité calorifique, l'enthalpie de formation, l'entropie et l'énergie de Hamoltz [13, 24, 25]. Enfin, on a donné les définitions des bandes d'énergie et les densités des états électroniques évalués dans la première zone de Brillouin [26].

Le troisième chapitre est consacré à l'étude et aux résultats obtenus des propriétés structurales, mécaniques, thermodynamiques et électroniques des alliages binaires à base de matériaux nobles. Les composés binaires étudiés sont des éléments des métaux alcalins de premier groupe du tableau périodique (Na, K, Rb, Cs) et l'or comme métal noble (Au). Quatre stœchiométries ont été étudiées pour chaque système : AuM, Au₂M, Au₅M et AuM₂ tel que (M= Na, K, Rb, Cs). Cette étude est basés sur la similitude entre les quatre diagrammes de phases Au-Na, Au-K, Au-Rb et Au-Cs, et l'existence ou l'absence de ces composés dans les mêmes concentrations dans ces digrammes [27-30].

Seul les composés (Au₅K, Au₅Rb), (Au₂Na, Au₂K), (AuRb, AuCs) et AuNa₂ dans les concentrations (16.67, 33.33, 50 et 66.67 % at M) respectivement, ont une structure expérimentale connue et le reste sont sans structure donnée, c'est une raison de plus de les choisir et de les optimiser. Dans une première étape on a procédé à l'optimisation structurale

pour déterminer la structure et la stabilité énergétique suivant la courbe de l'état de base du système pour les composés inclut [31, 32]. Les propriétés, mécaniques, thermodynamiques et électroniques sont calculés dans la deuxième partie afin de confirmer la stabilité énergétique de ces composés dans leurs structures proposées. L'appel au calcul *ab initio*, l'approximation du potentiel exchange-corrélation GGA (PBE) et les ondes planes augmentées (PAW) implémentée dans le code VASP à $T = 0$ K et 0 GPa, ont permis de calculer les propriétés physico-chimiques et vérifier la stabilité thermodynamique de ces composés dans leurs diagrammes binaires et de proposer de nouveaux composés.

Il convient de noter qu'aucune étude ultérieure n'a étudié les propriétés physico-chimiques de cette manière de ces composés dans les diverses formules AuM , Au_2M , Au_5M et AuM_2 .

Dans le quatrième chapitre les résultats obtenus pour des composés ternaires ont été présentés et discutés. On a ajouté à quelques composés binaires déjà étudiés dans le chapitre précédent, des éléments du tableau périodique pour deux objectifs. Le premier est de déterminer les propriétés des composés ternaires à base de métaux nobles qui constitue le contenu principal de travail, et le deuxième est de déterminer les changements des propriétés qui se produisent dans ces composés après y avoir ajouté de nouveaux éléments.

On a ajouté au composé AuK_2 , les éléments métalloïdes (As, Sb et Bi), ainsi les composés ternaires obtenus sont : AuK_2As , AuK_2Sb et AuK_2Bi . On a aussi, intégré l'argent (Ag) comme deuxième métal noble pour une étude plus détaillée sur les alliages à base de métaux nobles et les composés ternaires étudiés sont : AgK_2As , AgK_2Sb et AgK_2Bi .

Aussi on a ajouté aux quatre composés binaires Au_2M ($M=Na, K, Rb$ et Cs), les terres rares Y et Sc, où huit composés ternaires sont optimisés : Au_2NaY , Au_2KY , Au_2RbY , Au_2CsY , Au_2NaSc , Au_2KSc , Au_2RbSc et Au_2CsSc .

Finalement dans la conclusion générale on a rassemblé les résultats essentiels obtenus aux quels ce travail a abouti.

Références

1. Dupeux, M., *Science des matériaux* 2004: Dunod Paris, France.
2. Mercier, J.P., G. Zambelli, and W. Kurz, *Introduction à la science des matériaux*. Vol. 1. 1999: PPUR presses polytechniques.
3. Fiolhais, C., F. Nogueira, and M.A. Marques, *A primer in density functional theory*. Vol. 620. 2003: Springer Science & Business Media.
4. Grimvall, G., et al., *Lattice instabilities in metallic elements*. *Reviews of Modern Physics*, 2012. **84**(2): p. 945.
5. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters*, 1998. **80**(4): p. 891.
6. Bloch, F., *z.Phys*, 1928. **52**(555).
7. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. *Computational materials science*, 1996. **6**(1): p. 15-50.
8. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. *Physical Review B*, 1996. **54**(16): p. 11169.
9. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. *Physical Review B*, 1993. **47**(1): p. 558.
10. Kresse, G. and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. *Physical Review B*, 1999. **59**(3): p. 1758.
11. Le Page, Y. and P. Saxe, *Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress*. *Physical Review B*, 2002. **65**(10): p. 104104.
12. Mehl, M., et al., *Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations*. *Physical Review B*, 1990. **41**(15): p. 10311.
13. Kittel, C., in *Introduction to solid state physics* Edition 8: Copyright Clearance Center 2005.
14. M.Born and J.R. Oppenheimer, *Ann.Phys*, (1927). **.87, 457** .
15. Mouhat, F. and F.-X. Coudert, *Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems*. *Physical Review B*, 2014. **90**(22): p. 224104.
16. Wu, Z., et al., *Structures and elastic properties of Os N 2 investigated via first-principles density functional calculations*. *Physical Review B*, 2007. **75**(5): p. 054115.
17. Anderson, O.L., « *Equations Of State of Solids for Geophysics and Ceramics Silences* ». New York Oxford Oxford University Press, 1995.

18. Hill, R., *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. **65**(5): p. 349.
19. A. Reuss, Z.A., *Computation of the yield point of mixed crystals due to hiring for single crystals*. Math. Phys, 1929. **9**: p. 49-58.
20. Dieter, G.E. and D.J. Bacon, *Mechanical metallurgy*, ed. S.M. Edition. Vol. 3. 1988: McGraw-hill New York.
21. Guechi, N., et al., *Structural, elastic, electronic and optical properties of the newly synthesized monoclinic Zintl phase BaIn₂P₂*. Solid state sciences, 2014. **29**: p. 12-23.
22. Vaitheeswaran, G., et al., *High-pressure structural, elastic, and electronic properties of the scintillator host material K Mg F₃*. Physical Review B, 2007. **76**(1): p. 014107.
23. Ravindran, P., et al., *Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂*. Journal of Applied Physics, 1998. **84**(9): p. 4891-4904.
24. Debye, P., *Zur theorie der spezifischen wärmen*. Annalen der Physik, 1912. **344**(14): p. 789-839.
25. Dove, M., *Introduction to the theory of lattice dynamics*. École thématique de la Société Française de la Neutronique, 2011. **12**: p. 123-159.
26. Setyawan, W. and S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools*. Computational materials science, 2010. **49**(2): p. 299-312.
27. Pelton, A., *The Au– Na (Gold-Sodium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986. **7**(2): p. 136-139.
28. Pelton, A., *The Au– Rb (Gold-Rubidium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986. **7**(2): p. 139-142.
29. Pelton, A., *The Au– K (Gold-Potassium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986. **7**(1): p. 23-25.
30. Pelton, A., *The Au– Cs (Gold-Cesium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986. **7**(1): p. 19–23
31. Villars, P. and F. Hulliger, *Structural-stability domains for single-coordination intermetallic phases*. Journal of the Less Common Metals, 1987. **132**(2): p. 289-315.
32. Villars, P. and K. Mathis, F. Hulliger in: *“The Structures of Binary Compounds. Cohesion and Structure”*, vol. 2. FR De Boer and DG Pettifor, 1989, North Holland, Amsterdam.

CHAPITRE I: Outils et méthodes de calcul

I.1. Introduction

Notre travail de recherche se situe dans le domaine de la physique des solides ou la matière condensée. Le solide, la matière condensée ou bien un matériau c'est un système bien organisé dans les trois directions d'un nombre illimité dit cristal. Ce système cristallin est aussi un ensemble de motifs ordonnés, répétitif et illimité dans les trois directions. L'atome est composé de N_j noyaux et de n_i électrons en interaction par des forces coulombiennes. La description physique de ce système à l'état fondamental à ce niveau microscopique appelle directement à la mécanique quantique comme étant un outil d'étude le plus appropriée, qui est traduit par l'équation de Schrödinger [1].

De ce fait, ce chapitre présente les principaux fondements de la DFT et leurs différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT est basé sur les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Aussi, en présente le code VASP [2-5], qui facilite le calcul de certaines propriétés physiques et chimiques d'un système à N atomes fini.

I.2. L'équation de Schrödinger

Dans sa forme stationnaire, l'équation de Schrödinger [1], décrit l'énergie d'un cristal constitué d'un ensemble de noyaux N_j occupant les positions R_j entouré par un ensemble n_i d'électrons dans les r_i positions :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{I.1}$$

H : désigne l'opérateur Hamiltonien.

E : la valeur propre de l'énergie du système.

Ψ : la fonction d'onde, cette fonction d'onde dépend des coordonnées de toutes les particules qui la composent (noyaux et électrons).

$$\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_i; R_j) \tag{I.2}$$

H : est un opérateur différentiel désignant l'énergie totale donc il est constitué de :

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{J=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_J} \Delta_J + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1, J \neq I}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} + \sum_{i=1}^n \sum_{J=1}^N \frac{Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_J|} + V \quad \text{I.3}$$

Où :

$$\hat{H} = T_e + T_N + U_e + U_N + U_{eN} + V \quad \text{I.4}$$

T_e : l'opérateur de l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^n T_i = \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad \text{I.5}$$

T_N : l'opérateur de l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = \sum_{J=1}^N T_J = -\sum_{J=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_J} \Delta_J \quad \text{I.6}$$

U_e : l'opérateur de l'interaction des électrons (deux par deux) :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad \text{I.7}$$

U_N : l'opérateur de l'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux) :

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1, J \neq I}^N U_{IJ} = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1, J \neq I}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} \quad \text{I.8}$$

U_{eN} : l'opérateur de l'interaction entre noyaux et électrons :

$$U_{eN} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{J=1}^N U_{iJ} = \sum_{i=1}^n \sum_{J=1}^N \frac{Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_J|} \quad \text{I.9}$$

L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué V :

$$V = V(r_1, r_2 \dots; R_1, R_2, \dots) \quad \text{I.10}$$

Où : m_e est la masse de l'électron ; M_j étant la masse du noyau ; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h est la constante de Planck, Z_j est la charge du noyau.

Du fait que chaque particule dans cet ensemble interagit avec toutes les particules, alors le nombre des interactions est très élevé et la résolution de l'équation de Schrödinger devient plus difficile. Dans ce cas, les diverses approximations de simulation numérique sont nécessaires, pour simplifier la résolution de cette équation caractéristique du système à plusieurs particules. Tant que, le travail est dans le but d'obtenir les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des composés binaires et ternaires à base de métaux nobles, la méthode du premier principe, la méthode *PAW* qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) seront employées.

Dans le cadre du calcul ab-initio, les méthodes où les approximations en premier lieu dans les théories des structures, sont l'approximation de Born-Oppenheimer [6], de Hartree-Fock [7], et la théorie fonctionnelle de la densité DFT ainsi que d'autres approximations.

I.3. Méthodes et approximations utilisées dans le cadre ab-initio

I.3.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation est dite adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer (1927) [6], elle consiste à la séparation des mouvements nucléaires (mouvement des noyaux) et électroniques (mouvement des électrons). Dans le cas du plus léger noyau (l'atome de l'hydrogène), la masse de l'électron est environs 1380 fois moins lourde que celle du noyau, et pour d'autres atomes le coefficient de multiplicité est plus grand. Cela implique que les électrons sont plus rapides que les noyaux, et on peut les considérer comme des particules immobiles autour de leurs positions R_j . Ainsi, nous pouvons séparer les coordonnées des électrons (particules légères) de celle des noyaux (particules lourdes). A partir de ce principe l'équation de Schrödinger (I.1) peut être simplifiée en saisissant l'avantage de la différence de masse significative entre les électrons et les noyaux.

L'Hamiltonien du cristal peut alors être découpé en une partie électronique $H_e (H_e = T_e + U_e + U_{eN})$ et une partie nucléaire $H_N (H_N = T_N + E(R))$, ce qui permet de présenter la fonction d'onde du cristal $\psi(r, R)$ sous la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux $\varphi(R)$ et celle des électrons $\psi_e(r, R)$:

$$\psi(r, R) = \psi_e(r, R)\varphi(R) \tag{I.11}$$

On considère dans ce cas les positions atomiques fixes qui deviennent comme des paramètres dans l'équation du Hamiltonien électronique de la forme :

$$[T_e + U_e + U_{eN} + U_N]\psi_e(r, R) = E(R)\psi_e(r, R) \quad \text{I.12}$$

$$[T_N + E(R)]\varphi(R) = E\varphi(R) \quad \text{I.13}$$

Où : $E(R)$ est la fonctionnelle d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer [6].

L'approximation de Born-Oppenheimer transforme l'état du cristal, électronique et vibration du réseau (vibration et rotation du noyau) à un état purement électronique (réduit le nombre de degrés de liberté). Donc, elle limite le calcul au niveau de facteurs électroniques. Alors, cette approximation reste insuffisante pour résoudre l'équation de Schrödinger.

I.3.2. L'approximation de Hartree-Fock

Hartree met son approximation en 1928 [7]. L'idée repose sur la notion de champ self-consistant, c'est un passage d'un système électronique en interaction à un système d'électrons indépendants (électron libre) en mouvement dans un champ auto-cohérent. Le mouvement de l'électron s'effectue dans le champ créé par l'ensemble du reste des électrons en même temps en l'affectant. L'Hamiltonien H_e se met sous la forme :

$$H_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_i \Omega_i(r_i) + \sum_i (\sum_j U_{ij}) = \sum_i H_i \quad \text{I.14}$$

Ω_i : est le champ self-consistant.

Où : l'Hamiltonien correspondant à l'électron i est :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i \quad \text{I.15}$$

La fonction d'onde du système électronique de n électrons, à la forme d'un produit de n fonctions d'onde d'électrons ($\psi_e(r) = \prod_i \psi_i(r_i)$), et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons ($E_e = \sum_i E_i$). Alors l'équation de Schrödinger à n électrons se transforme à n équations de Schrödinger à un électron, c'est postulé en 1930 par Fock [8] :

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad \text{I.16}$$

La notion du champ self-consistant ainsi permet de passer d'un système décrivant tous les électrons à un système d'électrons indépendants.

L'équation de Hartree décrivant le champ $\Omega_i(r_i)$ est :

$$E_i \psi_i(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_i(r) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \psi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi_i(r) \quad \text{I.17}$$

Avec :

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad \text{I.18}$$

$|\psi_j(r_j)|^2$: représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point r_j .

Le problème de cette formulation est le fait que les fonctions d'ondes ne sont pas antisymétriques, alors le principe d'exclusion de Pauli n'est pas satisfait, et ce principe qui stipule la fonction d'onde d'un système poly électronique doit vérifier l'antisymétrie par rapport à une permutation de deux électrons. Ce problème est résolu par l'introduction d'un déterminant qui remplace la fonction d'onde nommé déterminant de Slater :

$$\psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(X_1) & \psi_2(X_1) & \dots & \psi_N(X_1) \\ \psi_1(X_2) & \psi_2(X_2) & \dots & \psi_N(X_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(X_n) & \psi_2(X_n) & \dots & \psi_n(X_n) \end{vmatrix} \quad \text{I.19}$$

$X_i = (r_i, s_i)$: représente les coordonnées généralisées de N électrons de position r_i et de spin S_i

L'équation de Hartree-Fock définissant l'énergie E_i est :

$$E_i = \int \psi_e(X_1, X_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \right] \psi_e dX_e + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \psi_e^*(X_1, X_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_e(X_1, X_2, \dots) dX_e \quad \text{I.20}$$

dX_e : représente un élément de volume dans l'espace de configuration du système d'électrons comprenant la variable spin électronique. Une intégration par rapport à dX_e représente, donc, une intégration par rapport aux coordonnées et une sommation par rapport aux spins variables de tous les électrons. La méthode de Hartree-Fock est la plus utilisée dans les domaines de la chimie quantique.

I.4. Développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Le principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est que les propriétés et l'énergie d'un système électronique de particules en interaction entre eux, sont exprimées en fonction de sa densité électronique $\rho(r)$. La notion de la **Fonctionnelle** : C'est la fonction d'une fonction. On peut décrire l'action d'une fonctionnelle comme la transformation d'une fonction en un nombre, tout comme la surface sous une courbe est une fonctionnelle de la fonction qui définit la courbe entre deux points. Pour une fonctionnelle universelle F dépendant de la densité ρ , on a $F[\rho(r)]$, la quantité entre les crochets est la densité électronique $\rho = \rho(r)$ qui dépend des coordonnées spatiales.

Les travaux de Thomas [9] et Fermi [10] annoncés en 1927, sont les premiers concepts de bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Mais, en réalité l'introduction de la notion de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système et l'établissement de la DFT a été combinée avec les théorèmes de Hohenberg et Sham [11].

Prendre la densité électronique dans les calculs, et ne pas la négliger vient du fait que la description d'un système avec une fonction d'onde à n électrons, celle-ci dépendrait de $3n$ variables (3 coordonnées spatiales) pour un système à spin dégénéré, et de $6n$ variables (deux populations de spins $m_s (\pm 1/2)$) pour un système magnétique.

I.4.1. Théorème de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [11], ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels se base la DFT qui s'applique à tous les systèmes de n électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} .

a. Premier théorème :

À l'état fondamental, les propriétés physiques d'un système à n électrons soumis à un potentiel externe statique V_{ext} , s'écrit en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, ainsi que, son énergie totale. Donc, E est une fonctionnelle unique de la densité électronique, et que la variation du potentiel externe V_{ext} implique une variation de la densité :

$$E = E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext} \rho(r) dr \quad \text{I.21}$$

$\int V_{ext} \rho(r) dr$: représente l'interaction noyaux-électrons.

b. Deuxième théorème :

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle du sens qu'elle ne dépend pas du potentiel externe $V_{ext}(r)$ qui agit sur le système. Ainsi, l'expression mathématique pour cette fonctionnelle est :

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{I.22}$$

$T[\rho]$: représente l'énergie cinétique des électrons.

$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r'$: Le terme de Hartree (terme électrostatique).

$E_{xc}[\rho]$: est l'énergie d'échange corrélation.

La fonctionnelle $F[\rho]$ reste inconnue. Plusieurs approches sont proposées pour l'évaluation de ce terme.

c. Troisième théorème :

La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho(r)]$ d'un système à n particules, possède un minimum exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental de ce système. La densité $\rho(r)$ qui minimise cette fonctionnelle $E[\rho(r)]$, pour tout potentiel extérieur est la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad \text{I.23}$$

$\min_{\rho} E[\rho(r)]$: est l'énergie de l'état fondamental.

Les théorèmes, établis par Hohenberg et Kohn [11], restent incapables de résoudre l'équation de Schrödinger (I.1), et de déterminer l'énergie de l'état fondamentale pour un nombre infini de particules électroniques, dans un potentiel externe donné tant que la formulation de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ est inconnue.

I.4.2. Théorème de Kohn-Sham

L'idée proposée par Kohn et Sham [12], est que le terme d'échange-corrélation constitue la plus faible contribution à l'énergie totale du système qui fournit une approximation. Ce théorème basé sur les énoncés de Hohenberg et Kohn [11], est constitué de deux principes : le système réel à plusieurs particules est transformé en un système fictif sans interaction, avec la même densité $\rho(r)$ d'état fondamental semblable au système réel, les termes d'interaction inter électroniques apparaissent comme des corrections aux autres termes. La formulation de l'énergie cinétique du système à l'état fondamental est traitée avec utilisation de l'approche orbitale.

I.4.2.1. L'équation de Kohn-Sham

Le formalisme de Kohn et Sham [12], s'exprime par l'application de la variation de la fonctionnelle d'énergie du système à plusieurs particules :

$$\delta E[\rho] = 0 \tag{I.24}$$

Et :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r' + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \tag{I.25}$$

Où μ : est le multiplicateur de Lagrange correspondant au nombre de particules entier, il représente aussi le potentiel chimique du système.

La fonctionnelle de l'énergie du système de particules indépendantes en mouvement dans un potentiel externe V_{eff} est :

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int V_{eff}(r)\rho(r)d^3r \tag{I.26}$$

En utilisant la dérivation de la fonctionnelle, la variation donne :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + V_{eff} \quad \text{I.27}$$

Donc on peut écrire (I.25) :

$$V_{eff} = V_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{I.28}$$

Le terme V_{ext} est un potentiel externe effectif dans lequel se déplacent les électrons indépendants. Le dernier terme est nommé le potentiel d'échange et corrélation.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad \text{I.29}$$

Le potentiel effectif V_{eff} transforme le problème à plusieurs particules en problème de particules indépendantes, et l'Hamiltonien correspondant est :

$$\mathcal{H}_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \quad \text{I.30}$$

Les équations (I.28) et (I.30) correspondent aux équations de Khon-Sham, semblables aux équations de Schrodinger:

$$\mathcal{H}_{eff} \psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad \text{I.31}$$

Les solutions $\{\epsilon_i, |\psi_i| \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3\}$ sont les énergies propres et les fonctions d'onde propres (orbitales). La densité de l'état fondamental est :

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

I.4.3. La self-consistance ou auto-cohérent dans les calculs de la DFT

Le théorème de Hohenberg-Kohn [11] montre que l'énergie totale est variationnelle. La densité de l'état fondamental exact est celle qui minimise l'énergie totale. Lorsque les approximations sont faites pour estimer la valeur de $E_{xc}[\rho]$, dans le but d'obtenir la plus petite énergie rapproche de l'énergie de l'état fondamental exact. En conséquence, les procédés de calcul approximatif en minimisant la fonctionnelle de l'énergie, conduisent, en effet, à des résultats d'énergie peut être plus bas (ou supérieurs) à la valeur exacte ou réelle de l'énergie de l'état fondamental. De ce fait, les trois équations (I.28, I.31, I.32), doivent être résolues de

manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (Figure I.1). Compte tenu de la densité de charge, le raffinement de la densité sera en utilisant l'algorithme suivant :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^i + \alpha\rho_{sort}^i \quad \text{I.33}$$

Où α : est le paramètre de mixage. Si α est suffisamment petit, les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unitaire augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques.

Plusieurs méthodes de calcul ont été mises en évidence, l'une de ces méthodes est celle de Broyden (1965) [13], qui s'effectue selon le schéma de la (**Figure I.1**). La procédure est de superposer des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{ent}(r)$. A partir de cette densité, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu pour que l'équation Kohn-Sham (I.31) soit résolue pour une seule particule, ainsi la détermination de l'énergie de Fermi E_F . Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée $\rho^{sort}(r)$ et testée suivant certaines conditions de convergence, et un nouveau potentiel effectif peut être calculé à partir de la nouvelle densité calculée. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête; sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (I.33) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

Dans la procédure du cycle auto-cohérent (**Figure I.1**), la somme est effectuée sur les n états propres les plus bas de \mathcal{H}_{eff} (les états occupés), tant que ce dernier dépend de $\rho(r)$, l'équation (I.32) constitue un couplage entre les n équations d'électrons indépendants dans (I.31).

En connaissant la solution de l'équation (I.31), le terme de l'énergie cinétique calculé exactement en multipliant l'équation de Khon-Sham par ψ_i^* est sommé sur l'ensemble de i et intégré sur tout l'espace :

$$T_s = \sum_{i=1}^n \left\langle \psi_i(r) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| \psi_i^*(r) \right\rangle = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \int V_{eff}(r)\rho(r)d^3r \quad \text{I.34}$$

Le problème de la détermination de la valeur de la fonctionnelle $T_s[\rho]$ est donc résolu.

Ce n'est qu'avec l'approche de Kohn-Sham [12], décrite ci-dessus qu'il avait été possible de calculer les propriétés de l'état fondamental de nombreux systèmes d'électrons. La précision obtenue se compare favorablement à la fois aux résultats de calcul, impliquant beaucoup plus les configurations des interactions, ainsi que les données expérimentales.

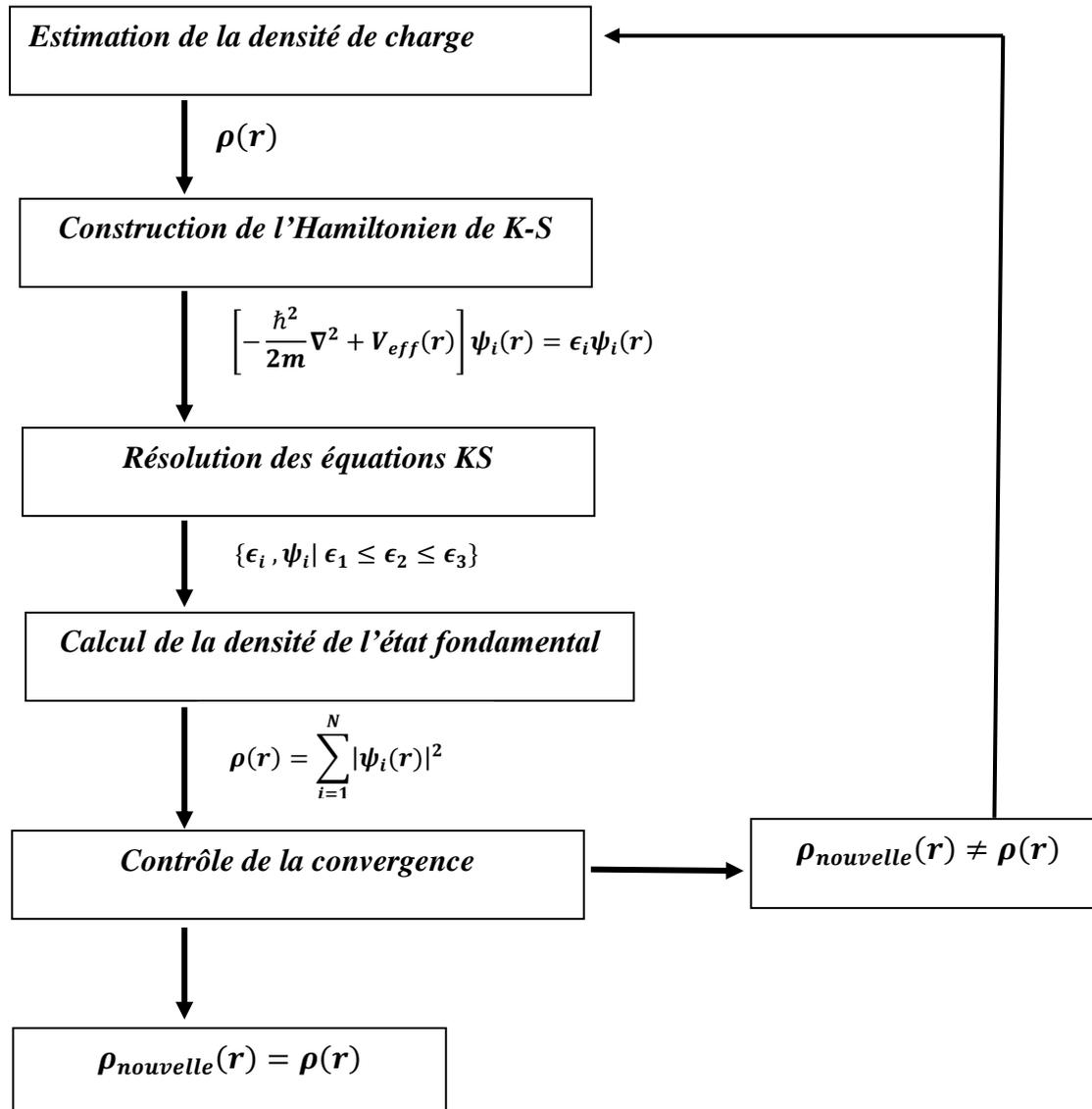


Figure I.1 : Résolutions auto-cohérente des équations fondamentales.

I.5. Calcul de l'énergie totale

A partir des équations (I.26), (I.28), (I.29) et (I.34) l'expression de l'énergie totale du système de N particules en interaction s'écrit sous la forme suivante :

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} - \int d^3r V_{xc}[\rho]\rho(r) + E_{xc}[\rho] \quad \text{I.35}$$

L'énergie totale du système réel est différente de celle déterminée par l'approche de Kohn-Sham, même si la densité du système fictif est la même que celle du système réel. En calcul ab-initio, les valeurs propres de Kohn-Sham sont des multiplicateurs de Lagrange intermédiaires introduites pour gérer la contrainte que le nombre d'électrons doit conserver.

On peut bien voir que, durant l'élaboration des équations de Kohn-Sham, le potentiel $V_{xc}[\rho]$ et l'énergie correspondante $E_{xc}[\rho]$ d'échange et de corrélation qui s'exprime de la fonctionnelle de la densité soit inconnu. Afin de résoudre ces équations K-S, nombreux travaux proposent diverses fonctionnelles d'échange-corrélation approchées à celle véritable.

I.5.1. Méthodes approximatives de calcul d'énergie d'échange et de corrélation

La fonctionnelle d'échange et corrélation est le produit ou le résultat de tous les effets et les interactions électroniques, qui existent entre toutes les particules du système. Ces effets proviennent de la nature purement quantique des électrons. L'effet d'échange ou bien corrélation de Fermi, résulte de la propriété antisymétrique de la fonction d'onde d'un système de plusieurs électrons. Lorsqu'on échange deux électrons l'un avec autre, car les électrons sont des fermions, la probabilité de se trouver au même endroit est nulle. C'est le principe d'exclusion de Pauli. Ceci réduit donc l'énergie coulombienne du système (interaction répulsive entre deux électrons). Cette réduction de l'énergie coulombienne est appelée énergie d'échange E_x . L'effet de corrélation entre les positions spatiales des électrons de spin opposé en raison de l'interaction coulombienne répulsive, correspond essentiellement aux effets de corrélation pour les électrons de cœur. C'est bien aussi la corrélation de Coulomb. Cet effet est négligé par l'approximation de Hartree-Fock. Cette contribution correspond à la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie calculée avec l'approximation de Hartree-Fock, est appelée énergie de corrélation E_c [14]. On a pour énergie d'échange et corrélation E_{xc} [15] :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad \text{I.36}$$

Le terme d'échange-corrélation est introduit dans l'approche Khon-Sham, plus précisément au niveau de l'énergie et le potentiel d'échange et de corrélation. Le calcul repose sur un certain nombre d'approximations dont nous allons décrire les plus importantes.

I.5.1.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$, est de négliger l'impact des variations locales de la densité électronique sur l'énergie d'échange et corrélation. Autrement dit, c'est de substituer la densité électronique d'un système réel par la densité d'un gaz d'électrons homogène (uniforme). On identifie localement cette énergie ϵ_{xc}^{unif} de même densité $\rho(r)$ et on obtient la fonctionnelle :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{unif}(\rho(r)) d^3r \quad I.37$$

$\epsilon_{xc}^{unif}(\rho(r))$: L'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme et de densité uniforme ($\rho(r)$) est une somme de deux contributions : partie d'échange et l'autre de corrélation.

La partie échange de ϵ_x^{unif} de la LDA est connue analytiquement « échange de Dirac » :

$$\epsilon_x^{unif}(\rho(r)) = c_x \rho(r)^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} = -C_x (\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad I.38$$

Tel que : $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$

Concernant la partie corrélation, elle reste toujours difficile à exprimer de manière exacte. Des paramétrisations des approximations des fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner (1931) [16], Vosko-Wilk-Nussair [17], et Perdew-Zunger [18], et basés sur des calculs de Monte Carlo quantique, et effectués en principe exact par Ceperley et Alder [19] avec une forme analytique simple :

$$\epsilon_{xc} = -0.4582/r_s - 0.1423/(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s) \quad , r_s \geq 1 \quad I.39$$

$$\epsilon_{xc} = -0.4582/r_s - 0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.0020 r_s \ln r_s, \quad r_s \leq 1 \quad \text{I.40}$$

Avec : $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ le paramètre apparaissant d'habitude dans la théorie des métaux.

L'énergie d'échange-corrélation analysée par l'approximation de la densité locale LDA donne de bons résultats, Ainsi, cette approche a réussi notamment au niveau des calculs de l'énergie de liaison, stabilité des phases, les propriétés structurales et élastiques, les vibrations de réseau, et aussi les constantes diélectriques. En revanche, les limites de LDA apparaissant dans le calcul des forces de liaison sont surestimées, et il est sous estimé dans les distances interatomiques et les gaps d'énergie, de plus, elle est échouée dans les systèmes caractérisés par les densités électroniques non uniforme ou bien variation de densité locale (les électrons f), le cas des matériaux magnétiques ou le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et d'autres matériaux de transitions et les composés caractérisés par des liaisons de Van der Walls et d'hydrogènes.

Les limites et les obstacles auxquelles cette approximation s'est arrêtée nécessitaient et conduisaient à trouver et à chercher des solutions et d'autres approximations. D'autres fonctionnelles ont été élaborées pour améliorer l'analyse de l'énergie d'échange et de corrélation. Ces fonctionnelles prennent en considération un gaz d'électrons avec une densité électronique non uniforme et non locale, c'est-à-dire sa forme réel.

I.5.1.2. L'approximation du gradient généralisée (GGA)

L'approximation du gradient généralisée GGA, à permis non seulement de rendre la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ dépendante de la densité électronique, mais aussi d'introduire dans son expression des termes de gradient ($\nabla\rho(r)$). Cette nouvelle amélioration, est admis à la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ de prendre l'état du gaz d'électrons non uniforme en considération dans les calculs.

Le formalisme de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ en GGA par particule est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradient s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{nonunif}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad \text{I.41}$$

Où $\epsilon_{xc}^{nonunif}$: l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz d'électrons et densité non uniforme.

Ces fonctionnelles GGA ont montré leur efficacité et donnent de meilleurs résultats d'estimation sur les énergies totales, les modules d'élasticités volumiques et la géométrie pour les liaisons, ainsi, que pour les gaps énergétiques et la description correcte de l'état fondamental magnétique du fer (Fe- α), qui n'est obtenu que par la GGA. Aussi, les principales améliorations par rapport à la LDA sont ; la correction du terme de corrélation, une meilleure estimation des paramètres de maille calculés, avec une surestimation d'énergie, et aussi les énergies de liaisons ainsi que les composés des liaisons hydrogènes.

La fonctionnelle GGA ne peut pas être considérée comme une approche non-locale (la description des forces de Van der Waals est toujours impossible), car elle dépend uniquement de la densité en un point, et non d'un volume d'espace.

Les fonctionnelles non-locaux développées au cours des dernières années, sont : (Perdew-Wang Generalised Gradient Approximation) (PW91) [20], et (Perdew-Burk-Ernerhof functional) (PBE) [21, 22].

Les limites de la fonctionnelle GGA, et que les résultats obtenus sont prédictibles et dépendent du système étudié. De plus, le potentiel d'échange et corrélation utilisé est assimilé a celui de LDA. Ces derniers points ont motivé d'autres investigations dans le domaine des fonctionnelles.

I.6. Méthodes de calcul des ondes planes et des potentiels basées sur la DFT

Il existe plusieurs méthodes basées sur la DFT qui permettent effectivement d'arriver jusqu'au résultat, de résoudre l'équation de Schrödinger (I.1) d'un système à N corps. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. En fonction des représentations qui sont utilisées dans les sections précédentes, pour décrire la densité du potentiel et des orbitales Kohn-Sham, il est important de choisir une base convenable de fonctions d'onde pour la résolution de ces équations K-S.

I.6.1. Théorème de Bloch et les ondes planes

En raison de la périodicité de la structure cristalline avec un vecteur de translation donné \vec{t} , le potentiel cristallin effectif $V(\vec{r})$, la densité d'état $\rho(\vec{r})$ et la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ que voit un électron sont périodiques :

$$\begin{aligned} V(\vec{r} + \vec{t}) &= V(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r} + \vec{t}) &= \rho(\vec{r}) \\ \psi(\vec{r} + \vec{t}) &= \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

Où \vec{t} : est le vecteur de translation du réseau défini par :

$$\vec{t} = n\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad \text{I.42}$$

Où $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$: sont les vecteurs unitaires du réseau direct et n, v, w sont des nombres entiers.

Suivant le théorème de Bloch [23], les fonctions d'ondes périodiques d'état, d'un électron à potentiel effectif périodique, peuvent être écrites sous la forme de produit d'onde plane et d'une fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ qui satisfait la périodicité du réseau $u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{I.43}$$

Où \vec{k} : est le vecteur d'onde du réseau réciproque.

$u_{\vec{k}}(\vec{r})$: représente l'amplitude de la fonction d'onde, qui peut être développée en série de Fourier et sur une base d'ondes planes :

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,G} e^{i(\vec{G})\vec{r}} \quad \text{I.44}$$

Avec \vec{G} : le vecteur du réseau réciproque. La fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$ s'écrit comme une somme d'ondes planes, avec i est l'indice de la bande:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,k+G} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad \text{I.45}$$

$C_{i,k+G}$: sont les coefficients de Fourier inconnus.

Le théorème de Bloch [23], a pu confiner le système infini à la région spécifique appelée « première zone de Brillouin », avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie :

$$E(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{k} + \vec{G})^2 \quad \text{I.46}$$

Où m_e : la masse d'électron.

La base d'ondes planes croît de manière discontinue pour chaque point k , avec l'énergie de coupure (E_{cut}) tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} (\vec{k} + \vec{G})^2 \leq E_{cut} \quad \text{I.47}$$

Cette base d'ondes planes reste néanmoins continue et doit être échantillonnée plus ou moins finement selon la précision du calcul recherché. En pratique, le choix du maillage en points k est un point critique dans le calcul. La taille du réseau réciproque est inversement proportionnelle au réseau direct. Ainsi, si on réduit le système à sa maille élémentaire, le nombre de points k devra compenser cette réduction pour obtenir une description suffisamment convergée des fonctions $u_{\vec{k}}(\vec{r})$. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [24], qui permet d'obtenir une grille uniforme de point k de dimension choisie.

Parmi les bases convenables des fonctions d'onde pour la résolution des équations Kohn-Sham :

I.6.2. Méthode des ondes planes augmentée PAW

La méthode PAW (Projected Augmented Wave) introduite par Bloch [23], elle permet de générer des pseudo-potentiels ultra-doux mais pour lesquels la grille utilisée pour reconstituer la fonction d'onde autour de chaque atome est radiale. La méthode PAW a été imaginée pour pallier au problème des conditions aux limites inhérent à la méthode cellulaire. Après, la méthode a été développée par Slater [25, 26], il a approximé que au voisinage des noyaux le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome. De plus entre les atomes, ils sont tous plus lisses (ultra-doux), avec des fonctions ondes planes dites ondes

planes augmentées. Par conséquent, l'espace cristallin peut être divisé en deux régions (**Figure I.2**), selon la forme prise par le potentiel et la base de fonctions d'ondes développées est choisie :

La première région : Le potentiel cristallin est supposé sphérique avec des fonctions d'ondes sont développées en ondes sphériques, dite solution radiales de l'équation de Schrödinger, à l'intérieur de sphères de rayon r_{MT} entourant les atomes dites sphère « Muffin-Tin » (région I), c.à.d. le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome, et ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique.

La deuxième région : Le potentiel est constant à l'extérieur de ces sphères, avec des fonctions ondes planes dites ondes planes augmentées (région II), elles sont continues en $r=r_{MT}$ et ne présentent de ce fait aucun problème de conditions aux limites. Cette région est appelée région interstitielle.

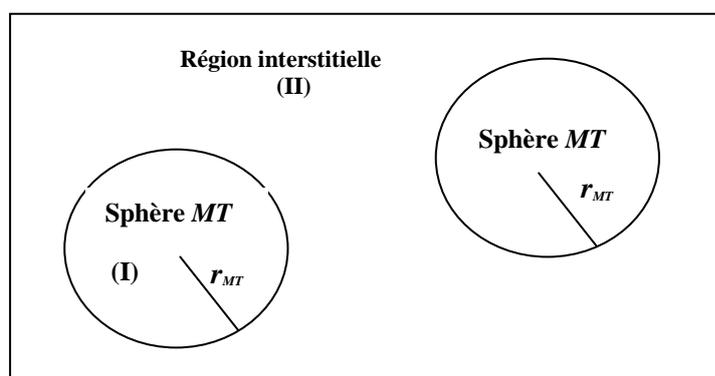


Figure I.2 : Répartition de l'espace cristallin selon la méthode PAW :
Sphère Muffin-Tin (I) de rayon r_{MT} , et région interstitielle (II).

I.6.3. Méthode du pseudo-potentiel

Le concept de pseudo-potentiel a été introduit dans les années 1930 par Fermi [27]. La méthode repose sur l'hypothèse que seuls les électrons de valence (les électrons les plus externes) contribuent aux propriétés physiques et chimiques d'un système électronique. Alors que, les électrons de cœur sont ainsi considérés comme étant "gelés" dans leurs configurations atomiques. Les électrons de valence se déplacent dans un potentiel externe effectif, produit

par les cœurs ioniques inertes (le noyau entouré d'électrons le plus interne) appelé pseudo-potentiel (V_p).

La méthode du pseudo-potentiel, est une extension de la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW), elle utilise les propriétés d'orthogonalité des états de valence et de conduction avec les états du cœur. Mais l'effet de d'orthogonalité est inclus dans le potentiel sous la forme d'un potentiel équivalent de pseudo-potentiel (V_p). Pour rester orthogonales aux orbitales de cœur, les fonctions d'onde des électrons de valence oscillent rapidement dans la région proche du noyau (**Figure.3**), et restent relativement difficiles à décrire (nombre de vecteurs $G^{\vec{}}$ très élevé).

En effet, on remplace la partie de la fonction d'onde proche des états de cœur par des pseudo-fonctions d'onde ($\psi^{ps}(r)$) plus douces (nombre de vecteurs $G^{\vec{}}$ très inférieur), et donnent lieu aux mêmes fonctions d'onde de valence au-delà d'un certain rayon de coupure (r_c). On dit également que, le potentiel très "dur" des états de cœur est remplacé par un pseudo-potentiel plus "doux". Il est lentement variable et se prête à une approche du problème en terme de perturbation car, l'effet d'orthogonalité aux états de cœur revient à extraire du potentiel cristallin la contribution rapidement variable de la région du cœur.

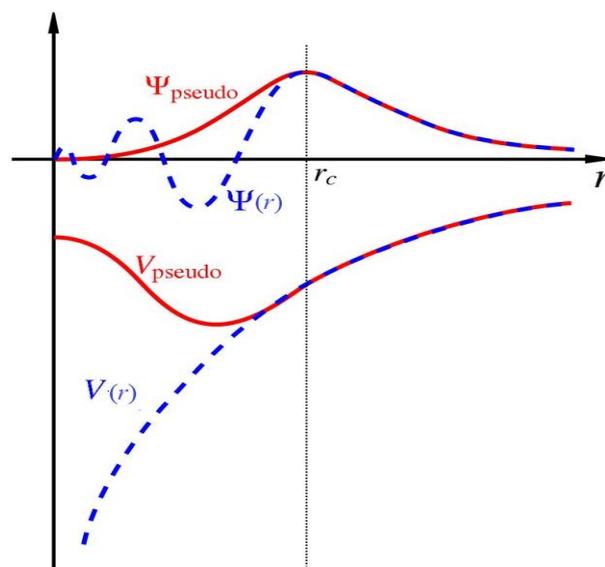


Figure I.3 : Schéma d'un pseudo-potentiel et d'une pseudo-fonction d'onde.

I.7. Le code VASP

Dans nos calcul ab initio nous avons utilisé le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [2-5], pour étudier les propriétés structurales, thermodynamiques, mécaniques, électroniques et la stabilité des composés binaires et ternaires à base de métaux nobles (Au, Ag). Ce code est réputé pour sa bonne parallélisations ce qui autorise le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. Il a affirmé une bonne précision et une efficacité pour la simulation numérique ab initio et pour ces raisons il est devenu un code largement utilisé.

Le VASP emploie des fonctions d'onde qui sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques, et présente l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant l'approximation *PAW* [2, 23]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin [28], chaque point contribuant au potentiel électronique.

Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans le code VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [24] est utilisée.

Le code VASP fait appel à des algorithmes de type gradient conjugué pour relaxer les structures, il nécessite plusieurs fichiers d'entrée avec un nom et un format imposés (**Figure I.4**), et ils doivent se trouver dans le dossier d'exécution du code. Plusieurs fichiers de sortie sont créés durant l'exécution du code et se trouvent également dans le dossier d'exécution. Certains fichiers ne sont présents que dans certaines conditions.



Figure I.4 : Schéma des fichiers d'entrée et les principaux fichiers de sortie du code VASP.

Références

1. Schrödinger, E., Phys. Rev. , 1926. **1049-1070**.
2. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational materials science, 1996. **6**(1): p. 15-50.
3. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, 1996. **54**(16): p. 11169.
4. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical Review B, 1993. **47**(1): p. 558.
5. Kresse, G. and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1999. **59**(3): p. 1758.
6. M.Born and J.R. Oppenheimer, Ann.Phys, 1927. **.87, 457** .
7. Hartree., D.R., *The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III*. Proc. Cambridge Philos., 1928. **Soc., 24, 89**.
8. Fock, V., Z. Phys, 1930. **62. 795**.
9. Thomas, L.H., Soc. Proc. Cambridge Philos., 1927. **23,542 – 548**.
10. Fermi, E., Z. Phys, 1928. **48, 73**.
11. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 1964. **864, 136**.
12. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
13. Broyden, C.G., Math. Comp, 1965. **19 , 577**
14. Giannozzi, P., *Lecture Notes per il Corso di StrutturadellaMateria, «Density Functional Theory For Electronic Structure Calculations» Università di Pisa, Italy. 2005*.
15. F.Varchon, *Thèse Doctorat, Université J. Fourier, France, soutenue le 08/12/2008*.
16. Wigner, E.P., Trans. R. Faraday Soc, 1938. **34**(678).
17. S. H. Vosko and L.W.M. Nussair, Can. J. Phys, 1980. **58**(1200).
18. Perdew, J.P. and A. Zunger, Phys. Rev. B, 1981. **23**(5048).
19. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett, 1980. **45**(566).
20. Perdew, J.P. and Y. Wang, phys. Rev. B, 1992. **45**(13244).

21. J. P. Perdew, et al., Phys. Rev. Lett, 1996. **77**: p. 3865.
22. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.
23. Bloch, F., z.Phys, 1928. **52**(555).
24. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
25. Slater, J.C., Phys. Rev., 1937. **51**(846).
26. Herring, C., Phys. Rev., 1940. **57**: p. 1169.
27. Fermi, E., *Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali*. Il Nuovo Cimento (1924-1942), 1934. **11**: p. 157-166.
28. Setyawan, W. and S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools*. Computational materials science, 2010. **49**(2): p. 299-312.

Chapitre II : Propriétés physico-chimiques des matériaux

II.1. Introduction

Le but de cette thèse est d'étudier les propriétés physico-chimiques des alliages ou des composés intermétalliques des systèmes binaires et ternaires à base des métaux nobles. Les propriétés physiques et chimiques des matériaux sont concernent les propriétés structurales, mécaniques ou élastiques, électroniques, et aussi se manifestent dans la partie thermodynamique de ces solides. Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu et des définitions avec les formules de quelques grandeurs physiques et chimiques utilisées et calculées dans nos calculs.

II.2. Propriétés physico-chimiques des matériaux

II.2.1. Propriétés mécaniques et élastiques

L'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces exercées sont annulées. La filière de physique des solides de la spécialité qui étudie la déformation des cristallins sous l'action d'une contrainte s'appelle « rhéologie » [1]. Ce domaine traite, dans l'état général, la variation de la déformation avec la variation de la contrainte ou la vitesse de leur application en introduisant du facteur du temps. La rhéologie est basée sur trois types des études :

1) L'étude expérimentale

Cette étude permet de trouver la relation expérimentale entre la contrainte et la déformation des matériaux.

2) L'étude de la structure cristallographique

C'est l'explication de la première étape expérimentale dans la partie cristallographique de la matière étudiée.

3) L'étude théorique

Il s'agit d'étude basée sur tous les changements mathématiquement possibles de la relation (contrainte-déformation) du point de vue formel, sans aborder la structure cristalline, et le nombre de comportements simples possibles est limité. Nous pouvons les limites à trois types de comportements ou déformations, élastiques, plastiques et déformation visqueuse. On s'intéresse ici aux états solides, alors on cite :

a) Comportement ou déformation élastique

Si le changement où la déformation (ε) qui se produit au ressort soumis à une force extérieure s'en va après l'élimination de la contrainte (σ). On dit qu'il y a une élasticité ou une déformation irréversible (**Figure II.1**). L'état général de la déformation pour des matériaux soumis à une faible contrainte peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\sigma = f(\varepsilon) \quad \text{II.1}$$

Cette relation n'est pas linéaire, mais elle peut être considérée comme telle. Elle est composée par la droite tangente à cette courbe, à condition que la contrainte soit faible. Cette relation est connue par la loi de Hooke [1], qui s'écrit sous la forme :

$$\sigma = E \varepsilon \quad \text{II.2}$$

Tel que ; σ : la contrainte exercée sur le corps et s'exprime par [MPa].

ε : la déformation sans unité.

E : le coefficient de l'élasticité ou coefficient de Young [MPa].

b) Comportement ou déformation plastique

Ce type de déformation se caractérise par la présence d'une certaine limite de la contrainte σ_0 , selon laquelle : Si la contrainte σ appliquée au corps est inférieure à σ_0 ($\sigma < \sigma_0$), alors ce corps subit uniquement une déformation élastique ($\varepsilon = \varepsilon_e$), mais si la contrainte est supérieure à σ_0 ($\sigma > \sigma_0$), le corps se déforme avec une déformation inélastique et permanente dite plastique ($\varepsilon = \varepsilon_p$) (**Figure II.1**).

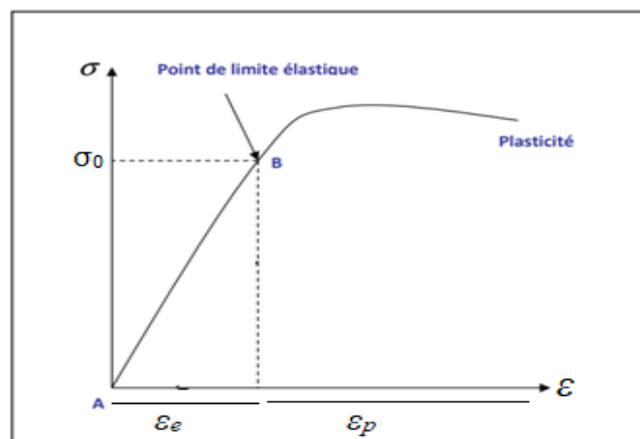


Figure II.1 : Représentation de la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$.

Dans cette partie on s'intéresse à l'étude des propriétés élastiques des matériaux solides, alors la contrainte appliquée est toujours considérée proportionnellement faible.

II.2.1.1. Le tenseur de contrainte

Lorsqu'un corps est soumis à un ensemble des forces extérieures, ces forces sont déplacées à l'intérieur à partir des liaisons entre leurs atomes. Pour trouver l'état de la contrainte autour d'un point quelconque A d'un corps cristallin, on peut choisir un volume unitaire représenté par un cube unitaire entouré de ce point.

L'ensemble des contraintes autour du point A dans un cristal se compose de trois contraintes de traction perpendiculaires à la surface du cube σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , et six contraintes tangentielles ou de déplacements (σ_{xy} , σ_{yx} , σ_{xz} , σ_{zx} , σ_{yz} , σ_{zy}) se trouvent dans cette surface **Figure II.2**, qui peut s'écrire sous la forme d'un tenseur :

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{II.3}$$

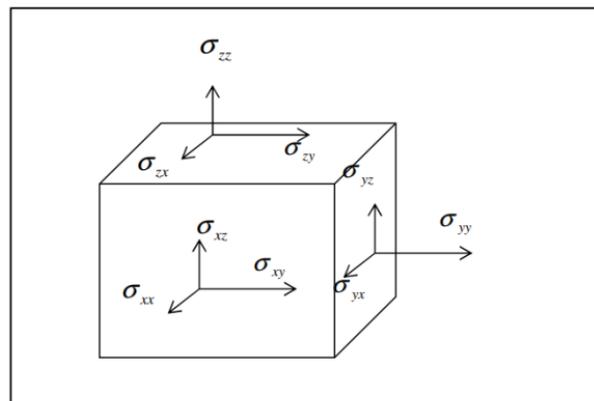


Figure II.2 : Ensemble des contraintes exercées à un cube cristallin.

On considère que :

- σ_{ij} est la composante de la contrainte sur la direction (ox), et elle est appliquée à la surface (oy).

- La contrainte de traction verticale sur la face en valeur positive et celle de compression en valeur négative (**Figure II.3**).



Figure II.3 : Contraintes de traction et de compression appliquées à un corps solide.

Alors que le cristal est dans l'état d'équilibre statique, l'ensemble des forces ou des contraintes appliquées est égal à zéro :

On trouve : $\sigma_{12} = \sigma_{21}$, $\sigma_{13} = \sigma_{31}$, $\sigma_{23} = \sigma_{32}$

Alors : $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$.

Soient : $x=1$, $y=2$, $z=3$.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad \text{II.4}$$

II.2.1.2. Le tenseur de déformation

Les corps solides se déforment lorsqu'une force est appliquée à leur surfaces [1], cela est suivi par un changement de forme et de volume. Les déformations d'un corps sont mesurées généralement par rapport à la position initiale, qui est l'état de repos et aucune force n'est appliquée à ce corps. Soient les trois vecteurs orthogonaux \vec{x} , \vec{y} , \vec{z} de longueur unité d'un solide à l'état initial (repos ou non déformé) [1]. Une petite déformation uniforme du solide fait changer l'orientation et la longueur des axes \vec{x}' , \vec{y}' , \vec{z}' (**Figure II.4**).

La position initiale d'un point est donnée par le vecteur de position \vec{r} :

$$\vec{r} = x\vec{x} + y\vec{y} + z\vec{z} \quad \text{II.5}$$

La position finale de ce point est donnée par le vecteur de position \vec{r}' :

$$\vec{r}' = x\vec{x}' + y\vec{y}' + z\vec{z}' \quad \text{II.6}$$

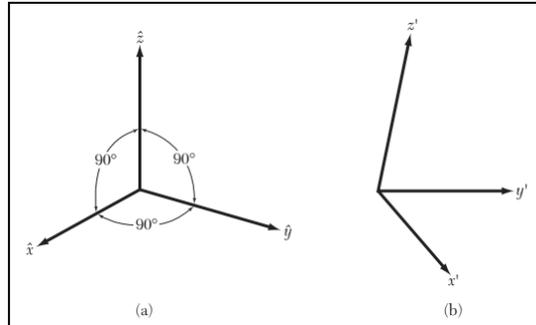


Figure II.4 : Axes orthogonaux avant (a) et après (b) déformation.

Les vecteurs $\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}'$ de l'état après déformation sont exprimés en fonction des vecteurs initiaux par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \vec{x}' = (1 + \varepsilon_{xx})\vec{x} + \varepsilon_{xy}\vec{y} + \varepsilon_{xz}\vec{z} \\ \vec{y}' = \varepsilon_{yx}\vec{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\vec{y} + \varepsilon_{yz}\vec{z} \\ \vec{z}' = \varepsilon_{zx}\vec{x} + \varepsilon_{zy}\vec{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\vec{z} \end{cases} \quad \text{II.7}$$

ε : représente la déformation.

Le déplacement de la déformation est défini par $\Delta\vec{r}$:

$$\Delta\vec{r} = \vec{r} - \vec{r}' = x(\vec{x} - \vec{x}') + y(\vec{y} - \vec{y}') + z(\vec{z} - \vec{z}') \quad \text{II.8}$$

Ce déplacement s'exprime en fonction des coordonnées de la déformation ε et on trouve :

$$\Delta\vec{r} = (x\varepsilon_{xx} + y\varepsilon_{yx} + z\varepsilon_{zx})\vec{x} + (x\varepsilon_{xy} + y\varepsilon_{yy} + z\varepsilon_{zy})\vec{y} + (x\varepsilon_{xz} + y\varepsilon_{yz} + z\varepsilon_{zz})\vec{z} \quad \text{II.9}$$

L'équation (II.8) est réécrite en forme plus générale :

$$\Delta\vec{r} = u(r)\vec{x} + v(r)\vec{y} + w(r)\vec{z} \quad \text{II.10}$$

Le développement de $\Delta\vec{r}$ en série Taylor, avec $\Delta\vec{r}(0) = 0$:

$$\begin{cases} x\varepsilon_{xx} \approx x \frac{\partial u}{\partial x} & \text{et} & y\varepsilon_{yx} \approx y \frac{\partial u}{\partial y} & \text{et} & z\varepsilon_{zx} \approx z \frac{\partial u}{\partial z} \\ y\varepsilon_{yy} \approx y \frac{\partial v}{\partial y} & \text{et} & x\varepsilon_{xy} \approx x \frac{\partial v}{\partial x} & \text{et} & z\varepsilon_{zy} \approx z \frac{\partial v}{\partial z} \\ z\varepsilon_{zz} \approx z \frac{\partial w}{\partial z} & \text{et} & x\varepsilon_{xz} \approx x \frac{\partial w}{\partial x} & \text{et} & y\varepsilon_{yz} \approx y \frac{\partial w}{\partial y} \end{cases} \quad \text{II.11}$$

Les composantes de la déformation seront définies d'une façon générale par la relation suivante:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{II.12}$$

Alors :

$$\varepsilon_{xx} = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right), \quad \varepsilon_{yy} = \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right), \quad \varepsilon_{zz} = \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right) \quad \text{II.13}$$

Aussi :

$$\begin{cases} \varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \\ \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \end{cases} \quad \text{II.14}$$

Le tenseur de déformation symétrique s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{II.15}$$

Les éléments diagonaux : ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} : définissent les déformations d'élongation.

Les éléments : ε_{xy} , ε_{xz} , ε_{yz} : définissent les déformations tangentielles ou bien déplacements.

En 1678, une loi de proportionnalité a été trouvée. Elle relie la contrainte et la déformation élastique des corps solides (équation II.2). La relation linéaire entre les neuf composantes du tenseur de la contrainte $[\sigma_{ij}]$ et les neuf composantes du tenseur de la déformation $[\varepsilon_{ij}]$ est connue par la loi générale de Hooke [1], qui s'écrit sous la forme :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad \text{II.16}$$

C_{ijkl} : est un tenseur de l'ordre 4, reliant deux tenseurs d'ordre deux σ_{ij} et ε_{kl} . Il contient 81 éléments (9 x 9). La symétrie des deux tenseurs $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ et $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk}$, a permis de diminuer le nombre des éléments de tenseur C_{ijkl} de 81 à 36 éléments (6 x 6).

Pour faciliter l'écriture de la loi de Hooke [1], on a admis que chacun des tenseurs de contrainte et de déformation est deux rayons à 6 composantes (deux matrices (6,1)) reliées par la matrice (6,6). Leurs éléments sont des constantes élastiques (coefficients de rigidité) et définis par deux indices C_{mn} (tenseur de 2 degré) :

$$\sigma_m = C_{mn} \varepsilon_n \quad \text{II.17}$$

11→1, 22→2, 33→3, 23→4, 13→5, 12→6.

Aussi : 1 ≡ xx ; 2 ≡ yy ; 3 ≡ zz ; 4 ≡ yz ; 5 ≡ zx ; 6 ≡ xy

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad \text{II.18}$$

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6 & \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 & \varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad \text{II.19}$$

II.2.1.3. Les constantes élastiques

Les constantes élastiques C_{ij} donnent la réponse d'un cristal aux forces exercées et fournissent des informations importantes sur la description des propriétés mécaniques des matériaux [2], telles que : la stabilité, l'élasticité, la rigidité et aussi les forces agissant dans

les matériaux. Pour une légère déformation nous nous attendons à une dépendance quadratique de l'énergie du cristal en fonction de la contrainte (loi de Hooke) [1].

Dans ce travail, on a étudié différents composés cristallisant dans les systèmes suivants : cubique, hexagonal, tétragonal (tI4) de groupe d'espace ($I_{4/mmm}$) et orthorhombique, basé sur la relation déformation-contrainte [3, 4], le nombre des constantes et les tenseurs de chaque système est :

Pour le système cubique, il existe 3 constantes élastiques indépendantes (M=3) nommées C_{11} , C_{12} , et C_{44} .

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad \text{II.20}$$

Pour le système hexagonal et tétragonal, il existe 6 constantes élastiques indépendantes (M=6) nommées C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} .

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad \text{II.21}$$

Enfin, nous arrivons aux systèmes cristallins avec la plus faible symétrie et un plus grand nombre de constants élastiques indépendants. La matrice de rigidité d'un cristal orthorhombique avec 9 constantes et aucune relation entre elles, (M=9) nommées C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} , a la forme suivante :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad \text{II.22}$$

II.2.1.4. L'énergie élastique d'un cristal déformé

Soit un cristal soumis à une déformation uniforme (ε_m), si on change la contrainte appliquée sur ce cristal avec une valeur ($d\sigma_m$), alors la déformation change avec la valeur ($d\varepsilon_m$) et le travail effectué des composantes des contraintes (σ_m) appliquées sur les surface d'un cube par unité de volume est donné par la relation suivante :

$$dW = \sum_{m=1}^6 \sigma_m d\varepsilon_m \quad \text{II.23}$$

Suivant le premier principe de la thermodynamique :

$$dE = dw + dQ \quad \text{II.24}$$

dE : La variation de l'énergie totale interne d'un cristal.

dQ : Quantité d'échange de chaleur ($dQ = TdS$).

- 1) Si la déformation du cristal est isotherme et réversible, le travail effectué est égal à l'énergie libre F par unité de volume, et elle est donnée en fonction de l'énergie interne E et d'entropie S :

$$F = E - TS \quad \text{II.25}$$

$$dF = dE - dQ = dW = \sigma_m d\varepsilon_m \quad \text{II.26}$$

Suivant la relation (II.17) on trouve :

$$dF = C_{mn} \varepsilon_n d\varepsilon_m \quad \text{II.27}$$

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_m} = C_{mn} \varepsilon_n \quad \text{II.28}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_m \partial \varepsilon_n} = C_{mn} \quad \text{II.29}$$

2) Si la déformation est adiabatique :

$$dQ = TdS = 0 \quad \text{II.30}$$

$$dE = dW = \sigma_m d\varepsilon_m \quad \text{II.31}$$

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_m} = C_{mn} \varepsilon_n \quad \text{II.32}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_m \partial \varepsilon_n} = C_{mn} \quad \text{II.33}$$

En se basant sur la méthode de Mehl [5], les constantes élastiques C_{mn} sont données par les dérivées de deuxième ordre de l'énergie totale d'un cristal soumis à une déformation, $E_{tot}(V, \varepsilon)$:

$$C_{mn} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_m \partial \varepsilon_n} \quad \text{II.34}$$

Où : $\varepsilon_m, \varepsilon_n$ sont les éléments du tenseur de contrainte, V_0 le volume de la maille sans contraintes. Afin de calculer les M constantes élastiques nous devons appliquer M contraintes indépendantes $\sigma, \varepsilon^{(l)}$ à la maille élémentaire.

II.2.1.5. Stabilité mécanique d'une structure cristalline

Les constantes élastiques peuvent être utilisées pour estimer la stabilité mécanique d'une structure cristalline à travers les critères de stabilité mécanique [4, 6]. Une condition pour la stabilité mécanique d'une structure et que son énergie doit être positive si on applique n'importe quelle déformation élastique homogène.

Pour que le matériau soit stable mécaniquement son énergie doit avoir une valeur stationnaire à l'équilibre [4] et pour cela la matrice C_{ij} doit être définie positive [6], donc ces valeurs propres sont aussi positives.

Dans la structure cubique, les conditions de stabilité mécanique sont connues par les relations suivantes [6] :

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0; \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0 \quad \text{II.35}$$

Alors, que dans la structure tétragonal (*I4*) de groupe d'espace (*I4/mmm*) a 6 indépendantes constantes élastiques, tandis que ceux avec un système hexagonal n'ont en que 5, en raison de la relation [7]:

$$C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2 \quad \text{II.36}$$

Par le calcul direct des valeurs propres de la matrice de rigidité de la structure hexagonale, on peut déduire les quatre conditions nécessaires est suffisantes suivantes pour la stabilité élastique dans le cas hexagonal et tétragonal [6, 7] :

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|; \quad 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0, C_{66} > 0 \end{cases} \quad \text{II.37}$$

Où la condition sur C_{66} est redondante avec la première pour le cas hexagonal.

Finalement, la dernière structure étudiée est l'orthorhombique, c'est avec le moins de symétrie que les trois premières structures, et avec plus de constantes élastiques (9 constantes). Dans la matrice de C_{ij} du système orthorhombique, il y-a trois valeurs propres diagonales ; C_{44} , C_{55} , C_{66} , qui doivent être toutes positives. On peut, cependant trouver une expression de forme fermée équivalente aux critères génériques, à travers l'exigence que les mineurs principaux soient positifs. Cela se traduit par les critères de naissance nécessaires et suffisants suivants pour une structures orthorhombique [4, 7] :

$$\begin{cases} C_{11} > 0; \quad C_{11}C_{22} > C_{12}^2 \\ C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \\ C_{33} > 0; \quad C_{44} > 0; \quad C_{55} > 0; \quad C_{66} > 0 \end{cases} \quad \text{II.38}$$

Ces conditions de stabilité obtenues (II.44), ne sont pas toutes linéaires. On note ici, que plusieurs auteurs ont présenté dans littérature les simples conditions de stabilité d'un cristal orthorhombique [8-10]. Wu et all [10] affirment que : « il est connu que pour les cristaux

orthorhombiques, la stabilité mécanique nécessite des constantes élastiques satisfaisant les conditions suivantes » :

$$\begin{cases} C_{ii} > 0; C_{ii} + C_{jj} - 2C_{ij} > 0 \\ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0 \end{cases} \quad \text{II. 39}$$

II.2.1.6. Les modules élastiques d'un cristal

Dés que les constantes élastiques C_{ij} , d'un cristal sont calculées, d'autres paramètres et grandeurs mécaniques, tel que, le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , peuvent être déterminées.

II.2.1.6.1. Le module de compressibilité B

Il mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe. La valeur $B(V)$ est liée à la courbure de la fonction $E(V)$ [11]:

$$B(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{II.40}$$

Où V est le volume de la maille unitaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du volume V , et $P(V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unité au volume V .

II.2.1.6.2. Le module de cisaillement G

Le module de cisaillement G est défini comme la mesure de la rigidité de cisaillement élastique du matériau et il est également reconnu comme «module de rigidité». Aussi, c'est la réponse du matériau à une déformation du corps en raison de la contrainte de cisaillement «la résistance du matériau à la déformation par cisaillement» [6]. Un module de cisaillement élevé signifie que le matériau a plus de rigidité, alors, une grande quantité de force est nécessaire pour la déformation.

Nous introduisons les formules de ces deux modules élastiques des composés intermétalliques, et qu'ils sont estimés dans le cadre des approximations Voigt-Reuss-Hill

[12-14] considérés, ils sont tirées des travaux de Haines et al. [15] pour la structure cubique, Watt et Peselnick [16] pour les structures hexagonale et tétragonale, Golesorkhtabar et al. [17] pour la structure orthorhombique. Les indices V et R désignent les bornes de Voigt, et de Reuss et H désigne la moyenne de Hill. On sait que la borne de Voigt est obtenue par les modules polycristallins moyens basés sur une hypothèse de déformation uniforme dans tout le polycristallin, et il est la limite supérieure des modules effectifs réels [12], tandis que le Reuss borne est obtenue en supposant une contrainte uniforme, et il est la limite inférieure des modules effectifs réels.

L'arithmétique moyenne des limites de Voigt [12] et de Reuss [13] est appelée approximations de Voigt-Reuss-Hill [12-14]. Avec B indique le module de compressibilité volumique et G le module de cisaillement.

La phase cubique (C_{11} , C_{12} , et C_{44}) :

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{II.41}$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad \text{II.42}$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad \text{II.43}$$

La phase hexagonale (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}) :

$$B_V = \frac{1}{9}[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad \text{II.44}$$

$$B_R = c^2/M \quad \text{II.45}$$

$$G_V = \frac{1}{30}(M + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad \text{II.46}$$

$$G_R = (5/2)[C^2 C_{44} C_{66}]/[3B_V C_{44} C_{66} + C^2(C_{44} + C_{66})] \quad \text{II.47}$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad \text{II.48}$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad \text{II.49}$$

La phase tétragonale ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ et C_{66}) :

$$B_V = 1/9[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad \text{II.50}$$

$$B_R = c^2/M \quad \text{II.51}$$

$$G_V = (1/30)(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad \text{II.52}$$

$$G_R = 15\{18B_V/C^2 + [6/(C_{11} - C_{12})] + (6/C_{44}) + (6/C_{33})\}^{-1} \quad \text{II.53}$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad \text{II.54}$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad \text{II.55}$$

La phase orthorhombique ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{23}, C_{22}, C_{33}, C_{44}, C_{55}$, et C_{66}) :

$$B_V = 1/9[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{13})] \quad \text{II.56}$$

$$B_R = \Delta \left[\begin{array}{c} C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) - 2C_{33}C_{12} + \\ C_{12}(2C_{23} - C_{12}) \\ + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23}) \end{array} \right]^{-1} \quad \text{II.57}$$

$$G_V = (1/15) \left[\begin{array}{c} C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \\ -(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \end{array} \right] \quad \text{II.58}$$

$$G_R = 15 \left\{ 4 \left[\begin{array}{c} C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + \\ C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23}) \end{array} \right] / \Delta + \right. \\ \left. 3(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66}) - 1 \right\} \quad \text{II.59}$$

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) \\ + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \quad \text{II.60}$$

Hill [14, 18] a montré que les modules élastiques de Voigt [12] et Reuss [13] sont les strictes bornes supérieure et inférieure, respectivement. Ainsi, les modules moyens de compressibilité B et de cisaillement G de Hill peuvent être déterminés à partir de ces limites supérieure et inférieure :

$$B_H = 1/2(B_V + B_R) \quad \text{II.61}$$

$$G_H = 1/2(G_V + G_R) \quad \text{II.62}$$

II.2.1.6.3. Le module de Young E

Le modul de Young E , qui se définit comme le rapport de la contrainte et de la déformation (si la valeur de E est grande, le matériau est rigide). Pour déterminer sa valeur, on utilise la relation de Dieter et Bacon [19] :

$$E = 9BG/(3B + G) \quad \text{II.63}$$

II.2.1.7. Le coefficient de Poisson ν

Les valeurs du coefficient de Poisson ν ont été calculées à partir d'une relation donnée par l'approximation de Hill [14]. Cette propriété élastique renseigne sur les liaisons chimiques et la nature physique qui existe dans la molécule :

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)] \quad \text{II.64}$$

Il convient de mentionner que la borne de Reuss peut également être représentée par les coefficients de souplesse élastique S_{ij} , mais dans ce travail, nous avons utilisé les constantes de rigidité élastique C_{ij} à la place pour représenter la borne de Reuss.

II.2.1.8. Le facteur d'anisotropie élastique A

Un autre paramètre physique intéressant par rapport aux propriétés élastiques des solides est l'anisotropie élastique A . Cette propriété reflète différentes natures de liaison dans différentes directions cristallographiques et a des implications importantes car elle est corrélée à la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux, et elle fournit aussi une information sur l'élasticité et la stabilité mécanique. Par conséquent, il est important d'estimer l'anisotropie élastique d'un solide à identifier les moyens d'améliorer sa durabilité mécanique

[20]. Pour $A = 1$, le composé a une propriété isotropique, et pour $A \neq 1$, le composé a une propriété anisotropique [21, 22]. Actuellement, diverses approches ont été proposées pour l'estimation numérique de l'anisotropie élastique :

Pour le système cubique, la formule obtenue des travaux de Chung et Lau [21, 22] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \text{II. 65}$$

Pour le système hexagonal nous avons calculé le facteur de cisaillement d'anisotropie A , il fournit une mesure du degré d'anisotropie dans la liaison entre les atomes dans différents plans. Le facteur A calculé pour les plans (1010) entre les directions $\langle 0111 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}01 \rangle$. Il est identique au facteur de cisaillement d'anisotropie pour les plans (0110) entre les directions $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ et $\langle 0001 \rangle$ [23] :

$$A = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{13} - 2C_{13}} \quad \text{II.66}$$

Pour le système tétragonal, le facteur d'anisotrope A est calculé pour les plans (010) et (100) et (001) [24]. Pour un cristal isotropique, les valeurs de A égale à 1, tandis que pour valeurs plus ou moins 1, on mesure le degré d'anisotropie possédé par le cristal [25] :

$$A = \frac{C_{44}(C_{11} + 2C_{13} + C_{33})}{(C_{11}C_{33} - C_{13}^2)} \quad \text{II.67}$$

Pour le système orthorhombique, le facteur d'anisotropie de cisaillement A_1 pour les plans de cisaillement (100) entre les directions $\langle 011 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$, A_2 pour les plans (010) entre les direction $\langle 101 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$, et A_3 pour les plans (001) entre les direction $\langle 110 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$ [26] :

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})} \quad \text{II. 68}$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})} \quad \text{II. 69}$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})} \quad \text{II.70}$$

II.2.1.9. Comportement ductile/fragile d'un matériau

La nature ductile (dur) ou fragile des composés solides, est une propriété mécanique importante, elle permet de donner leur comportement aux physiciens ou les fabricants. Cette propriété mécanique, peut être expliquée par certaines relations proposées par Pugh [27], et qui relie empiriquement les propriétés plastiques des matériaux et les constantes élastiques (B/G); où les modules G et B représentent la résistance à la déformation plastique et la résistance à la fracture [28], respectivement. La nature des composés est ductile (fragile) si elle est supérieure (inférieure) à 1,75, selon le rapport B/G , c'est-à-dire, le matériau a un comportement ductile, sinon il est fragile.

II.2.1.10. Propagation des ondes élastiques

La propagation des ondes élastiques dans un cristal, c'est l'opération de déformation de ces ondes.

\vec{u}_i : est le vecteur décalé et indique que l'onde se propage dans la direction i .

Nous avons :

$$\Delta\sigma_{11} = \frac{\Delta\sigma_{11}}{\Delta x} \Delta x = \frac{\partial\sigma_{11}}{\partial x} \Delta x \quad \text{II.71}$$

$$F_1 = \frac{\partial\sigma_{11}}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \quad \text{II.72}$$

$$F_1 = \frac{\partial\sigma_{11}}{\partial x} \Delta V \quad \text{II.73}$$

De même pour F_2 et F_3 :

$$F_2 = \frac{\partial\sigma_{12}}{\partial y} \Delta V \quad \text{II.74}$$

$$F_3 = \frac{\partial\sigma_{13}}{\partial z} \Delta V \quad \text{II.75}$$

Nous avons :

$$\sum \vec{F} = m\vec{\gamma} = \rho\Delta V \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad \text{II.76}$$

ρ : C'est la masse volumique du matériau.

$$F_1 + F_2 + F_3 = \frac{\partial\sigma_{11}}{\partial x} \Delta V + \frac{\partial\sigma_{12}}{\partial y} \Delta V + \frac{\partial\sigma_{13}}{\partial z} \Delta V \quad \text{II.77}$$

De (II.76) et (II.77) on trouve :

$$\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} \Delta V + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} \Delta V + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} \Delta V = \rho \Delta V \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad \text{II.78}$$

Alors, l'équation de propagation d'une onde élastique dans un cristal dans la direction 1 est de la forme :

$$\frac{\partial \sigma_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{13}}{\partial z} = \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \quad \text{II.79}$$

Pour un système cubique (C_{11} , C_{12} , et C_{44}) :

$$\frac{\partial}{\partial x} (C_{11} \varepsilon_{11} + C_{12} \varepsilon_{22} + C_{13} \varepsilon_{33}) + \frac{\partial}{\partial y} (C_{44} \varepsilon_{12}) + \frac{\partial}{\partial z} (C_{44} \varepsilon_{13}) = \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \quad \text{II.80}$$

$$C_{11} \frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial x} + C_{12} \left(\frac{\partial \varepsilon_{33}}{\partial x} + \frac{\partial \varepsilon_{22}}{\partial x} \right) + 2C_{44} \left(\frac{\partial \varepsilon_{12}}{\partial y} + \frac{\partial \varepsilon_{13}}{\partial z} \right) = \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \quad \text{II.81}$$

Pour une déformation idéale :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial y_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{II.82}$$

Tel que : $\partial x_i = \partial x$; et $\partial x_j = \partial y$.

$$C_{11} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} + C_{12} \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x \partial z} \right) + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x \partial z} \right) = \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \quad \text{II.83}$$

$$C_{11} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x \partial z} \right) = \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \quad \text{II.84}$$

u_1, u_2, u_3 : les composantes du vecteur décalé \vec{u}_l .

L'équation (II.84) accepte trois solutions : une de forme d'onde longitudinale et deux formes d'ondes transversales.

La solution de la de forme d'onde longitudinale est :

$$u_1 = u_{01} e^{i(kx - \omega t)} \quad \text{II.85}$$

u_1 : la composante du vecteur décalé dans la direction x .

$k = 2\pi/\lambda$: le vecteur d'onde.

$\omega = 2\pi\lambda$: la pulsation.

On remplace la solution (II.85) dans l'équation (II.84), on trouve :

$$\omega^2 \rho = C_{11} k^2 \quad \text{II.86}$$

La vitesse longitudinale de propagation de l'onde élastique dans la direction x est :

$$v_l = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad \text{II.87}$$

Les solutions de l'équation (II.84), sont des formes d'ondes transversales :

$$u_2 = u_{02} e^{i(kx - \omega t)} \quad \text{II.88}$$

$$u_3 = u_{03} e^{i(kx - \omega t)} \quad \text{II.89}$$

u_2 : la composante du vecteur décalé dans la direction y .

u_3 : la composante du vecteur décalé dans la direction z .

On remplace les deux solutions dans l'équation (II.84), on trouve :

$$C_{11} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial x \partial z} \right) = \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \quad \text{II.90}$$

$$C_{11} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_3}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_3}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_2}{\partial x \partial z} \right) = \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} \quad \text{II.91}$$

D'après les deux équations (II.90) et (II.91) on trouve :

$$\omega^2 \rho = C_{44} k^2 \quad \text{II.92}$$

La vitesse transversale de propagation de l'onde élastique dans la direction x est égale à :

$$v_t = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad \text{II.93}$$

Les formules des vitesses élastiques longitudinale et transversale des ondes acoustiques v_l et v_t , respectivement, d'un matériau polycristallin [29], sont données en fonction du module de cisaillement G et du module de compressibilité B :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad \text{II.94}$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{II.95}$$

La vitesse de propagation moyenne des ondes acoustiques dans un matériau polycristallin est approximativement donnée par Anderson [30] est égal à :

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^2} + \frac{1}{v_l^2} \right) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad \text{II.96}$$

II.2.1.11. La température de Debye θ_D

En tant que paramètre fondamental, la température de Debye est liée à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique, les constantes élastiques et la température de fusion. À de faibles températures, les excitations vibratoires proviennent uniquement des vibrations acoustiques. Par conséquent, à basse température, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesure de la chaleur spécifiques [26].

L'une des méthodes standard pour calculer et estimer la température de Debye (θ_D) est à partir des constantes élastiques et de vitesse moyenne du son v_m [29, 30] :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left(\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad \text{II.97}$$

Où: h est la constante de Planck, K_B est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre Avogadro, ρ est la densité volumique, M est la masse molaire du composé et n est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire.

II.2.2. Les propriétés thermodynamiques

La description complète du comportement d'équilibre d'un matériau, est réside dans sa stabilité structurelle et sa contribution vibratoire aux propriétés thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Helmholtz (F), l'énergie interne (E), l'entropie (S) et la chaleur spécifique ou la capacité calorifique (C_V) peuvent être comprises par l'étude de la courbe de

dispersion des phonons et de la densité des états des phonons calculés à pression nulle [31, 32].

Une fois que les fréquences des phonons sur la zone de Brillouin sont connues à partir de la distribution canonique en mécanique statistique pour les phonons sous l'approximation quasi-harmonique, peuvent être calculées en fonction de la température et à pression nulle [33, 34].

II.2.2.1. Vibrations des phonons

L'énergie d'une vibration de réseau est quantifiée, et le quantum d'énergie est appelé phonon, alors les ondes élastiques dans un cristal sont formées de phonons [1]. Aussi les vibrations thermiques des cristaux sont des phonons excités thermiquement.

Considérons les vibrations élastiques d'un cristal ayant plus d'un atome par maille élémentaire, le spectre de vibration présente de nouvelles caractéristiques, pour chaque mode de polarisation dans une direction de propagation donnée.

La relation de dispersion ω en fonction de k donne deux branches, acoustique et optique. Il y a les modes acoustiques longitudinales LA et transversales TA, et aussi les modes optiques longitudinales LO et transversales TO (**Figure II.5**).

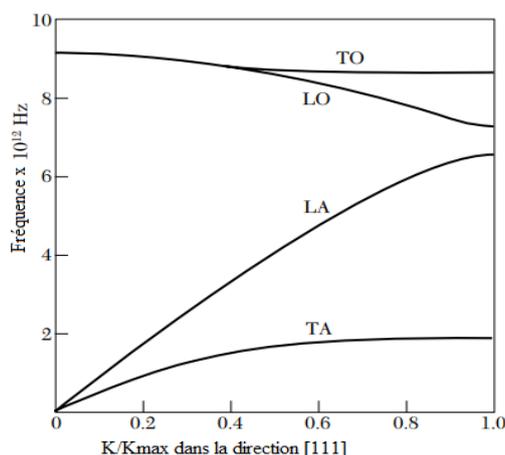


Figure II.5 : Relation de dispersion des phonons dans la direction [111] pour le Ge [35].

Pour une maille élémentaire à n atomes, il y aura $3n$ branches, 3 branches acoustiques et $(3n-3)$ branches optiques. Le nombre de branches découle du nombre de degrés de liberté

des atomes. La branche LA et les deux branches TA ont au total $3n$ modes, et les $(3n-3)$ degrés de liberté restants sont donnés par les branches optiques [1].

Dans un cristal cubique de paramètre de maille a , et des atomes de masse M_1 sur les plans et des atomes de masse M_2 sur les plans intercalés avec les autres, et que chaque plan n n'interagit qu'avec ses proches voisins, les équations de mouvement sont :

$$\begin{cases} M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \end{cases} \quad \text{II.98}$$

Les solutions ayant la forme d'onde de propagation sur deux plans successifs :

$$u_n = u e^{i(nka - \omega t)} ; \quad v_n = v e^{i(nka - \omega t)} \quad \text{II.99}$$

Par substitution dans (II.98) on trouve :

$$\begin{cases} -\omega^2 M_1 u = Cv(1 + e^{-ika}) - 2Cu \\ -\omega^2 M_2 v = Cu(1 + e^{ika}) - 2Cv \end{cases} \quad \text{II.100}$$

Le système (II.100) à des équations linéaires admet une solution non triviale si et seulement si le déterminant s'annule :

Soit :

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C(M_1 + M_2)\omega^2 + 2C^2(1 - \cos Ka) = 0 \quad \text{II.101}$$

Pour k petit : $\cos ka \approx 1 - 1/2 k^2 a^2 + \dots$;;

Et les deux racines sont :

$$\omega^2 \approx 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad \text{Branche optique} \quad \text{II.102}$$

$$\omega^2 \approx \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 \quad \text{Branche acoustique} \quad \text{II.103}$$

Pour : $k = \pm \pi/a$ les racines de (II.101) sont :

$$\omega^2 = 2C/M_1 \quad \text{II.104}$$

$$\omega^2 = 2C/M_2 \quad \text{II.105}$$

Les variations de ω en fonction de k sont présentées sur la **Figure II.6**, pour $M_1 > M_2$.

Pour certaines fréquences entre $(2C/M_1)^{1/2}$ et $(2C/M_2)^{1/2}$, les solutions n'existent pas (bande interdite) et le vecteur d'onde k sera complexe et l'onde sera amortie dans l'espace (**Figure II.6**). C'est une caractéristique dans les cristaux à différents atomes.

ω : pouvant avoir le signe (+) ou (-), mais l'énergie d'un phonon doit être positive ; si le cristal est instable, ω^2 sera alors négatif et ω sera imaginaire. Un mode correspondant est instable, le cristal se déformera spontanément pour acquérir une structure plus stable [1].

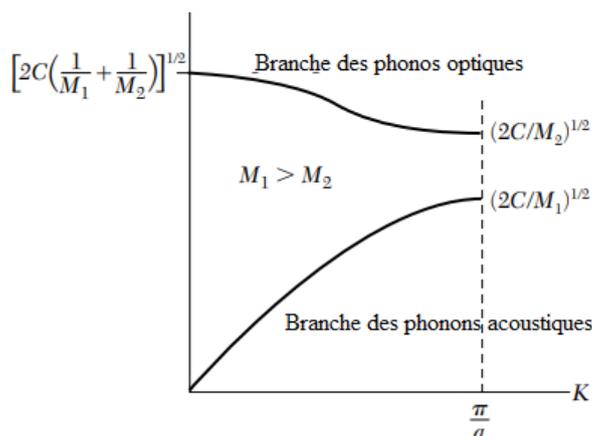


Figure II.6 : Branches acoustique et optique de la relation de dispersion pour une structure linéaire diatomique.

II.2.2.2. Entropie d'un système

L'effet de la température est lié à l'entropie du système à travers le terme $(-TS)$. Ainsi, l'entropie contrôle la variation de l'énergie libre de Gibbs lors de la variation de la température à pression constante suivant la relation :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{II.106}$$

De cette relation (II.106) et à une pression constante, chaque système présente une plus grande entropie, son énergie libre de Gibbs se minimise de plus, quand on augmente la température.

L'entropie au niveau microscopique et statistique est une mesure du nombre de configurations d'un système dans lequel elles peuvent être obtenues suivant la relation de Boltzmann :

$$S = K_B \ln \omega \quad \text{II.107}$$

Où : K_B , ω : sont la constante de Boltzmann et le nombre de configurations, respectivement.

A 0 K les atomes sont immobiles, ce qui correspond à une certaine configuration. Quand la température est augmentée, les atomes commencent à vibrer, de nouvelles configurations deviennent présentes, ce qui correspond à une augmentation de l'entropie (S).

Après l'évaluation du nombre des configurations possibles obtenues dans un système (n atomes), l'entropie est donnée par la relation suivante [36] :

$$S = 3nN_A K_B \int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{(\hbar\omega/2K_B T) \coth(\hbar\omega/2K_B T) - 1}{\ln(2\sinh(\hbar\omega/2K_B T))} \right] g(\omega) d\omega \quad \text{II.108}$$

Où : K_B , \hbar les constantes de Boltzmann, Planck, n nombre d'atomes par maille élémentaire, N_A nombre d'Avogadro, ω_{max} est la fréquence maximale des phonons.

II.2.2.3. Capacité calorifique des phonons

La capacité calorifique à volume constant est définie par la formule suivante [1] :

$$C_V = T \sum \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad \text{II.109}$$

Où : S est l'entropie, E est l'énergie interne.

A haute température, la valeur de la capacité calorifique de tous les cristaux monoatomiques est presque égale à $3N_A K_B$ ($25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ou bien à $3R$, où R est la constante des gaz parfait, cette valeur est donnée par Dulong et Petit [37] [1].

A basse température, la capacité calorifique est la somme d'un terme linéaire en T dû aux électrons, et un terme en T^3 dû aux vibrations de réseau [38].

Les modes de vibration d'un cristal sont indépendants, par conséquent, l'énergie d'un mode ne dépend que de sa fréquence ω et de sa population en phonons n , et elle est indépendante des autres modes [1]. En équilibre thermique à la température T , la distribution de Planck de population d'un phonon est :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1} \quad \text{II.110}$$

Où :

$$\langle n \rangle + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2K_B T}\right) \quad \text{II.111}$$

Pour : $\tau = K_B T$, nous pouvons réécrire (II.111) sous la forme :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right) - 1} \quad \text{II.112}$$

L'énergie totale des phonons à une température T et à l'équilibre thermique dans un cristal peut être écrite comme la somme des énergies sur tous les modes de phonons, ici indexées par le vecteur d'onde k :

$$E = \sum_k E_k = \sum_k \langle n \rangle \hbar\omega \quad \text{II.113}$$

Aussi :

$$E = \sum_k \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right) - 1} \quad \text{II.114}$$

Il est généralement commode de remplacer la sommation sur k par une intégrale. Supposons que le cristal possède $g(\omega)d\omega$ modes dans l'intervalle de fréquences $[\omega, \omega+d\omega]$. Alors, l'énergie vaut :

$$E = \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\tau}\right) - 1} g(\omega) d\omega \quad \text{II.115}$$

La capacité calorifique du réseau est trouvée par différenciation par rapport à la température.

Soit : $x = \hbar\omega/\tau = \hbar\omega/K_B T$:

Alors $\partial E/\partial T$ donne :

$$C_v = K_B \int \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} g(\omega) d\omega \quad \text{II.116}$$

Le problème principal est de trouver $g(\omega)$. Cette fonction est appelée densité de modes ou densité d'états.

La densité d'état $g(\omega)$, pour chaque polarisation est :

$$g(\omega) d\omega = \frac{VK^2}{2\pi^2} dk \quad \text{II.117}$$

V : volume de l'échantillon.

II.2.2.4. Modèle de Debye

Le modèle de Debye [39] est une approche approximative du spectre des phonons. Il considère le solide comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans cette approximation, la vitesse du son est prise constante pour chaque type de polarisation, les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. La relation de dispersion s'écrit :

$$\omega = vk \quad \text{II.118}$$

Où : v est la vitesse du son.

Le nombre total de modes de vibrations doit être égal à $3nV$ ce qui impose un vecteur d'onde limite k_D qui est le rayon d'une sphère qui contient exactement nV vecteur d'ondes. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est alors remplacé par un échantillonnage de cette sphère. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique :

$$g(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad \text{II.119}$$

S'il y a n cellules primitives dans le cristal, le nombre total de modes de phonons acoustiques est n . Une fréquence de coupure ou fréquence de Debye ω_D est déterminée par:

$$\omega_D^3 = \frac{6\pi^2 n v^3}{V} \quad \text{II.120}$$

A cette fréquence correspond un vecteur d'onde de coupure dans l'espace k_D :

$$k_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} \quad \text{II.121}$$

Dans le modèle de Debye, on n'autorise pas les modes de vecteur d'onde supérieur à k_D . Le nombre de modes avec $k \leq k_D$, d'épuisé le nombre de degrés de liberté d'un réseau monoatomique.

L'énergie thermique est donnée par la relation suivante :

$$E = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1} \right) d\omega \quad \text{II.122}$$

Pour chaque type de polarisation, nous supposons que la vitesse des phonons est indépendante de la polarisation, de sorte que nous multiplions par le facteur 3 pour obtenir :

$$E = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1} d\omega = \frac{3VK_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \text{II.123}$$

Où : $x = \frac{\hbar\omega}{\tau} = \frac{\hbar\omega}{K_B T}$ et :

$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{K_B T} = \frac{\theta_D}{T} \quad \text{II.124}$$

Cela définit la température de Debye (θ_D) en termes de ω_D :

$$\theta_D = \frac{\hbar v}{K_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{1/3} \quad \text{II.125}$$

Alors l'énergie totale des phonons est :

$$E = 9nN_A K_B T \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \text{II.126}$$

n : est le nombre des atomes dans le cristal.

Aussi l'énergie totale des phonons [36] est:

$$E = 3nN_A K_B \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_{max}} \omega \coth(\hbar\omega/2K_B T) g(\omega) d\omega \quad \text{II.127}$$

La capacité calorifique par rapport à la température est :

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v^3 K_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}{\left(e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} - 1\right)^2} d\omega \quad \text{II.128}$$

$$C_V = 9nN_A K_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad \text{II.129}$$

La capacité thermique est tracée sur la **Figure II.7**. À $T \geq \theta_D$, la valeur de C_V se rapproche de la valeur classique de Dulong-Petit ($3nN_A K_B$) [37]. Elle est donnée par Dove [36] suivant la formule :

$$C_V = 3nN_A K_B \int_0^{\omega_{max}} (\hbar\omega/2K_B T)^2 \operatorname{csch}^2(\hbar\omega/2K_B T) g(\omega) d\omega \quad \text{II.130}$$

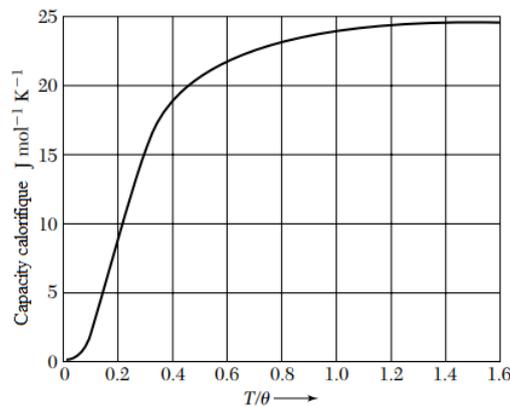


Figure II.7 : Capacité calorifique d'un solide.

II.2.2.5. Energie libre de Halmolthz

L'énergie libre de tous les modes de vibration d'un réseau à n atomes dans la maille primitive, est simplement la somme des énergies libres de vibration de chaque oscillateur (f_i), la contribution de n oscillateur à l'énergie libre est :

$$F_{vib} = \sum_{i=1}^{3nN_A K_B} (-k \ln f_i) = \sum_1^{3nN_A K_B} \left(\frac{1}{2} \hbar\omega + k \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}} \right) \right) \quad \text{II.131}$$

En négligeant l'interaction phonon-phonon, le nombre total de modes de vibration est $3nN_AK_B$, alors l'énergie libre prend la forme suivante :

$$F_{vib} = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \hbar \omega + k \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{K_B T}} \right) g(\omega) d\omega \quad \text{II.132}$$

L'énergie libre de Halmoltz des modes de vibration d'un réseau à n atomes dans la maille primitive prend la forme suivante [36] :

$$F = 3nN_AK_B T = \int_0^{\omega_{max}} \ln (2 \sinh (\hbar \omega / 2 K_B T)) g(\omega) d\omega \quad \text{II.133}$$

La densité d'état des phonons reste toujours le problème principal à évaluer pour obtenir l'énergie libre des vibrations. Pour cela, en utilisant les calculs ab-initio pour calculer le spectre des phonons, basé sur la méthode de la maille-multiple [40] dans laquelle l'interaction entre les atomes est modélisée par des ressorts entre l'atome i et tous les autres atomes j .

Des écarts sont mit à certains atomes de leurs positions d'équilibre ce qui produit des forces entres ces atomes. Après le calcul de ces forces par ab-initio, les constantes de raideurs des ressorts seront calculées.

II.2.2.6. Enthalpie de formation

L'énergie libre de Gibbs d'un système est donnée en fonction de son enthalpie H et son entropie S par la relation fondamentale :

$$G = H - TS \quad \text{II.134}$$

A l'équilibre, et sous une pression voisine de la pression atmosphérique, les variations de volume sont faibles (déformation du cristal est isotherme et réversible), l'énergie est égal à l'énergie libre F , et elle est donnée en fonction de l'énergie interne E et d'entropie S (équation II.24).

A zéro absolu, la stabilité est déterminée par le calcul de l'énergie libre de Gibbs pour toutes les structures étudiées, ainsi la phase la plus stable sera celle qui aura le minimum d'énergie :

$$G = E_{tot} + PV - TS \quad \text{II. 135}$$

Où : E , S , P et V sont l'énergie interne, l'entropie, la pression et le volume du système, respectivement.

Comme notre calcul ab-initio est effectué dans le cadre d'une modélisation à température nulle et pression nulle, l'énergie libre de Gibbs s'écrit dans ce cas là égale à l'enthalpie :

$$H = E_{tot} \quad \text{II.136}$$

L'enthalpie de formation pour un composé binaire est donnée par la relation suivante :

$$\Delta H_f(A_xM_y) = E_{tot}(A_xM_y) - [x/(x+y) E_{tot}(A) + y/(x+y) E_{tot}(M)] \quad \text{II.137}$$

Où; $\Delta H_f(A_xM_y)$ est l'enthalpie de formation du composé (A_xM_y) , $E_{tot}(A_xM_y)$, $E_{tot}(A)$, $E_{tot}(M)$ sont les énergies totales du composé et des éléments constitutifs purs.

L'enthalpie de formation pour un composé ternaire est donnée par la relation suivante :

$$\Delta H_f(A_xB_yC_z) = E_{tot}(A_xB_yC_z) - [x/(x+y+z) E_{tot}(A_x) + y/(x+y+z) E_{tot}(B_y) + E_{tot}(C_z)] \quad \text{II.138}$$

Où; $\Delta H_f(A_xB_yC_z)$ est l'enthalpie de formation du composé ternaire $(A_xB_yC_z)$, $E_{tot}(A_xB_yC_z)$, $E_{tot}(A)$, $E_{tot}(B)$, $E_{tot}(C)$ sont les énergies totales du composé et des éléments constitutifs purs.

II.2.3. Les propriétés électroniques

Parmi les composés binaires et ternaires intermétalliques étudiés dans cette thèse, d'une part, des composés n'ont jamais été étudiés et leur nature électronique est inconnue, et d'autre part des composés sont pour la première fois proposés et on doit vérifier leurs états électroniques. De plus nos composés contiennent des éléments situés dans le bloc d (métaux de transition) et d'autres des semi-métalliques, c'est pour cette raison que nous avons étudié quelques propriétés électroniques.

Les propriétés électroniques d'un solide comprennent les structures de bandes, et les densités d'états. Elles dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction ainsi que la valeur du gap interdit.

II.2.3.1. Structure de bandes d'énergie

Une bande d'énergie est une branche de la surface représentant l'énergie de l'électron en fonction de vecteur d'onde [1]. Dans un solide, l'énergie d'un électron à des valeurs comprises dans un certain intervalle, ce sont les bandes d'énergies permises (bande de valence et bande de conduction), et d'autres non permises, sont appelées les bandes interdites ou les gaps d'énergie. Chaque bande interdite sépare deux bandes permises. Cette représentation en bandes d'énergie est une représentation simplifiée et partielle de la densité des états électroniques. Ces bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi qui dépend de la température comme suit :

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_F}{KT}\right)}} \quad \text{II.139}$$

$$\begin{cases} E = E_F & \text{on trouve } f(E) = \frac{1}{2} & \forall, T \\ E < E_F & \text{on trouve } f(E) = 1 & T = 0 \\ E > E_F & \text{on trouve } f(E) = 0 & T = 0 \end{cases} \quad \text{II.140}$$

Ainsi au zéro absolu tous les états d'énergie au-dessous du niveau de Fermi (E_F) sont occupés, par contre tous les états d'énergie au-dessus de (E_F) sont vides. Le niveau de Fermi sépare les états occupés et les états vides, sa valeur caractérise le matériau considéré.

Les bandes d'énergie permises et interdite, jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des solides. La bande de conduction est peut être vide ou partiellement remplie.

Si, celle-ci est partiellement remplie donc les électrons sont possibles et capable de participer aux phénomènes de conduction, c'est l'état d'un conducteur, où le niveau de Fermi (E_F) se trouve dans la bande de conduction et les électrons peuvent alors se déplacer dans le système cristallin et d'un atome à autre (les électrons libres).

Si cette bande est vide et le gap est grand (≈ 10 eV), alors aucun électron n'est capable de participer à la conduction, c'est le cas d'un isolant.

Le dernier état c'est le semi-conducteur, où la bande est vide et le gap est plus faible (≈ 1 à 2 eV), et à une température permet aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction, cette conductivité augmente avec la température.

Dans le cas des isolants et les semi-conducteurs le niveau de Fermi (E_F) se trouve dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction.

Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du cristal, qui se manifeste sous forme de liaisons chimiques (les électrons sont localisés) et ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction, alors, les propriétés électroniques du solide dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que la largeur de la bande du gap énergétique [1].

La structure des bandes d'énergie montrent la dépendance des énergies électroniques au vecteur \vec{k} . Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier l'étude, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin (BZ) sont traitées [41] (**Figure II.8**).

II.2.3.2. Densité des états électroniques

Les densités d'états électroniques (DOS) 'Density Of States' sont des grandeurs nécessaires pour les distributions d'énergies d'électrons dans les bandes de valence et de conduction [42]. En plus, ce sont des courbes présentant le nombre d'états électroniques en fonction de l'énergie, c'est-à-dire, quantifient le nombre des états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Ces courbes sont très riches en informations, elles permettent de visualiser facilement les bandes, les contributions des électrons de chaque atome à la conduction, et d'autres propriétés telles que : l'analyse des fonctions diélectriques, propriétés de transport et la photoémission.

On définit la densité d'états $D(E)$ par le fait que $D(E)dE$ est le nombre d'états électroniques d'énergie comprise entre $[E, E + dE]$ par unité de volume du solide, ou par maille élémentaire du cristal étudié c'est-à-d, l'intégrale de la fonction du spectre sur la première zone de Brillouin. La densité d'états (DOS) pour une bande d'indice n , est nommée par $D_n(E)$:

$$D_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \quad \text{II.141}$$

Où, $E_n(k)$: décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminée sur toute la première zone de Brillouin.

Une représentation alternative de la densité des états est basée sur le fait que $D_n(E)dE$ est proportionnel au nombre de vecteurs d'onde permis dans la bande (n) dans l'intervalle d'énergie $[E, E+dE]$. La densité des états d'énergie totale $D(E)$ est obtenue par la sommation de toutes les bandes. L'intégrale de $D(E)$ à partir du plus petit niveau jusqu'au niveau de Fermi (E_F) nous donne tout le nombre d'électrons dans la maille primitive.

Un autre traitement pour d'autres courbes dites PDOS (Partial Density Of States) peuvent résoudre ce problème et donnent une prédiction qualitative sur la nature de l'hybridation des niveaux d'électrons dans le système, Les calculs de PDOS basés sur l'analyse de population de Mulliken [42], permettant de calculer la contribution de chaque orbitale atomique à une bande d'énergie donnée et donnent une bonne représentation de l'hybridation de tous les états électroniques s, p, d et f.

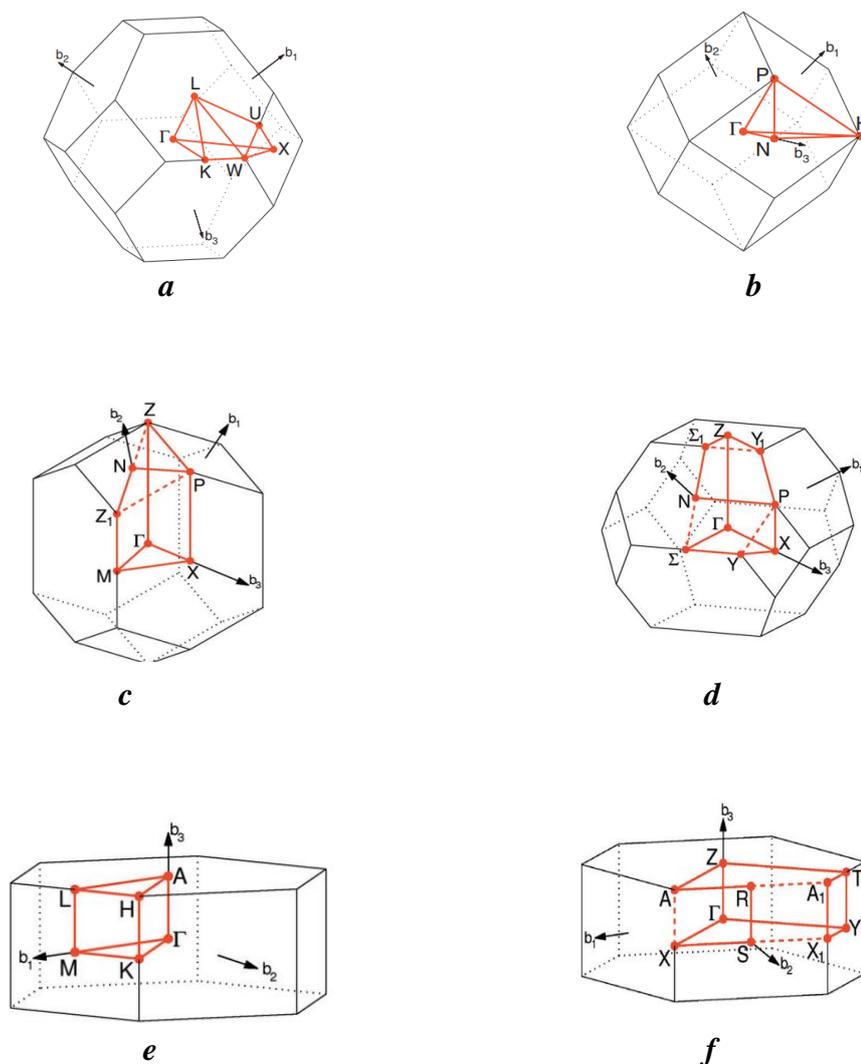


Figure II.8 : Première zone de Brillouin de toutes les structures étudiées dans ce travail :

(a) cF ; (b) cP ; (c) tI ($c < a$) ; (d) tI ($c > a$) ; (e) oC ; (f) hP .

Références

1. Kittel, C., in *Introduction to solid state physics* Edition 8: Copyright Clearance Center 2005.
2. Grimvall, G., et al., *Lattice instabilities in metallic elements*. Reviews of Modern Physics, 2012. **84**(2): p. 945.
3. Le Page, Y. and P. Saxe, *Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress*. Physical Review B, 2002. **65**(10): p. 104104.
4. M.Born and J.R. Oppenheimer, Ann.Phys, 1927. **.87, 457** .
5. Mehl, M., et al., *Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations*. Physical Review B, 1990. **41**(15): p. 10311.
6. Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*1985: Oxford university press.
7. Mouhat, F. and F.-X. Coudert, *Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems*. Physical Review B, 2014. **90**(22): p. 224104.
8. Wu, Z.-j., et al., *Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N₂ and Ir N₃ from first principles*. Physical Review B, 2007. **76**(5): p. 054115.
9. Patil, S., et al., *Mechanical stability of possible structures of PtN investigated using first-principles calculations*. Physical Review B, 2006. **73**(10): p. 104118.
10. Wu, Z., et al., *Structures and elastic properties of Os N₂ investigated via first-principles density functional calculations*. Physical Review B, 2007. **75**(5): p. 054115.
11. Anderson, O.L., « *Equations Of State of Solids for Geophysics and Ceramics Silences* ». New York Oxford Oxford University Press, 1995.
12. Voigt, W., *Over the relationship between the two elasticity constants of isotropic bodies*. Ann. Phys, 1889. **38**: p. 573-587.
13. A. Reuss, Z.A., *Computation of the yield point of mixed crystals due to hiring for single crystals*. Math. Phys, 1929. **9**: p. 49-58.
14. Hill, R., *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. **65**(5): p. 349.
15. Haines, J., J. Leger, and G. Bocquillon, *Synthesis and design of superhard materials*. Annual Review of Materials Research, 2001. **31**(1): p. 1-23.

16. Watt, J.P. and L. Peselnick, *Clarification of the Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with hexagonal, trigonal, and tetragonal symmetries*. Journal of Applied Physics, 1980. **51**(3): p. 1525-1531.
17. Golezorkhtabar, R., et al., *ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles*. Computer Physics Communications, 2013. **184**(8): p. 1861-1873.
18. Hill, R., *Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1963. **11**(5): p. 357-372.
19. Dieter, G.E. and D.J. Bacon, *Mechanical metallurgy*, ed. S.M. Edition. Vol. 3. 1988: McGraw-hill New York.
20. Guechi, N., et al., *Structural, elastic, electronic and optical properties of the newly synthesized monoclinic Zintl phase BaIn₂P₂*. Solid state sciences, 2014. **29**: p. 12-23.
21. Chung, D. and W. Buessem, *The elastic anisotropy of crystals*. Journal of Applied Physics, 1967. **38**(5): p. 2010-2012.
22. Lau, K. and A. McCurdy, *Elastic anisotropy factors for orthorhombic, tetragonal, and hexagonal crystals*. Physical Review B, 1998. **58**(14): p. 8980.
23. Z. Sun, S.L., R. Ahuja, J. M Schneide, Solid State Commun, 2004. **129**: p. 589-592.
24. Ozyar, U., E. Deligoz, and K. Colakoglu, *Systematic study on the anisotropic elastic properties of tetragonal XY₂Sb (X= Ti, Zr, Hf; Y= Si, Ge) compounds*. Solid State Sciences, 2015. **40**: p. 92-100.
25. Miao, N., et al., *Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta₃B₄-type structure: A class of hard and refractory materials*. Computational materials science, 2011. **50**(4): p. 1559-1566.
26. Ravindran, P., et al., *Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂*. Journal of Applied Physics, 1998. **84**(9): p. 4891-4904.
27. Pugh, S., *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954. **45**(367): p. 823-843.
28. Vaitheeswaran, G., et al., *High-pressure structural, elastic, and electronic properties of the scintillator host material K₂MgF₃*. Physical Review B, 2007. **76**(1): p. 014107.
29. Schreiber, E., O.L. Anderson, and N. Soga, *Elastic constants and their measurement*. Vol. 6. 1973: McGraw-Hill New York.

30. Anderson, O.L., *A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963. **24**(7): p. 909-917.
31. Das, K., et al., *Dynamical stability, vibrational, and optical properties of anti-perovskite A_3BX (Ti_3TiN , Ni_3SnN , and Co_3AlC) phases: A first principles study*. AIP Advances, 2020. **10**(9): p. 095226.
32. Ali, M., et al., *An ab initio investigation of vibrational, thermodynamic, and optical properties of Sc_2AlC MAX compound*. Chinese Physics B, 2016. **25**(10): p. 103102.
33. Baroni, S., et al., *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*. Reviews of modern Physics, 2001. **73**(2): p. 515.
34. Lee, C. and X. Gonze, *Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO_2 α -quartz and stishovite*. Physical Review B, 1995. **51**(13): p. 8610.
35. Nilsson, G. and G. Nelin, *Phonon dispersion relations in Ge at 80 K*. Physical Review B, 1971. **3**(2): p. 364.
36. Dove, M., *Introduction to the theory of lattice dynamics*. École thématique de la Société Française de la Neutronique, 2011. **12**: p. 123-159.
37. Petit, A. and P. Dulong, *Research on some important points of the theory of heat*. Ann Chem Phys, 1981. **10**: p. 395.
38. ASHCROFT, N. and N. MERMIN, *Solid State Physics Harcourt College Publishers*. New York, 1976.
39. Debye, P., *Zur theorie der spezifischen wärmen*. Annalen der Physik, 1912. **344**(14): p. 789-839.
40. Wei, S. and M. Chou, *Ab initio calculation of force constants and full phonon dispersions*. Physical Review Letters, 1992. **69**(19): p. 2799.
41. Setyawan, W. and S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools*. Computational materials science, 2010. **49**(2): p. 299-312.
42. Mulliken, R.S., *Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I*. The Journal of Chemical Physics, 1955. **23**(10): p. 1833-1840.

Chapitre III : Résultats et discussion

*Propriétés physico-chimiques
d'alliages binaires à base de métaux
nobles : Au_xM_y ($M = Na, K, Rb$ et Cs)*

III.A.1. Introduction

L'or a une chimie riche et peut former divers composés qui ont de nombreuses applications en médecine, catalyse, transport d'électrons, luminescence, optique non linéaire et électronique [1-7]. Au a la plus haute électronégativité parmi tous les métaux qui renforce sa tendance à présenter un état d'oxydation négatif Au^- ($5d^{10}6s^2$) [8]. De nombreux composés contenant Au^- ont été trouvés et présentent des propriétés structurales et électroniques intéressantes [8-11]. Nous citons parmi eux, les composés KAu, RbAu et CsAu, où CsAu peut être considéré comme un cas extrême parmi ces alliages [12, 13]. La réactivité des éléments alcalins avec l'or est très élevée, ce qui entraîne la formation de plusieurs composés stables (de 3 à 8), avec des valeurs d'enthalpie de formation fortement négatives [14]. Les éléments qui constituent les composés binaires étudiés dans ce chapitre, sont les métaux alcalins de la première colonne du tableau périodique : le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb) et le césium (Cs) ayant un électron dans la couche de valence, et l'or qui est un métal noble (Au). L'intérêt de ce travail est d'étudier les propriétés physico-chimiques des composés dans les diverses formules Au_5M , Au_2M , AuM et AuM_2 tel que (M=Na, K, Rb et Cs), et vérifier leur stabilité dans les différentes structures.

III. 2. Les composés binaires à base de métaux nobles Au_xM_y (M = Na, K, Rb et Cs)

III. 2.1. L'existence expérimentale des composés Au_xM_y dans les diagrammes binaires Au-M

Le diagramme de phase binaire évalué est basé principalement pour les quatre systèmes binaires Au-M de métal-alcalin-or sur les travaux de Kienast et Verma [15]. L'existence des composés Au_5M , Au_2M , AuM et AuM_2 est bien établie et rapportée différemment dans le cadre expérimental [16-19]. Pour le système Au-Na, Au_2Na fond de manière congruente à $1002 \pm 10^\circ C$, tandis que AuNa et $AuNa_2$ fondent péritectiquement à 372 ± 5 et $163 \pm 5^\circ C$, respectivement [15, 20]. L'existence du composé Au_5Na à $775^\circ C$ a été récemment rapportée [16]. Dans le système Au-K, les quatre composés sont raisonnablement bien établis et leurs plages d'homogénéité ne sont pas connues. D'après les travaux de Kienast et Verma [1] Au_2K , AuK et AuK_2 fondent de manière incongrue, alors, que Au_5K est montré dans le diagramme comme fondant de manière congruente en dessous de 30% K. Le troisième système est Au-Rb. Le composé AuRb présente une fonte incongruente [15, 21]. Au_2Rb a été

indiqué que sa gamme d'homogénéité est étroite, mais indéterminée [22]. Au_5Rb fond très probablement de manière péritectique, il a été identifié par Raub et Compton [23] comme ayant la structure $CaCu_5$. Enfin le système Au-Cs est caractérisé par la présence d'un composé $AuCs$ [15] où il n'est pas clair s'il se forme par fusion congruente ou incongrue. L'existence du composé Au_5Cs a été proposée basée sur l'analyse thermique et par analogie avec les composés Au_5K et Au_5Rb [21, 23, 24].

III.A.2.2. Etude théorique des composés intermétalliques Au_xM_y

Malgré tous les calculs théoriques et les discussions concernant les composés de ces deux formules Au_5M et AuM dans les systèmes Au-M, les propriétés physiques restent incomplètes. Concernant les composés des deux formules Au_2M et AuM_2 , jusqu'à présent aucune étude ou travail similaire à l'étude de deux formules Au_5M et AuM , n'ont été fait.

Les intermétalliques alcalins d'or de formule Au_5M cristallisent dans la structure hexagonale de prototype $CaCu_5$. Les composés Au_5Na et Au_5Cs sont échoué de réaliser expérimentalement [23, 24].

Les premiers calculs ab initio basés sur l'existence et la stabilité des composés Au_5M et leurs propriétés structurales, ont écarté l'existence de Au_5Na et Au_5Cs [25]. Dans le même objectif, l'utilisation de la méthode de prédiction structurale par sauts ab initio minima (MHM) [9] du diagramme de phase de l'or-sodium (Au-Na), montre que, l'enthalpie de formation du composé Au_5Na est très éloignée à la ligne de l'état de base de ce système, ce qui implique que ce composé pourrait ne pas être stable.

Dans chaque alliage du système métal-alcalin-or (Au-M), le composé AuM devrait exister [15]. Les deux composés $AuRb$ et $AuCs$ cristallisent dans la structure cubique $CsCl$ ($cP2$), or, $AuNa$ et AuK cristallisent dans une structure complexe [15]. En effet, des travaux théoriques ont été effectués pour étudier les propriétés structurales et électroniques des composés intermétalliques équiatomiques AuM [9, 26-28], La première initiative était de Koenig et al. [27] au moyen d'un modèle de structure de bande relativiste auto-cohérent, ils ont supposé la structure $CsCl$ pour tous les composés AuM , bien que $AuNa$ et AuK cristallisent dans des structures plus compliquées. De plus, ils ont considéré $AuCs$ et $AuRb$ comme des semi-conducteurs par nature avec un caractère de bande interdite indirecte ($R \rightarrow X$) [27]. Ils ont également trouvé une transition semiconducteur-métal pour AuK et $AuRb$ [27].

Grosch et Range [26] ont publié dans leur modèle numérique l'instabilité des cristaux AuNa et AuK. Dans la méthode (MHM) [9], le composé AuNa n'a pas été entièrement caractérisé et les autres propriétés n'ont pas été étudiées. L'étude ab initio des composés alcalin-métal-aurides, confirme la stabilité de AuK dans la structure CsCl (*cP2*) (sans inclure le composé AuNa dans cette étude) [28].

En ce qui concerne la formule Au_2M , elle contient trois composés qui sont donnés expérimentalement avec des structures différentes, Au_2Na (*cF24*) [16] et Au_2K (*hP12*) [18], tandis que le troisième composé Au_2Rb n'a pas une structure connue [17]. Une structure proposée dans les investigations ab-initio par Benmechri et al. [29] montre que ce composé n'est pas stable. Le dernier composé Au_2Cs n'est pas mentionné expérimentalement [19] et aucun calcul n'a été fait à ce jour.

Concernant les composés de la formule AuM_2 , un seul intermétallique a été rapporté expérimentalement avec une structure connue $AuNa_2$ (*tI12*) [16] à 66,67 % Na. Les autres composés : AuK_2 signalés dans le diagramme de phase avec une structure inconnue [18], $AuRb_2$ et $AuCs_2$ ne sont pas donnés expérimentalement. Des travaux théoriques basés sur des calculs ab-initio pour le composé $AuRb_2$ [29], la structure $CuAl_2$ (*tI12*) a été proposée pour ce composé similaire à la structure du composé $AuNa_2$. Aucun calcul n'a été effectué sur le composé $AuCs_2$ dans la littérature.

Malheureusement aucune étude des propriétés physiques n'a été réalisée concernant ces deux dernières formules.

En raison de la similitude trouvée dans ces systèmes, nous avons envisagé une étude pour les intermétalliques présents dans les concentrations mentionnées ($x = 16,67, 33,33, 50, 66,67$ % at M) ainsi qu'imposer et suggérer des composés qui ne sont pas présentés dans leurs systèmes comme Au_2Cs à 33,33 % at M et $AuRb_2, AuCs_2$ à 66,67 % at M, à savoir similaires à ses homologues dans la même concentration avec des combinaisons possibles et probables.

De ce qui précède, nous avons constaté qu'il existe un manque énorme dans l'étude des propriétés physiques et chimiques des composés Au_xM_y dans les différentes formules Au_5M, Au_2M, AuM et AuM_2 , et pour cette raison, nous avons étudié en détail ces propriétés, dans le but d'enrichir la banque de donnée théoriques.

III.3. Détail de calcul

Les résultats des calculs développés dans ce chapitre sont basés sur le Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [30-33] dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour la corrélation et l'échange de potentiel d'interaction électron-électron, nous avons appliqué l'approximation généralisée du gradient (GGA) dans le schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [34]. Cette fonctionnelle est la plus appropriée dans le calcul de la cohésion énergies pour les composés métalliques comparée aux autres approximations GGA [35]. Nous optons pour la méthode des ondes planes augmentées (PAW) [36] avec onde plane d'énergie allant jusqu'à 500 eV [31, 37], dans le cadre de l'interaction électron-ion. Cette coupure s'est avérée plus adéquate pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et dynamiques. Les critères de convergences de calcul auto-cohérent est égal à 2×10^{-5} eV/maille pour l'énergie total et 4×10^{-4} eV/Å pour les forces atomiques. Les maillages de points K de $10 \times 10 \times 10$ ont été utilisés pour toutes les structures cubiques dans ce travail et $17 \times 17 \times 17$ gamma centrés pour les structures hexagonale et tétragonale [38]. Ces valeurs on les a obtenus après des études de convergence des éléments purs constituant nos matériaux. Ainsi de leur valeurs des énergies ($E_{\text{cut-off}}$) et le choisies vont nous permettre d'obtenir des différences d'énergie convergées. Afin de calculer les matrices dynamiques et d'obtenir les courbes de dispersion des phonons, de capacité calorifique (C_V), d'entropie (S) et de l'énergie libre (F) [39], nous avons utilisé l'approche maille-multiple pour tous les composés des structures considérées. Les matrices calculées sont implémentées dans le code PHONOPY [40, 41] et dans le code VASP [30-33]. Les critères de convergence des calculs auto-cohérents ont été fixés à 2×10^{-5} eV maille⁻¹ pour l'énergie totale et à 4×10^{-4} eV Å⁻¹ pour les forces atomiques.

Pour proposer un nouveau composé intermétallique dans le système Au-M avec une structure énergétiquement, thermodynamiquement et mécaniquement stable [42], nous suivons les étapes suivantes :

Tout d'abord, la structure supposée était liée à la symétrie des formules intermétalliques incluses. Ensuite, les composés choisis doivent avoir un rayon atomique similaire à celui de l'atome d'or et d'alcalin [43, 44]. Finalement, l'enthalpie de formation de la structure considérée doit être minimale et doit respecter la ligne des états fondamentaux à 0 K et 0 GPa du système.

L'étude des propriétés structurales d'un composé, consiste premièrement à effectuer l'optimisation géométrique en minimisant l'énergie totale à 0 K et zéro contrainte appliquée. L'enthalpie de formation calculée pour tous les intermétalliques binaires Au_5M , Au_2M , AuM , et AuM_2 existants, ou dans des structures proposées aux compositions molaires 16,67, 33,33, 50 et 66,67 % at M, respectivement, est donnée suivant la formule :

$$\Delta H_f(Au_xM_y) = E_{tot}(Au_xM_y) - [x/(x+y) E_{tot}(Au) + y/(x+y) E_{tot}(M)]$$

Où; $\Delta H_f(Au_xM_y)$ est l'enthalpie de formation du composé (Au_xM_y), $E_{tot}(Au_xM_y)$, $E_{tot}(Au)$, $E_{tot}(M)$ sont les énergies totales du composé et des éléments constitutifs purs [Au : (cF4), M = Na (hP2), K (cP2), Rb (cP2), Cs (cP2)].

Afin d'étudier les propriétés mécaniques des systèmes or-métal-alcalin de différents composés intermétalliques (Au_5M , Au_2M , AuM et AuM_2) dans les structures considérées, on commence d'abord par calculer leurs constantes élastiques C_{ij} . Les composés binaires Au_xM_y cristallisent dans les systèmes suivants : cubique (C_{11} , C_{12} , C_{44}), hexagonal et tétragonal ($tI4$) de groupe d'espace ($I4/mmm$) (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , et C_{66}), l'obtention des constantes indépendantes se fait à partir de la relation déformation-contrainte [45] elles sont implémentées dans le code VASP.

On peut obtenir les propriétés thermodynamiques importantes comme, la vitesse du son (v), la capacité calorifique (C_V), l'énergie libre de Helmholtz (F) et l'entropie (S) de nos composés binaires : Au_5M , Au_2M , AuM et AuM_2 , après l'analyse des courbes de dispersion des phonons. De plus, on a soutenu notre étude de stabilité structurale et énergétique avec la stabilité dynamique. Cette dernière se traduit par la présence des fréquences positives dans ces courbes [42, 46].

Dans notre calcul des courbes de dispersion des phonons, nous avons utilisé les matrices dynamiques calculées suivant (maille-multiple) pour les structures cubiques, tétragonale et hexagonale et de les implanter dans le code PHONOPY [40, 41].

La nature et les propriétés électroniques de nos composés, demande de calculer leurs structures de bandes d'énergie et la densité totale d'états (TDOS), obtenues à pression nulle et à température nulle. Toutes les structures de bandes de ces composés intermétalliques ont été tracées et réalisées le long de directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ) [47], où le niveau de Fermi E_F est référé à une énergie nulle (indiqué par ligne pointée).

III.A4. Résultats et discussion

III.4.1. Propriétés physico-chimiques des composés binaires Au_xM_y et leur stabilité

Tout d'abord nous donnons sur la **Figure III.1**, l'état fondamental calculé à 0 K et 0 GPa pour les systèmes binaires Au-M, construit en évaluant le ΔH_f pour chaque composition. Un composé avec un ΔH_f coupant ou située sur la ligne de convexe est énergétiquement stable. Dans les sections suivantes, nous discutons les résultats calculés des propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques de tous les composés étudiés afin de déterminer leur stabilité [42].

III.4.1.1. Les composés de formule Au_5M

III.4.1.1.1. Propriétés structurales

Les deux composés Au_5K et Au_5Rb cristallisent dans la structure hexagonale $CaCu_5$ ($hP6$) avec le groupe d'espace ($P6/mmm$), la maille élémentaire contient six atomes : pour l'atome alcalin M 1a (0, 0, 0), deux atomes d'or en position 2c ($1/3, 2/3, 0$), ($2/3, 1/3, 0$) et les trois autres atomes d'or ont les coordonnées 3g ($1/2, 0, 1/2$), ($1/2, 1/2, 0$), ($1/2, 1/2, 0$).

Comme il est connu que les deux composés Au_5Na et Au_5Cs n'ont pas une structure donnée expérimentale, nous avons supposé pour eux deux structures répertoriées dans le **Tableau III.1**, et leur structure cristalline est montrée sur la **Figure III.2**.

Notre calcul indique que la structure Cu_5Ca ($hP6$) a la plus petite valeur énergétique pour Au_5Na et Au_5Cs -21,97 et -15,309 (kJ/mol) respectivement, les deux valeurs respectent la ligne des états fondamentaux (**Figure III.1 (a) et (d)**), donc les deux composés Au_5Na et Au_5Cs sont énergétiquement stables dans la structure considérée Cu_5Ca ($hP6$) et les paramètres de maille calculés sont en accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles [24, 25].

De plus, nous pouvons voir que les paramètres de maille augmentent au fur et à mesure de la diminution de l'enthalpie de formation à travers cette série (de Na à Cs).

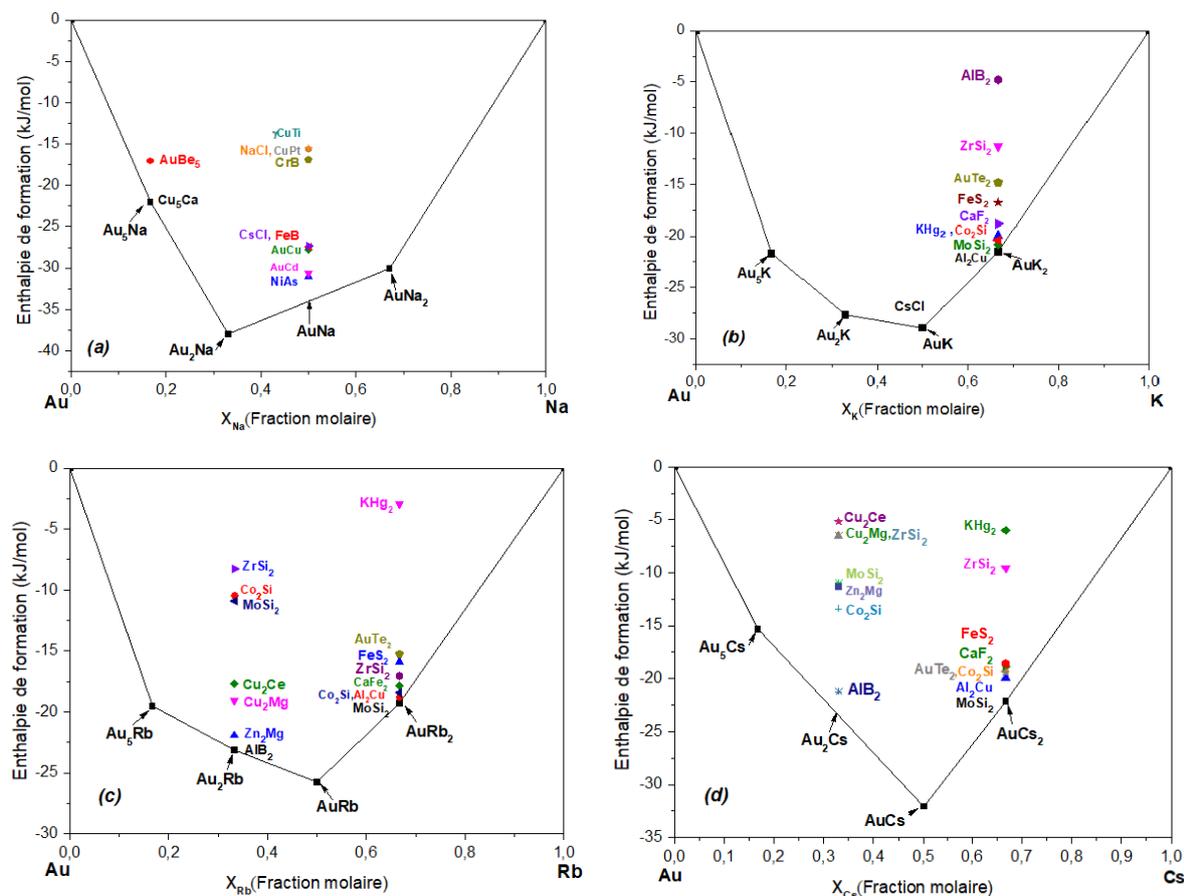


Figure III.1 : Enthalpies de formation calculées des systèmes :

(a) Au-Na (b) Au-K (c) Au- Rb (d) Au- Cs.

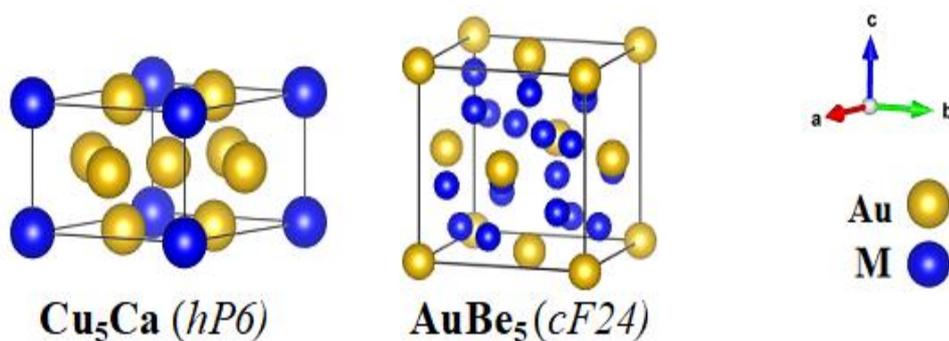


Figure III.2 : Structures cristallines proposées pour les composés intermétalliques de formule Au_5M .

Tableau III.1 : Paramètres de maille (Å) et enthalpies de formation (kJ/mol) calculés des composés Au_5M dans les structures considérées.

composé	Prototype	Paramètres de maille		ΔH_f	Méthode	Référence
		<i>a</i>	<i>c</i>			
Au_5Na	Cu_5Ca (<i>hP6</i>)	5.615	4.607	-21.97	GGA	Ce travail
		5.722	4.504		LDA	[25]
	$AuBe_5$ (<i>cF24</i>)	8.136		-17.05	GGA	Ce travail
Au_5K	Cu_5Ca	5.732	4.520	-21.22	GGA	Ce travail
		5.655	4.627		LDA	[25]
		5.663	4.483		Exp.	[24]
Au_5Rb	Cu_5Ca	5.928	4.4789	-19.507	GGA	Ce travail
		5.783	4.671		LDA	[25]
		5.941	4.3945	-19.1	GGA	[29]
		5.762	4.4419		Exp.	[24]
Au_5Cs	Cu_5Ca	6.1686	4.3489	-15.309	GGA	Ce travail
		6.043	4.325		LDA	[25]
	$AuBe_5$	7.802		+2.80	GGA	Ce travail

III.4.1.1.2. Propriétés mécaniques

Nos résultats calculés sont illustrés dans le **Tableau III.2**, avec des valeurs théoriques disponibles [25], qui satisfont les conditions de stabilité [48-50], donc les composés Au_5K et Au_5Rb sont mécaniquement stables dans la structure expérimentale Cu_5Ca (*hP6*).

Le résultat le plus important concerne les intermétalliques Au_5Na et Au_5Cs , tandis que leurs constantes élastiques calculées sont satisfaites aux conditions de stabilité mécanique [48-50] dans la même structure suggérée Cu_5Ca (*hP6*), donc ils sont mécaniquement stables à 0 K et 0 GPa. L'indisponibilité des données expérimentales pour les composés intermétalliques, ne nous a pas permis de comparer nos résultats calculés.

L'analyse des résultats concernant les valeurs des composés Au_5M montre que les valeurs de C_{44} sont plus grandes que celles de C_{66} ($C_{44} > C_{66}$), ce qui implique que la maille hexagonale est facilement déformable sous l'effet d'un cisaillement pur suivant les axes a et b par rapport à l'axe c [51]. Aussi, $C_{33} > C_{11}$, cela indique que les liaisons suivant la direction \vec{a} et \vec{b} sont plus faibles que celles suivant \vec{c} .

D'autre part, on peut voir que les modules d'élasticité, module de compressibilité B , module de cisaillement G , module de Young E diminuent de Au_5Na à Au_5Cs alors que les paramètres de maille augmentent, c'est une propriété du module de compression avec le volume. Dans cette formule, l'alliage Au_5Na a le module de compressibilité le plus élevé 113,36 GPa, il est donc le plus résistant et le moins compressible.

D'autre part, le composé Au_5Cs est le plus compressible et le moins résistant avec une valeur de module de compressibilité égale à 59,71 GPa. Nos résultats sont en bon accord avec quelques valeurs théoriques disponibles [25]. La valeur la plus élevée du module de Young est égale à 98,34 GPa, donnée par le composé Au_5Na , alors il est le plus rigide dans cette série.

Le paramètre $K_c / K_a = (C_{11} + C_{12} - 2C_{13}) / (C_{33} - C_{13})$, donne le rapport entre les coefficients de compressibilité linéaire des cristaux hexagonaux [52]. A partir de cette relation, les valeurs sont 3,696 et 3,095 pour Au_5Na et Au_5Cs respectivement, expliquent que la compressibilité linéaire le long de l'axe (a) est plus grande que le long de l'axe (c) pour les deux composés. Ceci est confirmé par les valeurs des constantes élastiques C_{11} , C_{13} (**Tableau III.2**).

Nos calculs montrent que tous les composés Au_5M sont des matériaux métalliques (**Tableau III.2**), avec des valeurs du rapport de Poisson supérieures à 0,33 ($\nu \sim 0,33$, valeur typique des matériaux métalliques) [53]. La contribution métallique à la liaison inter atomique est dominante pour les quatre composés de la formule Au_5M .

Toutes les valeurs calculées du rapport B/G de ces composés sont supérieures à 1,75 [54], ce sont donc des matériaux ductiles dans la structure Cu_5Ca ($hP6$).

Les résultats calculés de la température de Debye, les vitesses du son longitudinales, transversales, moyennes et le facteur d'anisotropie sont répertoriés dans le **Tableau III.3**. Le composé Au_5Na enregistre la valeur la plus élevée de θ_D et v_m , ces dernières changent de

manière décroissante et dans le même sens que la masse volumique et à l'opposé de croissance des paramètres de maille à travers la série Au_5M .

Le calcul du facteur d'anisotropie A indique que tous les composés Au_5M sont des métaux élastiquement anisotropie avec des valeurs supérieures à 1.

Tableau III.2 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés de formule Au_5M dans les structures considérées.

	Au₅Na	Au₅K	Au₅Rb	Au₅Cs
C_{11}	137.9	123.9	84.7	61.147.5
C_{12}	91.9	54.7	47.5	48.2
C_{13}	93.2	80.0	71.0	72.6
C_{33}	205.8	189.4	172.1	136.8
C_{44}	72.9	32.4	29.4	34.9
C_{66}	23.0	34.6	18.6	6.4
B	113.36	92.43	72.93	59.71
	-	91.1 ^a	76.0 ^a	61.9 ^a
G	41.83	34.37	24.51	15.18
E	98.34	91.74	66.12	41.97
ν	0.35	0.33	0.35	0.38
B/G	2.71	2.68	2.98	3.93

^a Ab-initio LDA [25]

Tableau III.3 : Densité volumique ρ (g/cm³), vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m (m/s), température de Debye θ_D (K) et facteur d'anisotropie A calculés des composés Au_5M dans les structures considérées.

Composé	ρ (g/cm³)	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)	A	Kc/Ka
Au₅Na	13.30	3565.66	1773.25	1922.72	195.38	3.17	3.696
Au₅K	13.22	3234.03	1612.47	1809.19	182.98	1.87	3.095

Au_5Rb	13.03	2846.73	1371.41	1541.66	152.53	1.47	-0.097
Au_5Cs	12.95	2484.70	1082.68	1222.73	118.97	5.40	-0.56

III.4.1.1.3. Propriétés thermodynamiques

III.4.1.1.3.A. Dispersion de phonons

Les courbes de dispersion des phonons des composés Au_5M sont montrées sur la **Figure III.3** dans les directions de haute symétrie [47], elle présentent une fréquence positive et réelle (absence de modes négatifs), qui confirment la stabilité dynamique de Au_5K et Au_5Rb [42].

Les deux composés Au_5Na et Au_5Cs sont également, dynamiquement stables dans la structure proposée Cu_5Ca (*hP6*); ceci améliore de plus leur stabilité énergétique dans cette structure. Il y a dix-huit branches dans les courbes de dispersion des phonons (6 atomes dans la maille unitaire), qui contiennent trois branches de phonons acoustiques et quinze optiques.

III.4.1.1.3.B. Propriétés thermiques

La **Figure III.4** montre les courbes de la capacité calorifique (C_V), l'énergie libre (F) et l'entropie (S) en fonction de la température T pour les composés Au_5Na , Au_5K , Au_5Rb et Au_5Cs , respectivement.

Pour $T < 100$ K (basse température), l'ensemble des composés Au_5M , donnent une capacité calorifique (C_V) qui augmente avec l'augmentation de T , en raison des approximations harmoniques du modèle de Debye [55].

Pour des valeurs élevées ($T > 100$ K), on s'approche de la limite asymptotique classique de Dulong-Petit [56], suivant la relation de $C_V(T) = 3nN_AK_B = 150$ J/K-mol.

De plus, dans toutes les courbes des composés Au_5M , on peut voir que l'entropie augmente proportionnellement avec la température, tandis que l'énergie libre diminue avec les diminutions de T .

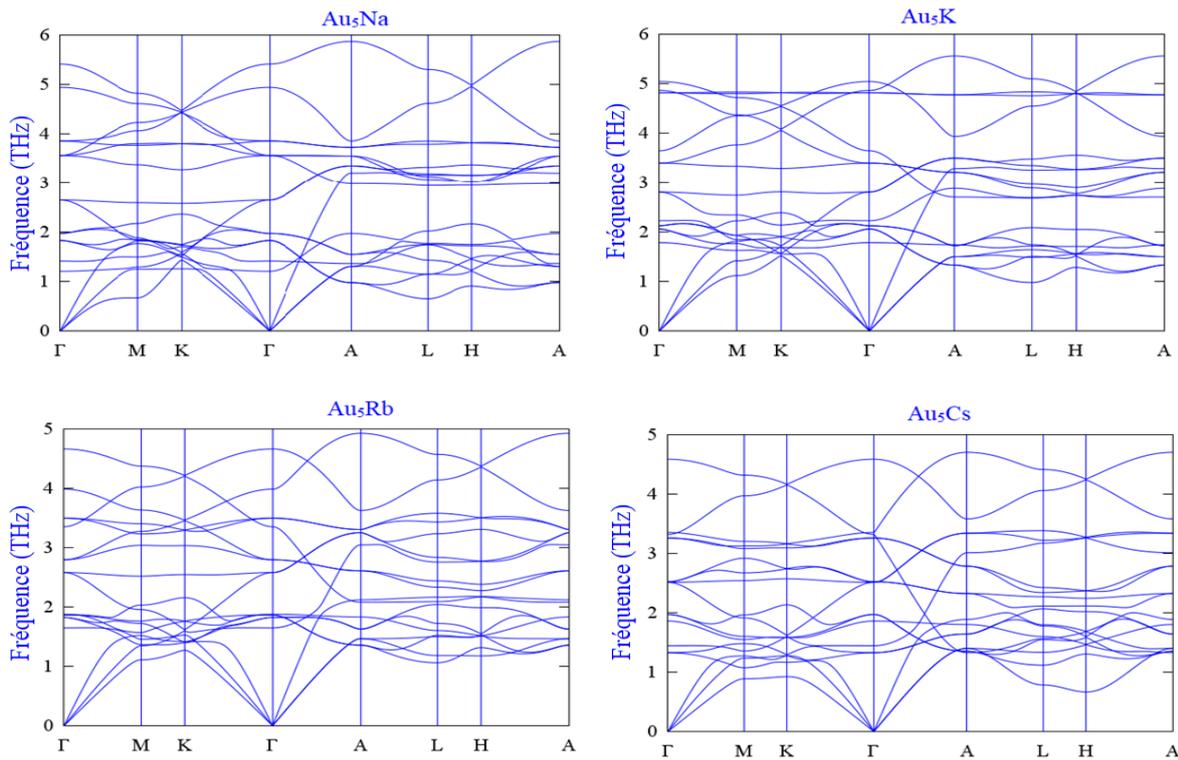


Figure III.3 : Courbes des dispersions de phonons calculées des composés Au_5M dans les structures considérées.

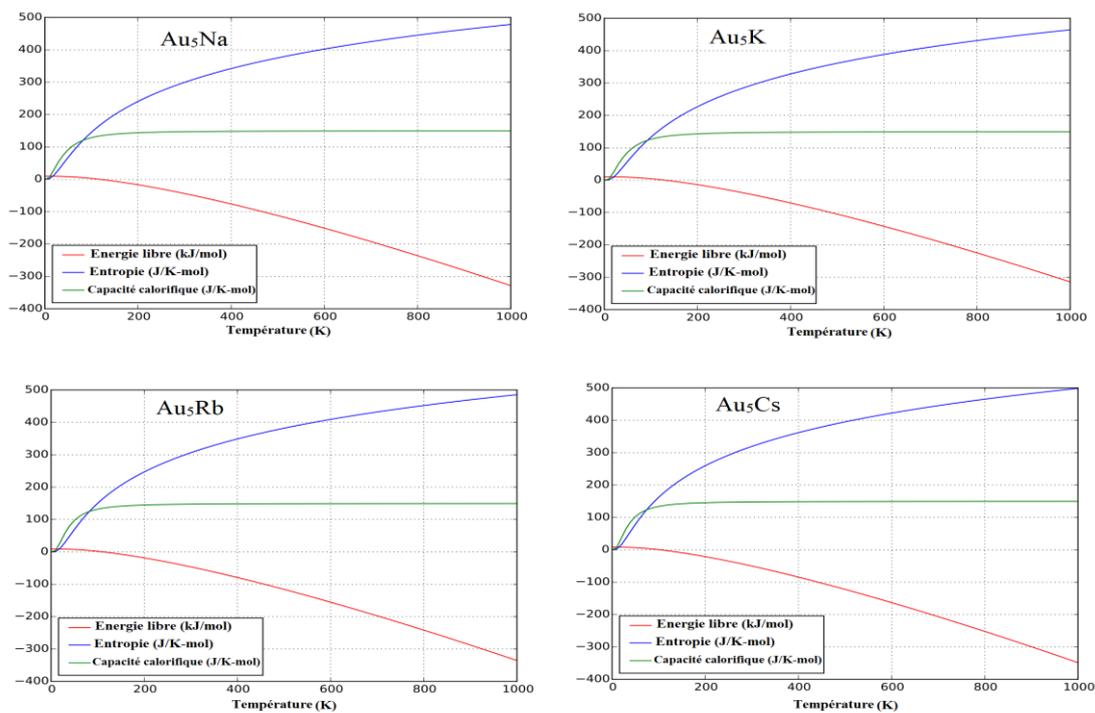


Figure III.4 : Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés Au_5M dans les structures considérées.

III.4.1.1.4. Propriétés électroniques

Nous pouvons observer dans toutes les courbes des structures de bandes calculées des composés dans la structure Cu_5Ca ($hP6$) considérée, l'absence de gap d'énergie. On peut constater qu'au moins deux bandes électroniques dans tous les composés traversent le niveau de Fermi (E_F) (**Figure III.5**); Ceci indique et permet de conclure qu'il s'agit de la caractéristique métallique pour les composés étudiés.

La conclusion précédente de l'aspect métallique est renforcée par l'absence de gap énergétique au niveau de Fermi dans les courbes de la densité des états électroniques totales (TDOS) pour ces composés (**Figure III.6**).

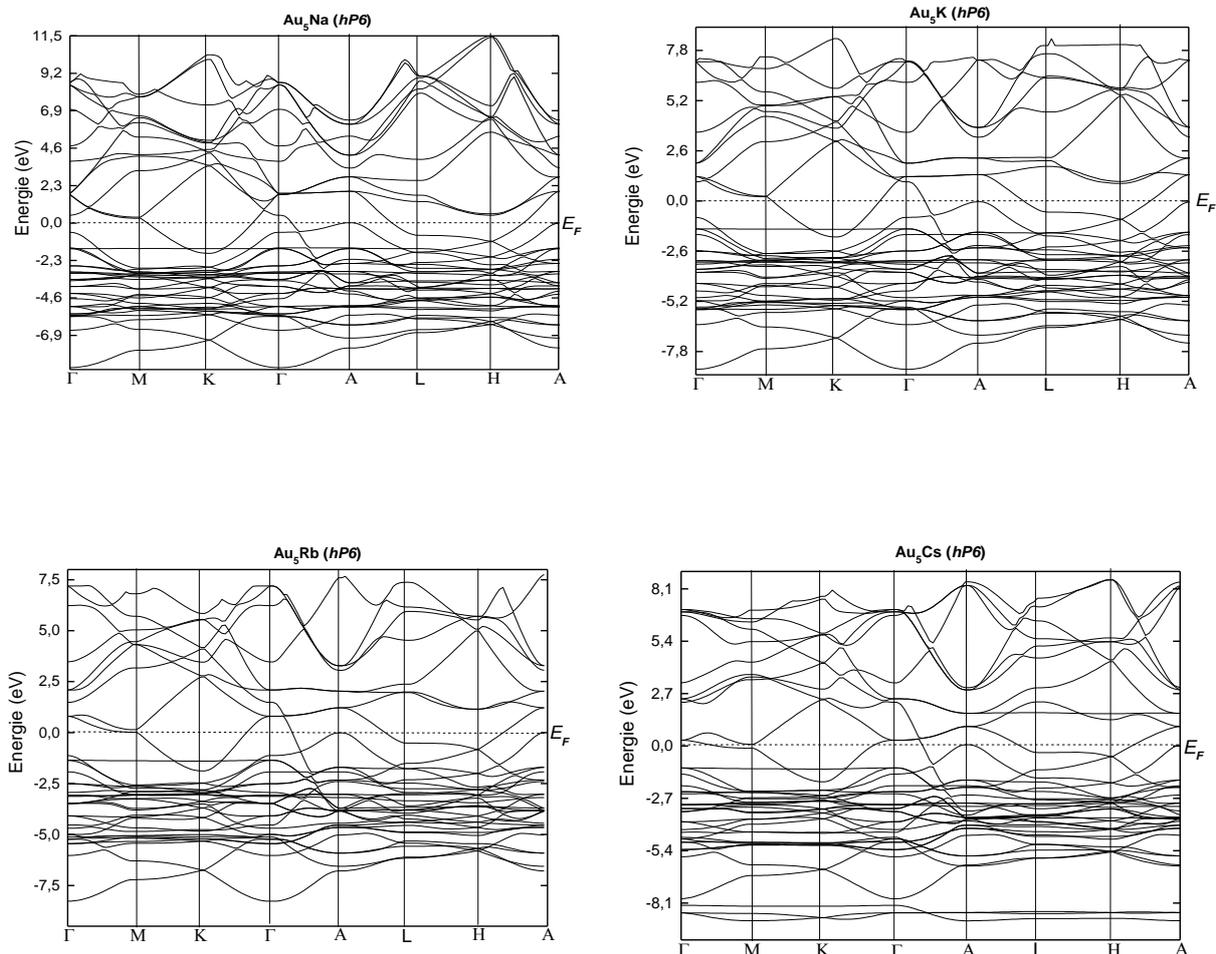


Figure III.5 : Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés Au_5M dans les structures considérées.

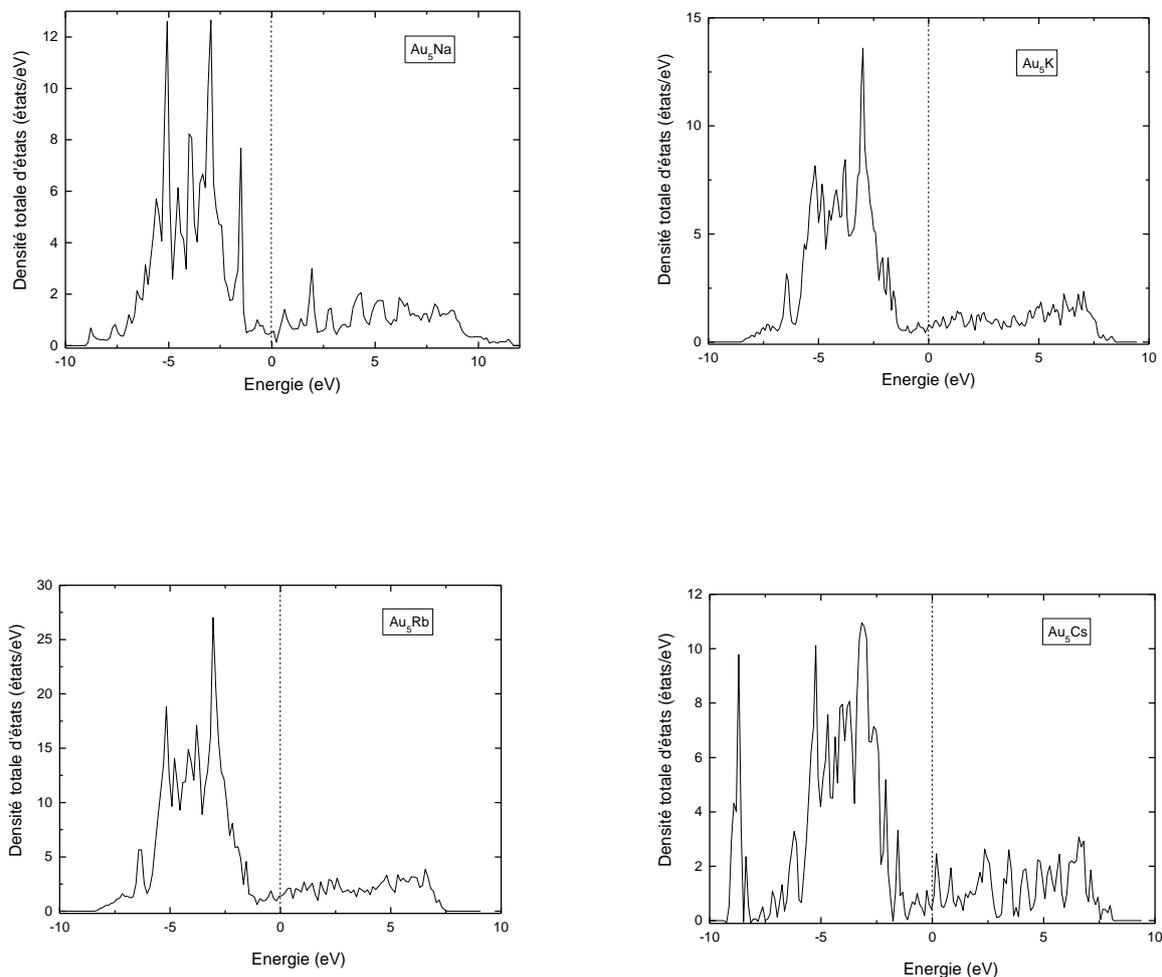


Figure III.6 : Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés Au_5M dans les structures considérées.

III.4.1.2. Les composés de formule Au_2M

III.4.1.2.1. Propriétés structurales

Le composé intermétallique Au_2Na a une structure cubique Cu_2Mg ($cF24$) avec un groupe d'espace ($Fd\bar{3}m$). La maille élémentaire contient 24 atomes, Au en positions 16c (0, 0, 0) et Na en positions 8b ($3/8, 3/8, 3/8$) avec $a_{exp} = 7,815 \text{ \AA}$ [57]. Le paramètre de maille théorique calculé est $a_{cal} = 7,918 \text{ \AA}$. A propos de composé Au_2K , il a une symétrie $P6_3/mmc$ et cristallise dans la structure Zn_2Mg ($hP12$) avec $a_{exp} = 5,623 \text{ \AA}$ et $c_{exp} = 9,791 \text{ \AA}$ [58]. Le nombre d'atomes par maille unitaire est 12 atomes, Au aux positions 6h (0,167, 0,334, 1/4), 2a (0, 0, 0) et K aux positions 4f ($2/3, 1/3, 0,061$). Nos paramètres de réseau calculés pour Au_2Na

et Au_2K sont : $a_{cal} = 5.6956 \text{ \AA}$ et $c_{cal} = 9.855 \text{ \AA}$, respectivement. Les résultats obtenus pour les deux composés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (1,3 % et 1,29 %) respectivement.

Le composé Au_2Rb est rapporté expérimentalement avec une structure inconnue [17]. D'autre part, le composé Au_2Cs n'est pas inclus dans le diagramme de phase [19]. Nous étudions donc l'inclusion du composé Au_2Cs dans le système Au-Cs et nous définirons une structure pour les deux composés.

Nous avons proposé neuf structures différentes qui sont énumérées dans le **Tableau III.4**, et illustrées par la **Figure III.7**. Les enthalpies de formation calculées montrent que la structure AlB_2 ($hP3$) présente la plus basse énergie par rapport aux autres structures possibles suggérées pour les deux composés Au_2Rb et Au_2Cs avec -23,13 et -21,23 (kJ/mol) respectivement.

La valeur de l'enthalpie de Au_2Rb se situe sur la ligne des états fondamentaux (**Figure III.1 (c)**), donc ce composé est énergétiquement stable dans la structure considérée AlB_2 ($hP3$). Le deuxième composé Au_2Cs peut être stable près de 0 K, avec 1,3 (kJ/mol) au dessus de la ligne d'états fondamentaux (**Figure III.1 (d)**). Cela ne suffit pas, la stabilité structurelle sera renforcée par les propriétés mécaniques et les vibrations du réseau cristallin du composé dans les travaux suivants.

Tableau III.4 : Paramètres de maille (\AA) et enthalpies de formation (kJ/mol) calculés des composés Au_2M dans les structures considérées.

Composé	Prototype	Paramètres de maille			ΔH_f	Méthode	Référence
		a	b	c			
Au_2Na	Cu_2Mg ($cF24$)	7.918			-37.927	GGA	Ce travail
		7.950				GGA	[9]
		7.815				Exp.	[57]
Au_2K	$MgZn_2$ ($hP12$)	5.695		9.855	-27.635	GGA	Ce travail
		5.623		9.791		Exp.	[58]
Au_2Rb	AlB_2 ($hP3$)	4.729		4.952	-23.13	GGA	Ce travail
		4.7388		4.963	-23.40	GGA	[29]
	$MgZn_2$ ($hP12$)	5.788		10.369	-21.93	GGA	Ce travail

		5.8152		10.393	-22.40	GGA	[29]
	Cu_2Mg (<i>cF24</i>)	8.317			-19.04	GGA	Ce travail
		8.4377			-20.10	GGA	[29]
	Cu_2Ce (<i>oI12</i>)	4.867	8.313	8.066	-17.701	GGA	Ce travail
	$MoSi_2$ (<i>tI6</i>)	3.774		11.575	-10.88	GGA	Ce travail
		4.2282		9.660	+17.60	GGA	[29]
	$ZrSi_2$ (<i>oC12</i>)	3.191	23.079	4.674	-8.253	GGA	Ce travail
	Co_2Si (<i>oP12</i>)	6.278	4.774	11.21	-10.43	GGA	Ce travail
	CaF_2 (<i>cF12</i>)	7.5087			+51.71	GGA	Ce travail
	Ni_2Si (<i>hP6</i>)	5.434		6.028	+20.786	GGA	Ce travail
Au_2Cs	AlB_2 (<i>hP3</i>)	4.6798		4.975	-21.233	GGA	Ce travail
	Co_2Si (<i>oP12</i>)	6.578	4.794	11.968	-13.418	GGA	Ce travail
	$MgZn_2$ (<i>hP12</i>)	5.813		10.398	-11.30	GGA	Ce travail
	$MoSi_2$ (<i>tI6</i>)	3.818		12.047	-10.96	GGA	Ce travail
	Cu_2Mg (<i>cF24</i>)	8.456			-6.489	GGA	Ce travail
	$ZrSi_2$ (<i>oC12</i>)	3.565	23.997	4.4695	-6.438	GGA	Ce travail
	Cu_2Ce (<i>oI12</i>)	4.876	8.194	8.027	-5.165	GGA	Ce travail
	CaF_2 (<i>cF12</i>)	7.656			+61.306	GGA	Ce travail
	Ni_2Si (<i>hP6</i>)	5.738		6.093	+32.178	GGA	Ce travail

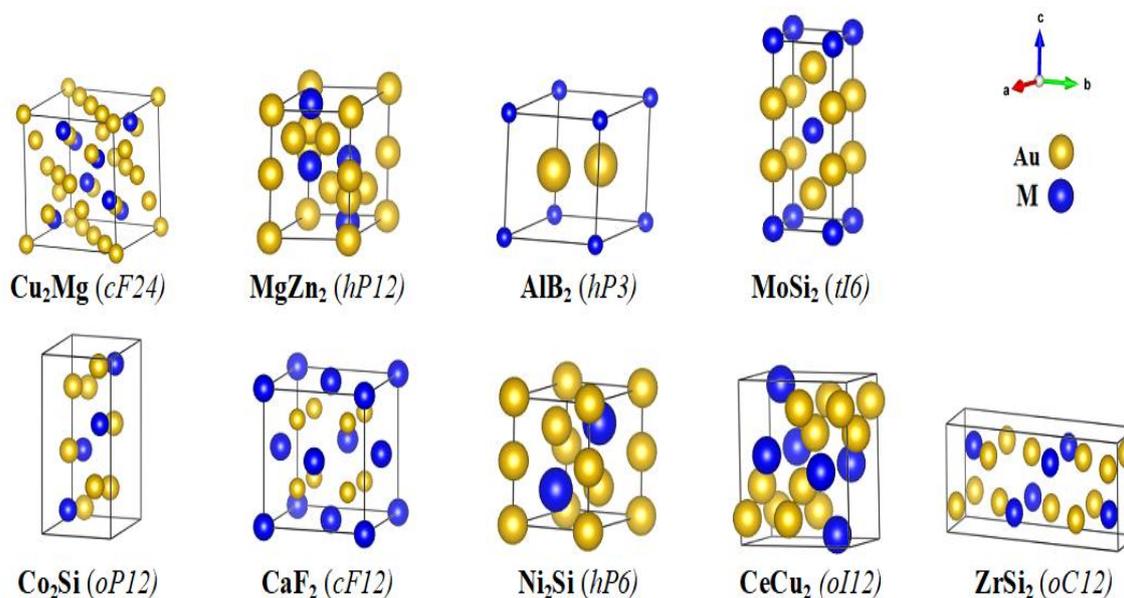


Figure III.7 : Structures cristallines proposées pour les composés intermétalliques de formule Au_2M .

III.4.1.2.2. Propriétés mécaniques

Suivant les résultats énumérés dans le **Tableau III.5** et considérant les valeurs des constantes élastiques calculées C_{ij} , ces dernières remplissent les conditions de stabilité [48-50] pour les structures cubique (Au_2Na) et hexagonale (Au_2K , Au_2Rb et Au_2Cs), cela, nous permet de conclure que les solides de la série Au_2M sont mécaniquement stables dans les différentes structures considérées. En particulier, on confirme la stabilité mécanique des deux composés Au_2Rb et Au_2Cs dans la structure hexagonale supposée $A1B_2$ ($hP3$).

Le composé Au_2Na est le composé le plus résistant et le plus dur, avec la valeur la plus élevée du module de compressibilité 72,24 GPa, il est suivi directement par la même propriété Au_2K 62,32 GPa. Le moins résistant de cette série est Au_2Rb avec 29,18 GPa.

La valeur la plus élevée du module de Young est de 36,64 GPa enregistrée par le composé Au_2Na , donc, la plus rigide de cette série et la moins élevée est Au_2Rb avec 43,52 GPa. Dans cette formule Au_2M , nous avons observé que tous les modules d'élasticité diminuent lorsque la valeur de la constante du réseau cristallin diminue.

Les valeurs des paramètres K_c/K_a calculées sont de 1,58, 4,97 et 3,66 pour Au_2K , Au_2Rb et Au_2Cs , respectivement, expliquent que la compressibilité selon l'axe (c) est plus importante que selon l'axe a pour ces composés [57].

Tous les composés Au_2M sont des matériaux ioniques, car les valeurs du coefficient de Poisson (ν) calculés sont dans la limite de 0,25 (valeur typique des matériaux ioniques) [53]. Ainsi, la contribution ionique à la liaison inter atomique est dominante pour ces composés.

Les valeurs du rapport B/G calculés sont supérieures à 1,75 [54], pour les deux premiers composés Au_2Na et Au_2K , ce sont donc des matériaux ductiles avec 1,97 et 2,14, respectivement, à l'opposé les derniers composés Au_2Rb et Au_2Cs qui sont des matériaux fragiles $B/G = 1,68$ et 1,73, respectivement.

Tous les résultats optimisés de la température de Debye, de la vitesse moyenne du son et de l'anisotropie sont répertoriés dans le **Tableau III.6**. Tandis que tous les composés ont une propriété élastique d'anisotropie (isotropie complète $A=1$).

Les valeurs élevées de la température de Debye et de la vitesse moyenne du son sont pour le composé Au_2Na 301,14 K et 2776,11 m/s, respectivement. Les valeurs les plus basses

ont été données par le composé Au_2Rb avec 150,88 K et 1608,11 m/s. En raison de l'absence des mesures expérimentales, nous n'avons pas pu comparer nos valeurs de calcul.

Tableau III.5 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés de formule Au_2M dans les structures considérées.

	Au₂Na	Au₂K	Au₂Rb	Au₂Cs
C_{11}	112.7	113.1	84.9	98.2
C_{12}	52.0	38.7	28.8	36.5
C_{13}		42.5	11.6	19.0
C_{33}		89.6	29.8	45.4
C_{44}	41.6	23.8	10.4	17.1
C_{66}		37.2	28.0	30.8
B	72.24	62.32	29.18	39.74
G	36.64	29.14	17.39	22.96
E	94.03	75.62	43.52	57.75
ν	0.285	0.295	0.25	0.26
B/G	1.97	2.14	1.68	1.73

Tableau III.6 : Densité volumique ρ (g/cm³), vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m (m/s), température de Debye θ_D (K) et facteur d'anisotropie A calculés des composés Au_2M dans les structures considérées.

Composé	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D	A	Kc/Ka
Au ₂ Na	11.157	3294.47	2611.81	2776.11	301.14	1.37	/
Au ₂ K	10.385	3121.26	1878.34	2077.30	217.28	0.36	1.58
Au ₂ Rb	8.291	2513.19	1448.26	1608.11	150.88	0.37	4.97
Au ₂ Cs	9.272	2754.63	1573.64	1748.64	164.95	0.55	3.66

III.4.1.2.3. Propriétés thermodynamiques

III.4.1.2.3.A. Dispersion de phonons

Les courbes de dispersion des phonons du composé Au_2Rb dans la structure proposée de AlB_2 ($hP3$) contiennent des modes imaginaires (**Figure III.8**), donc cette structure est dynamiquement instable. D'autre part, le nouveau composé Au_2Cs est dynamiquement stable dans la structure proposée AlB_2 ($hP3$); ce qui est confirmé par les fréquences positives des courbes de dispersion des phonons (**Figure III.8**). Notre calcul confirme la stabilité thermodynamiques des composés Au_2Na et Au_2K dans leurs structures expérimentales.

Les nombres de branches dans ces courbes de dispersion des phonons sont trois branches acoustiques pour les trois composés Au_2Na , Au_2K et Au_2Cs ; Alors que le nombre de branches optiques est de soixante-neuf pour l' Au_2Na (24 atomes en maille primitive), trente trois pour Au_2K (12 atomes en maille primitive) et six pour Au_2Cs (maille primitive 3 atomes).

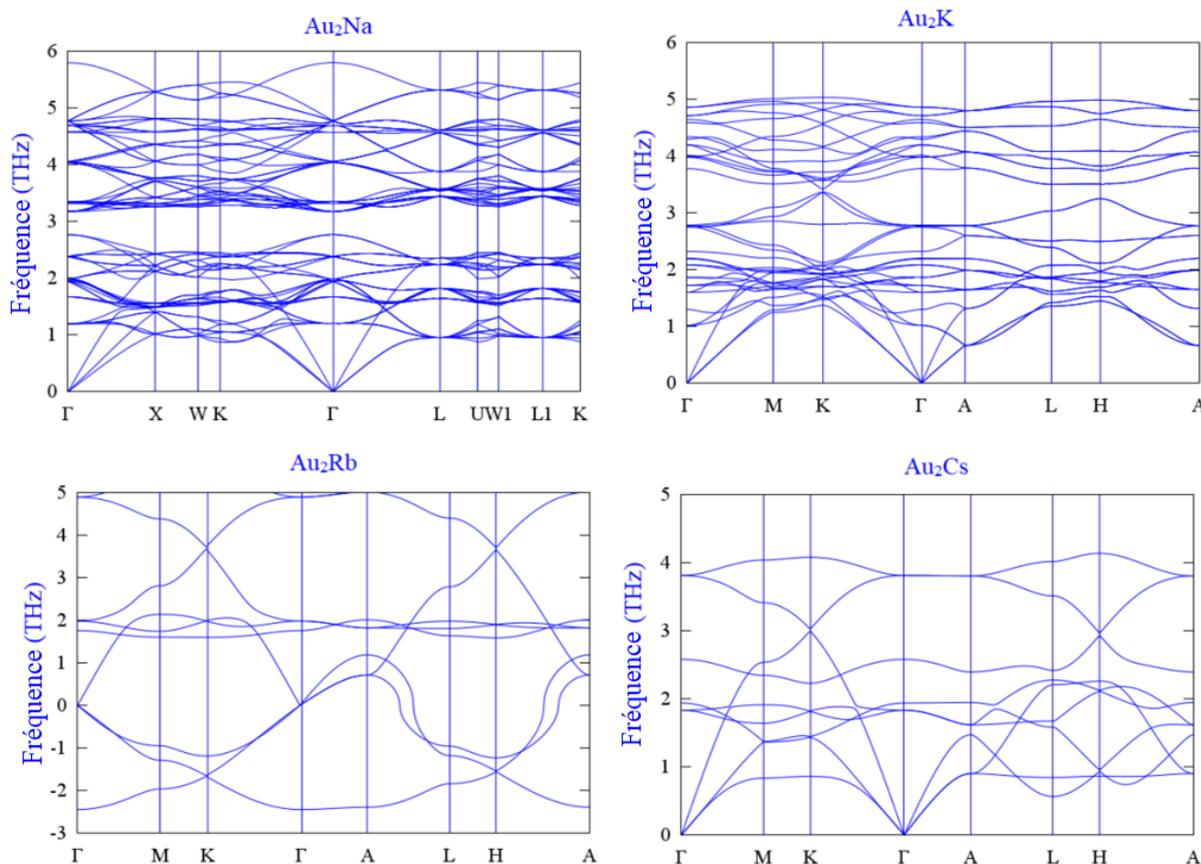


Figure III.8 : Courbes des dispersions de phonons calculées des composés Au_2M dans les structures considérées.

III.4.1.2.3.B. Propriétés thermiques

Les résultats des propriétés thermiques sont donnés par la **Figure III.9**. La capacité thermique spécifique des intermétalliques Au_2Na , Au_2K et Au_2Cs satisfait la loi de Debye [55], des oscillations harmoniques de réseau cristallin en terme de leurs basses températures et à 0 GPa. Leurs valeurs sont supérieures à 100 K, égale à 600 J/K-mol, pour Au_2Na (24 atomes), et à 300 J/K-mol pour Au_2K (12 atomes), et à 200 J/K-mol 75 J/K-mol pour Au_2Cs (3 atomes) ces résultats de valeurs se rapprochent de la limite asymptotique classique de la capacité calorifique (C_V) [56]. Alors que cette loi n'est pas satisfaite pour le composé Au_2Rb (3 atomes), donc, il est thermodynamiquement instable dans la structure AlB_2 ($hP3$).

Les courbes d'énergie libre (F) et d'entropie (S) sont tracées sur la même figure, et gardent leurs caractéristiques de variation avec l'augmentation de température T .

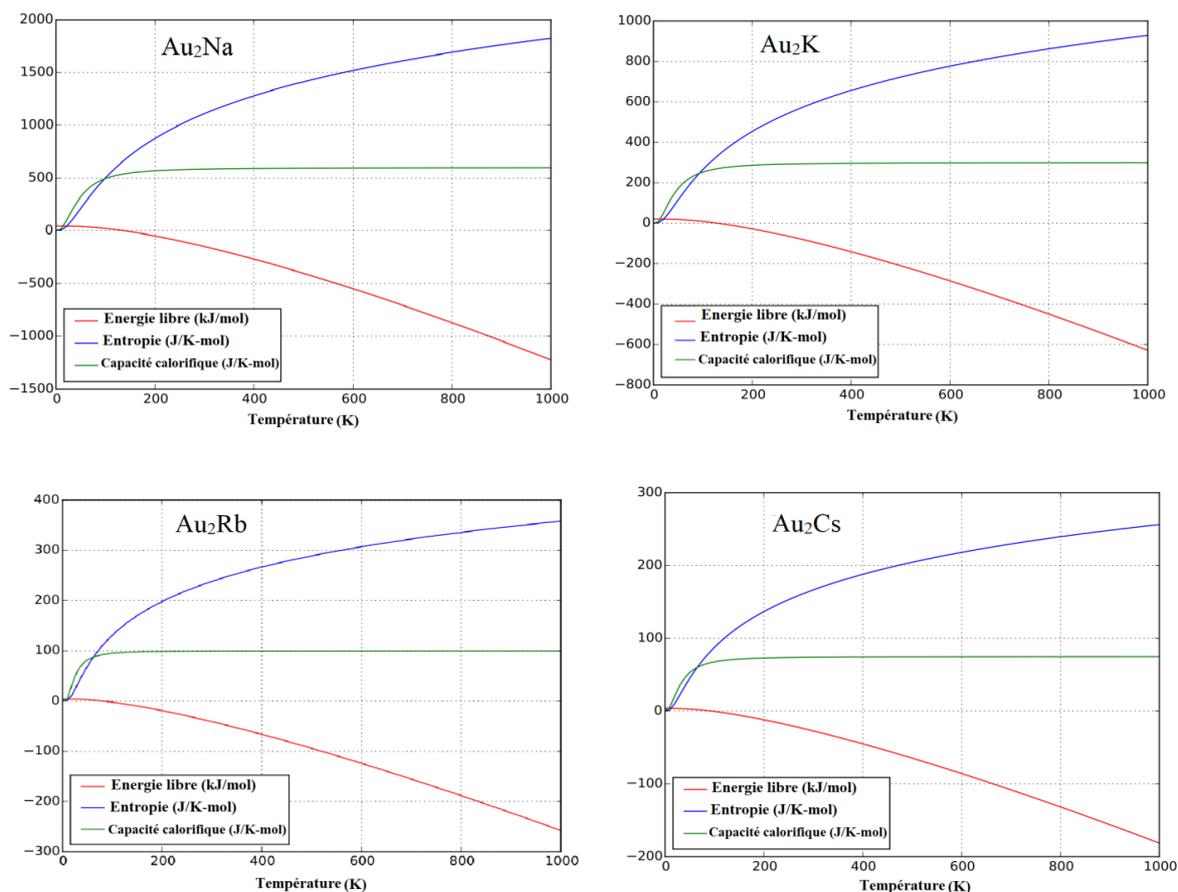


Figure III.9 : Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température pour les composés Au_2M dans les structures considérées.

III.4.1.2.4. Propriétés électroniques

Les courbes de bande électroniques tracées sur la **Figure III.10**, montrent le grand chevauchement entre les bandes de valence et de conduction dans le cristal Au_2Na . Il est moins chevauché dans le composé Au_2K , tandis que les deux intermétalliques Au_2R et Au_2Cs sont pénétrés près du niveau de Fermi par au moins une branche de fréquence de la bande de conduction.

On peut conclure que tous les composés de cette série se comportent comme des métaux. Ce résultat est confirmé par la densité totale d'états (TDOS) (**Figure III.11**).

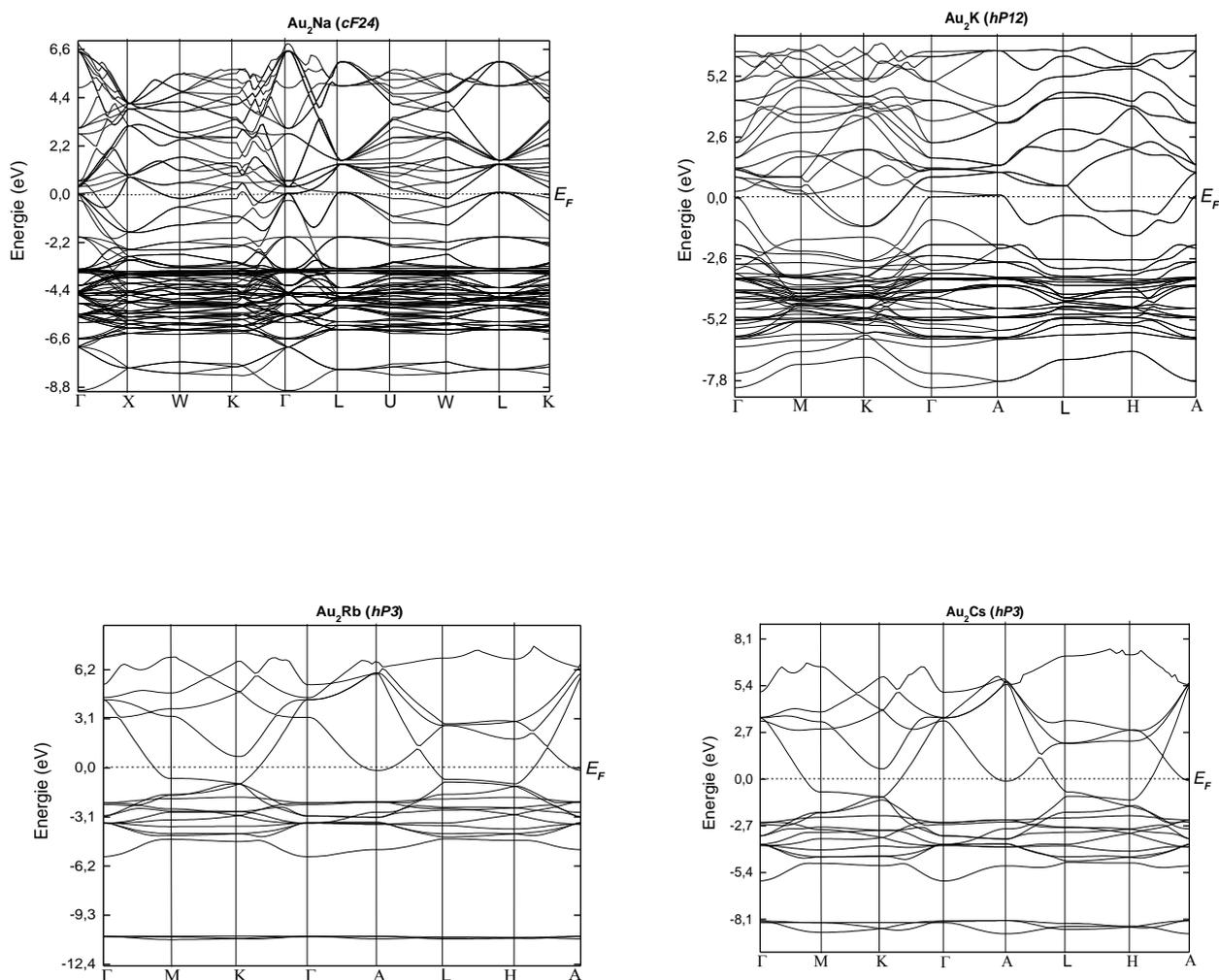


Figure III.10 : Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés Au_2M dans les structures considérées.

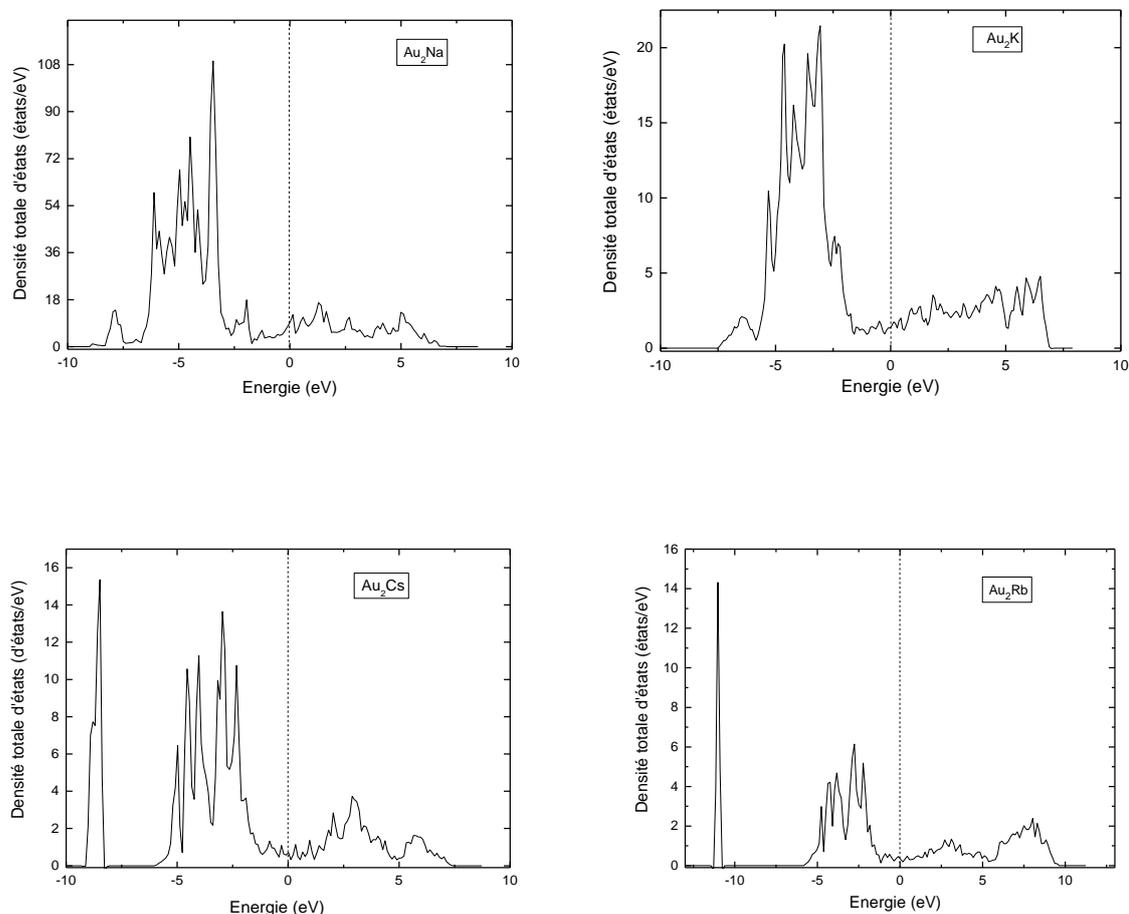


Figure III.11 : Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés Au_2M dans les structures considérées.

III.4.1.3. Les composés de formule AuM

III.4.1.3.1. Propriétés structurales

Les deux composés AuRb et AuCs cristallisent dans la structure cubique CsCl ($cP2$), de groupe spatial ($Pm\bar{3}m$) et leurs constantes de réseau sont, $a_{exp} = 4.0980$ et 4.232 \AA [59] pour AuRb et AuCs, respectivement, les atomes du composé ordonnées ; Au en 1a (0, 0, 0) et M en 1b (0,5, 0,5, 0,5) dans la maille élémentaire. Les constantes de réseau calculées sont $a_{cal} = 4,193 \text{ \AA}$ et $4,3256 \text{ \AA}$ pour AuRb et AuCs, respectivement. Ils sont énergétiquement stables avec les valeurs d'enthalpies de formation calculées situées sur la ligne des états fondamentaux (**Figure III.1 (c) et (d)**).

Les structures des composés intermétalliques AuNa et AuK sont inconnues, la structure CsCl ($cP2$) est la structure la plus stable proposée et acceptée pour les deux composés [26-28]. Notre calcul montre que le composé AuK est énergétiquement stable dans la structure supposée CsCl ($cP2$) avec la valeur la plus basse d'enthalpie de formation -28,91 kJ/mol, qui respecte la ligne des états fondamentaux (**Figure III.1 (b)**).

Au Contraire, pour le composé AuNa, on a calculé les enthalpies de formation de neuf structures suggérées (**Figure III.12**) et leurs résultats sont listés dans le **Tableau III.7**. Les résultats optimisés pour ces neuf structures proposées ont donné une enthalpie de formation minimum pour AuNa dans la structure proposée NiAs ($hP4$) et égale à -31,046 kJ/mol. Parmi toutes ces structures, cette valeur est située au dessus d'environ 2,9 kJ/mol à la ligne des états fondamentaux (**Figure III.1 (a)**), donc énergétiquement proches pour être stables à 0 K.

D'après nos résultats on remarque que, les valeurs des paramètres de maille augmentent de AuNa à AuCs, avec la diminution des valeurs des enthalpies de formation de ces composés.

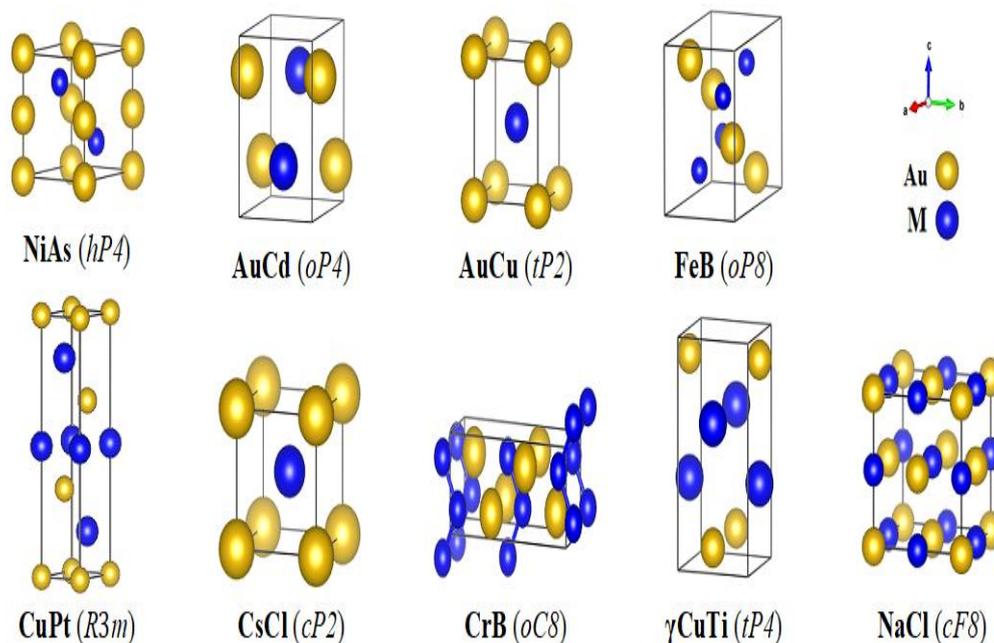


Figure III.12 : Structures cristallines proposées pour les composés intermétalliques de formule AuM .

Tableau III.7 : Paramètres de maille (Å) et enthalpies de formation (kJ/mol) calculés des composés AuM dans les structures considérées.

Composé	Prototype	Paramètres de maille			ΔH_f	Méthode	Référence	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>				
AuNa	NiAs (<i>hP4</i>)	4.680		5.354	-31.046	GGA	Ce travail	
	AuCd (<i>oP4</i>)	5.154	2.872	5.438	-30.616	GGA	Ce travail	
	AuCu (<i>tP2</i>)	3.0658		4.265	-27.746	GGA	Ce travail	
	FeB (<i>oP8</i>)	8.499	4.331	4.3308	-27.473	GGA	Ce travail	
	CsCl (<i>cP2</i>)		3.4745			-27.307	GGA	Ce travail
						-10.485	Autre	[27]
			3.463				LDA	[26]
	CrB (<i>oC8</i>)	5.692	5.922	5.031	-16.889	GGA	Ce travail	
	CuPt (<i>R$\bar{3}$m</i>)	3.028		14.81	-15.624	GGA	Ce travail	
	NaCl (<i>cF8</i>)		5.927			-15.573	GGA	Ce travail
						LDA	[26]	
	γ CuTi (<i>tP4</i>)	3.548		5.957	-15.205	GGA	Ce travail	
AuK	CsCl (<i>cP2</i>)	4.0233			-28.91	GGA	Ce travail	
					-1.0485	Autre	[27]	
		3.903				LDA	[26]	
		4.043				GGA	[28]	
AuRb	CsCl (<i>cP2</i>)	4.1931			-25.737	GGA	Ce travail	
					+34.09	Autre	[27]	
		4.0630				LDA	[26]	
		4.1935			-28.3	GGA	[29]	
		4.222				GGA	[28]	
		4.0980				Exp.	[59]	
AuCs	CsCl (<i>cP2</i>)	4.3256			-32.0796	GGA	Ce travail	
					+6.556	Autre	[27]	
		4.232				LDA	[26]	
		4.219				GGA	[29]	
		4.376				GGA	[28]	
		4.258				Exp.	[59]	

III.4.1.3.2. Propriétés mécaniques

Le calcul des constantes élastiques et des modules d'élasticité pour les composés AuM sont présentés dans le **Tableau III.8**, sauf que le composé $AuNa$ dans la structure cubique $CsCl$ ($cP2$) est instable mécaniquement (la condition de stabilité n'est pas satisfaite, $C_{11} < C_{12}$) [48, 49], les composés $AuRb$, $AuCs$ et précisément AuK , sont stables mécaniquement.

Les conditions de stabilité [48-50] sont satisfaites dans la structure suggérée hexagonale $NiAs$ ($hP4$) pour le composé $AuNa$, donc il est mécaniquement stable.

Les résultats montrent que le composé $AuNa$ est le plus résistant et le plus rigide dans la formule AuM avec les valeurs les plus élevées du module de compressibilité 33,19 GPa et du module de Young 45,21 GPa. Le composé le moins résistant est $AuCs$ ($B = 11,94$ GPa), c'est donc le plus compressible et moins rigide est $AuRb$ ($E = 17,02$ GPa).

Le module de compressibilité B , le module de cisaillement G et le module de Young E de ces intermétalliques diminuent à mesure que la valeur de la constante de la maille cristalline augmente.

Tous les composés AuM sont des caractères ioniques, les valeurs du coefficient de Poisson (ν) de ces composés sont dans la limite de 0,25 (**Tableau III.8**).

Les deux composés $AuNa$ et $AuRb$ dans cette formule sont des matériaux ductiles avec des valeurs 1,87 et 1,95 supérieures à 1,75 [54], respectivement, à l'inverse les deux composés AuK et $AuCs$ sont des matériaux fragiles avec la même valeur 1,64.

Suivant à nos valeurs répertoriées dans le **Tableau III.9**, nous observons que tous les intermétalliques dans la structure considérée ont une propriété élastique anisotrope ($A \neq 1$).

Les valeurs les plus élevées de la température de Debye θ_D et de la vitesse acoustique moyenne v_m sont données par $AuNa$ avec 228,14 K et 2253,789 m/s, respectivement; tandis que $AuCs$ a les valeurs les plus faibles 101,12 K et 1165,84 m/s, respectivement.

A travers cette série (de Na à Cs) les valeurs de θ_D et v_m diminuent à mesure que la constante de maille augmente.

Tableau III.8 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés de formule AuM dans les structures considérées.

	AuNa	AuK	AuRb	AuCs
C_{11}	44.8	24.2	23.3	21.0
C_{12}	14.9	9.1	7.7	7.4
C_{13}	20.0			
C_{33}	132.0			
C_{44}	13.6	9.3	6.0	7.6
C_{66}	14.9			
B	32.91	14.12	12.93	11.94
		28.0 ^a	23.0 ^a	25.0 ^a
		17.6 ^b	13.9 ^b	11.9 ^b
		15.0 ^c	20.0 ^c	16.0 ^c
G	17.78	8.59	6.64	7.28
E	45.20	21.43	17.02	18.15
ν	0.27	0.25	0.28	0.25
B/G	1.85	1.64	1.95	1.64

^aLMTO [27], ^bAb-initio LDA [26], ^cExperimental [27].

Tableau III.9 : Densité volumique ρ (g/cm³), vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m (m/s), température de Debye θ_D (K) et facteur d'anisotropie A calculés des composés AuM dans les structures considérées.

Composé	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D	A
AuNa	8.719	3622.824	2024.544	2253.789	228.14	0.94
AuK	6.0156	2429.40	1194.967	1341.79	125.12	1.23
AuRb	6.349	1852.29	1022.66	1139.55	101.96	0.77
AuCs	6.600	1816.538	1050.255	1165.84	101.12	1.12

III.4.1.3.3. Propriétés thermodynamiques

III.4.1.3.3.A. Dispersion de phonons

Le but consiste à calculer les propriétés dynamiques des vibrations de réseau cristallin pour les composés intermétalliques AuM en étudiant les spectres des phonons, afin de confirmer leur stabilité thermodynamique dans les structures considérées CsCl (*cP2*) et AsNi (*hP4*).

À cet égard, nous avons obtenu des spectres négatifs dans les vibrations des phonons pour AuNa dans la structure CsCl (*cP2*), donc cette structure est dynamiquement instable. La structure NiAs (*hP4*) a montré des fréquences positives de courbe de phonon (**Figure III.13**), indiquant la stabilité dynamique de cette structure considérée pour le composé AuNa.

Le composé AuK possède des fréquences positives dans la structure considérée CsCl (*cP2*), ce qui a confirmé sa stabilité thermodynamique, et renforce sa stabilité énergétique et mécanique. Les intermétalliques AuRb et AuCs sont dynamiquement stables, ils sont confirmés par l'absence de branches négatives dans les courbes de dispersion des phonons.

Puisque il y a (2 atomes) et (4 atomes) par maille élémentaire dans les structures (*cP2*) et (*hP4*), respectivement. Nous devons obtenir six fréquences ou branches (trois branches acoustiques et trois branches optiques dans *cP2*), et douze (trois branches acoustiques et neuf branches optiques en *hP4*) dans les courbes de dispersion des phonons.

Toutes les courbes sans AuNa présentent une bande interdite entre les modes acoustiques et optiques, où elle est plus importante à partir du composé AuK jusqu'à ce qu'elle disparaisse au niveau de AuCs. Cette bande interdite apparaît à cause de la différence des masses atomiques de Au et de l'élément alcalin.

III.4.1.3.3.B. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont tracées sur la **Figure III.14**, à basse température ($T < 100$ K) nous observons que la capacité calorifique (C_V) augmente avec l'augmentation de la température pour tous les composés AuM selon la loi de Debye [55].

A $T > 100$ K, la loi de Dulong-Petit [49] est vérifiée $C_V(T) = 3nNK_B = 50$ et 100 J/K-mol pour CsCl (*cP2*) et AsNi (*hP4*) respectivement.

On remarque qu'avec l'augmentation de la température l'entropie (S) est augmentée, au contraire à l'énergie libre (F).

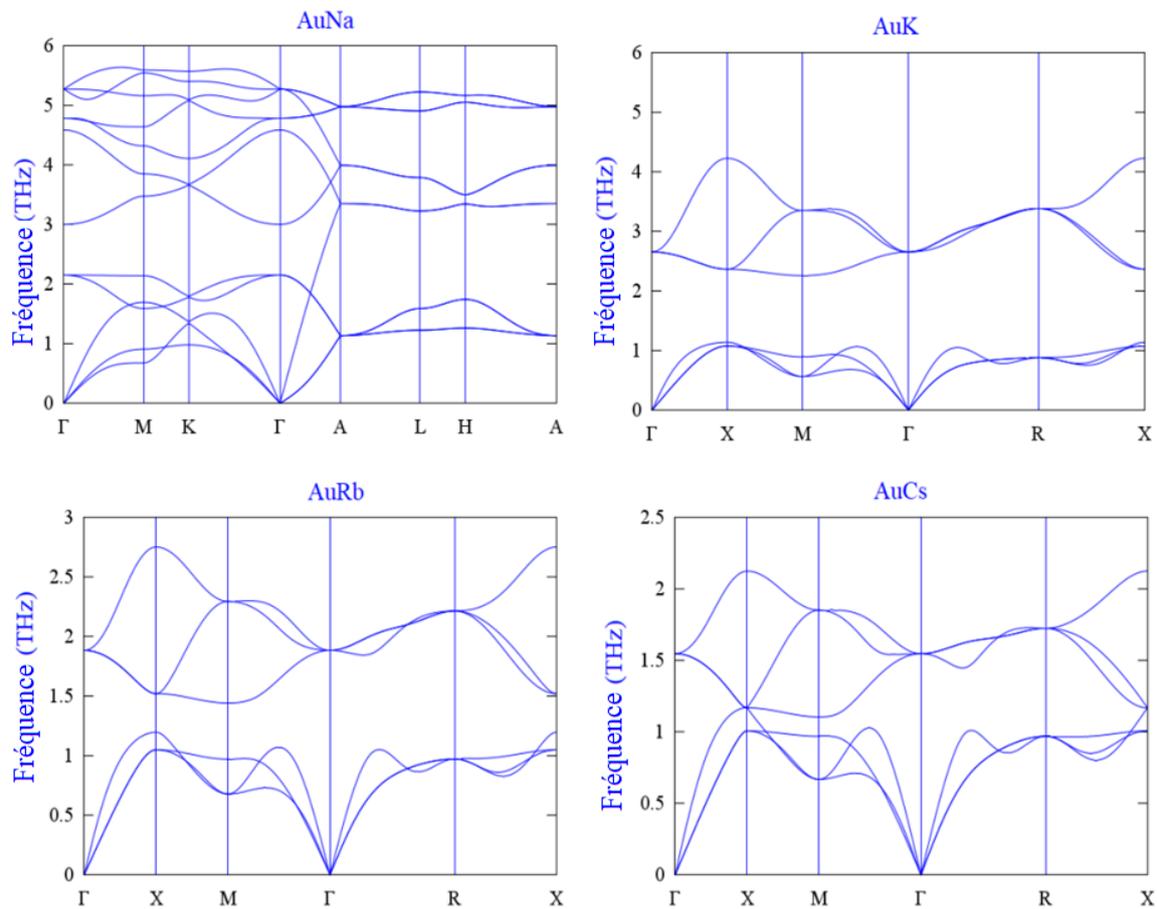


Figure III.13 : Courbes des dispersions de phonons calculées des composés AuM dans les structures considérées.

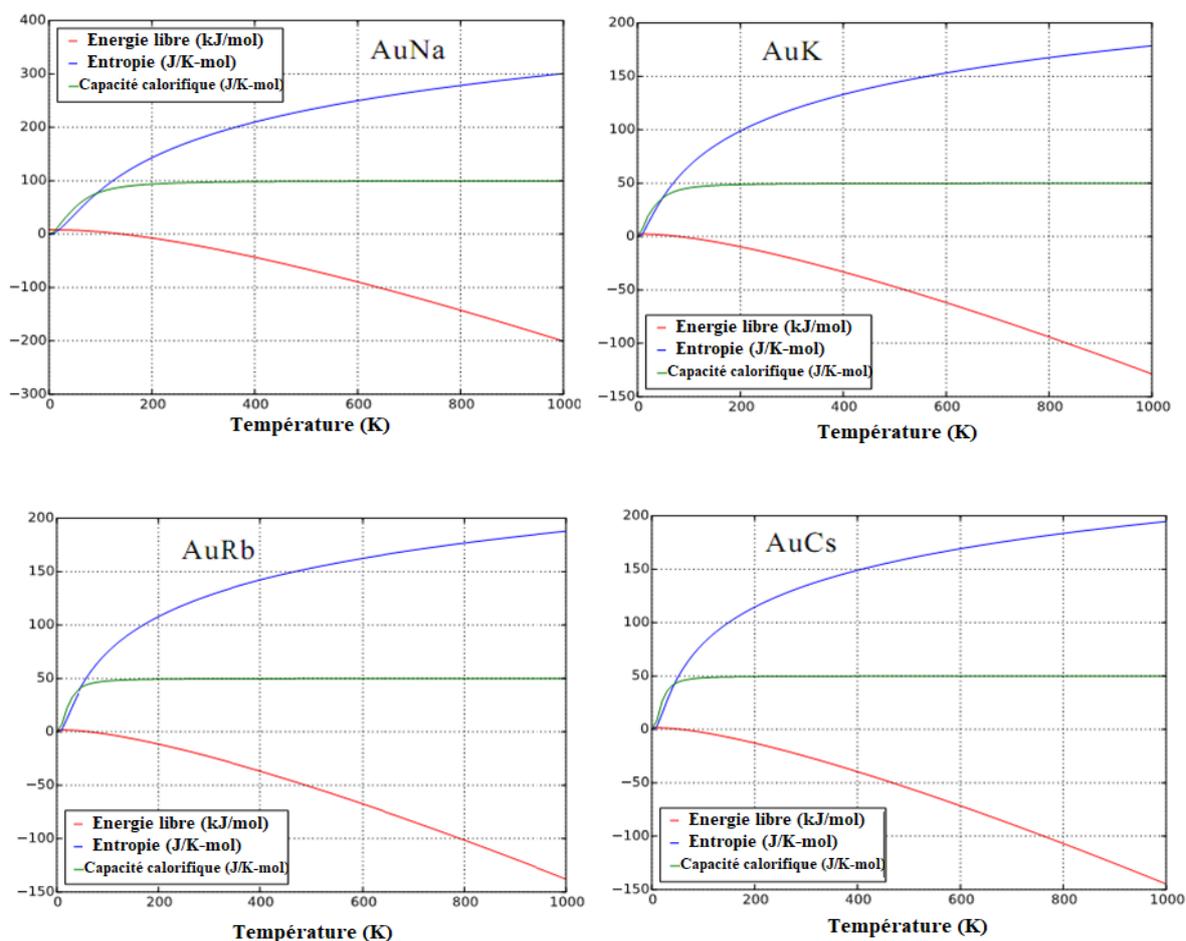


Figure III.14 : Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés AuM dans les structures considérées.

III.4.1.3.4. Propriétés électroniques

La raison pour laquelle les théoriciens s'intéressent aux structures électroniques des séries métal-alcalin-or est que les équiatomiques AuM ne sont pas tous métalliques [27].

De plus, en procédant à travers la série $AuLi$ à $AuCs$, une transition métal-semi-conducteur semble se produire entre AuK et $AuRb$ [27]; Ceci a été confirmé expérimentalement [60] et les données optiques montrent que le $AuCs$ intermétallique est un semi-conducteur avec une bande interdite 2,6 eV [13].

Les **Figure III.15** et **Figure III.16** illustrent nos résultats électroniques pour les alliages de cette série sur les courbes de bandes électroniques et la densité totale des états

(TDOS) respectivement. Nous avons confirmé que les composés AuNa et AuK ont la propriété de métal et les composés AuRb et AuCs ont le caractère d'un semi-conducteur avec une bande interdite indirecte ($R \rightarrow X$) pour les deux composés où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point de haute symétrie R et X respectivement, avec des valeurs estimées de 0,3583 et 1,4274 eV, respectivement (**Tableau III.10**). Les caractères et les valeurs des bandes interdites sont en bon accord avec la théorie [27].

Toutes les valeurs calculées de la bande interdite d'AuCs sont inférieures à la valeur expérimentale 2,6 eV [13]. C'est l'un des inconvénients de l'approximation GGA qui se caractérise par une sous estimation de la bande interdite.

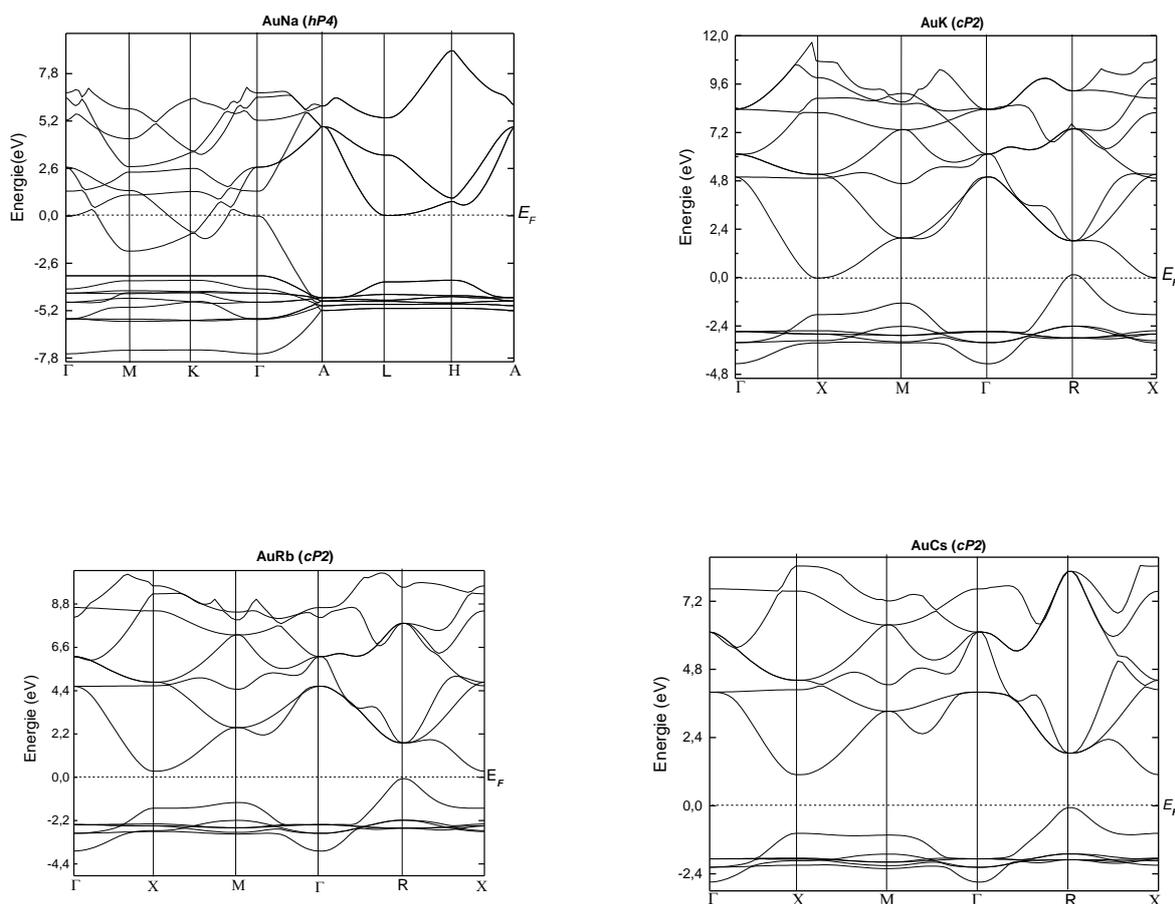


Figure III.15 : Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés AuM dans les structures considérées.

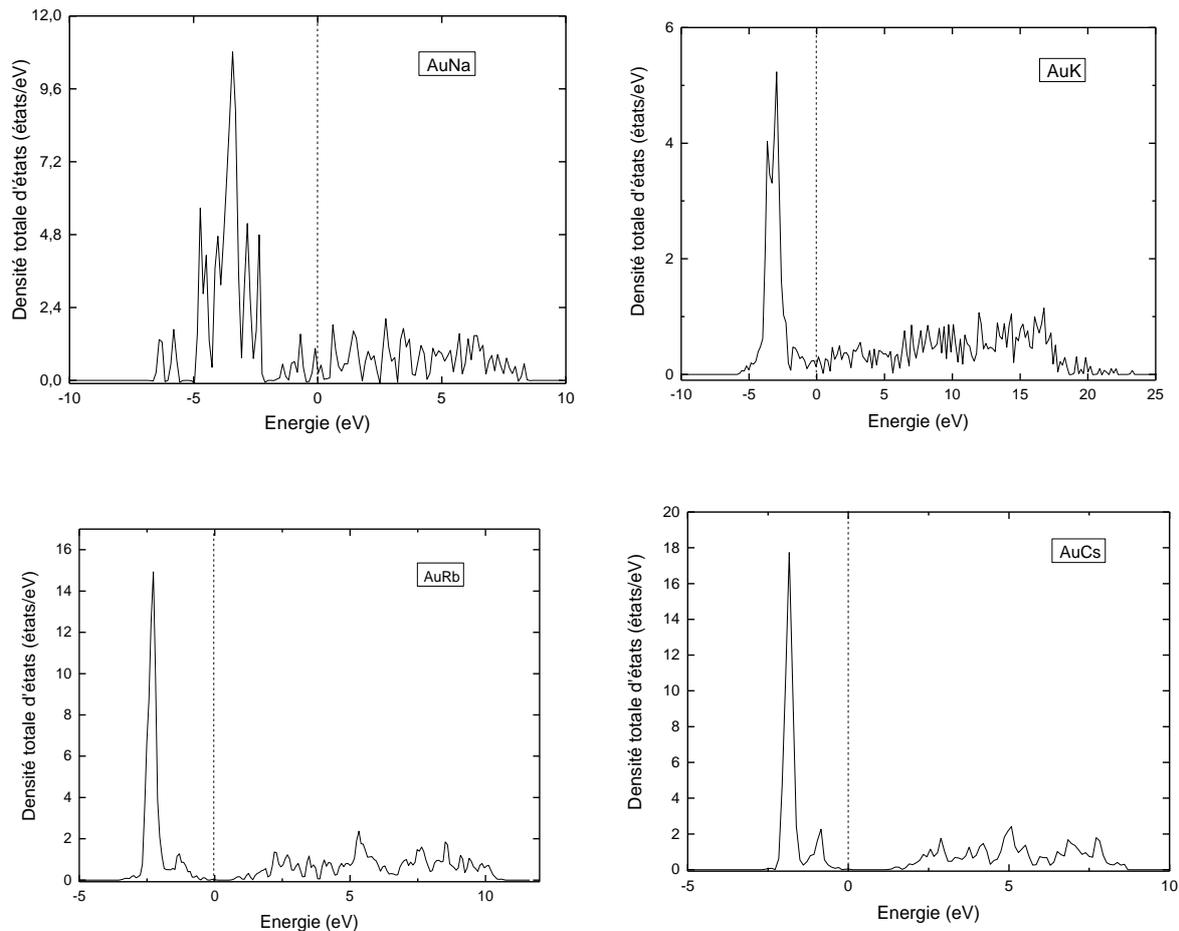


Figure III.16 : Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés AuM dans les structures considérées.

• *Les structures électroniques des composés AuK , $AuRb$ et $AuCs$ sous pression modérée*

La **Figure III.17**, montre les courbes de bande d'énergies calculées (sous pression modérée) pour les composés AuK , $AuRb$ et $AuCs$ suivant l'équation de Birch-Murguant [61-63]. Nos calculs ont confirmé le déroulement d'une transition métal-semiconducteur entre AuK et $AuRb$ [27]. Notre résultat montre que, le composé métallique AuK devient un semiconducteur sous pression modérée \sim (-3 GPa) avec une bande interdite indirecte dans la direction de haute symétrie ($R \rightarrow X$) avec une valeur estimée de 1,62 eV. De plus, les deux semiconducteurs $AuRb$ et $AuCs$ se comportent comme un métal avec l'absence de la bande interdite (des branches traversent le niveau de Fermi) et ce au cours de l'application d'une pression modérée \sim (3 GPa).

Tableau III.10 : Bandes interdites (E_g) calculées des composés AuRb et AuCs.

Composé	E_g (eV)	Méthode	Référence
AuRb	0.3583	GGA	Ce travail
	0.33	Autre	[27]
AuCs	1.4274	GGA	Ce travail
	1.22	Autre	[27]
	0.91	GGA	[64]
	2.6	Exp.	[13]

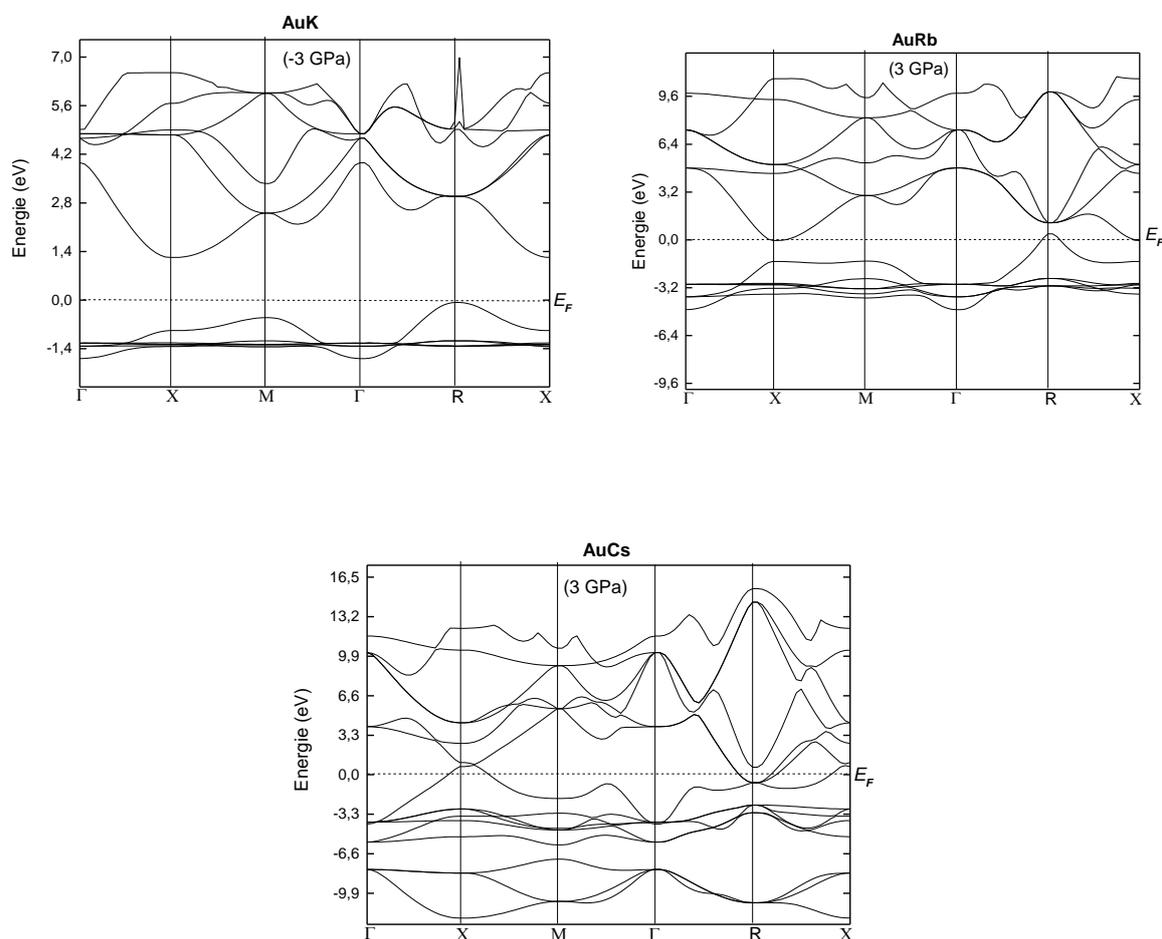


Figure III.17 : Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés sous pression modérée : AuK (-3 GPa), AuRb (3 GPa), AuCs (3GPa).

III.4.1.4. Les composés de formule AuM_2

III.4.1.4.1. Propriétés structurales

Les composés de la dernière formule AuM_2 qui ont été étudiés sont situés à la composition 66,67 % de M. Le seul intermétallique trouvé expérimentalement dans tous les systèmes binaires est $AuNa_2$ avec la structure cristalline Al_2Cu ($tI12$) [16]. Les atomes dans la maille élémentaire sont, Au en position 4a (0, 0, 1/4), Na en position 8h (0.1579, 0.6579, 0) et les paramètres treillis $a_{exp}=7.4149 \text{ \AA}$, $c_{exp}=5.5219 \text{ \AA}$ [65] en accord avec notre calcul ab initio $a_{cal} = 7.3987 \text{ \AA}$ et $c_{cal} = 5.60769 \text{ \AA}$.

$AuNa_2$ est énergétiquement stable, son enthalpie de formation respecte la ligne des états fondamentaux (**Figure III.1 (a)**). L'intérêt de ce travail est d'une part, de déterminer la structure de AuK_2 qui est rapportée expérimentalement [18] et d'autre part, d'inclure deux nouveaux composés intermétalliques $AuRb_2$ et $AuCs_2$ dans leurs systèmes [17, 19] de manière similaire aux paragraphes précédents.

Nous avons étudié la stabilité énergétique de dix structures proposées (**Figure III.18**), dont les valeurs optimisées des paramètres structuraux de la maille et les enthalpies de formation de ces dix structures listées dans le **Tableau III.11**, indiquent que les structures suggérées Al_2Cu ($tI12$) pour le composé AuK_2 (la même structure de $AuNa_2$) et $MoSi_2$ ($tI6$) pour les deux composés $AuRb_2$ et $AuCs_2$ sont les structures les plus stables énergétiquement avec les valeurs d'enthalpies de formation les plus basses -21,52, -18,45 et -19,94 kJ/mol respectivement, et ils respectent également la ligne des états fondamentaux (**Figure III.1 (b)**, (c) et (d)).

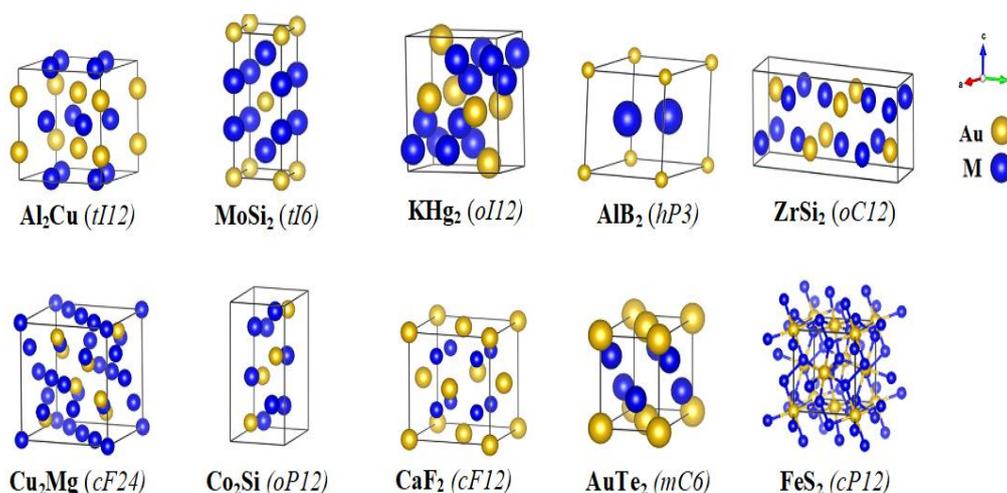


Figure III.18 : Structures cristallines proposées pour les composés intermétalliques de formule AuM_2 .

Tableau III.11 : Paramètres de maille (Å) et enthalpies de formation (kJ/mol) calculés des composés AuM_2 dans les structures considérées.

Composé	Prototype	Paramètres de maille			ΔH_f
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
AuNa ₂	Al ₂ Cu (<i>tI12</i>)	7.3987		5.60769	-30.0245
		7.38 ^a		5.63	
		7.4149 ^b		5.5219	
AuK ₂	Al ₂ Cu (<i>tI12</i>)	8.1004		7.4416	-21.522
	MoSi ₂ (<i>tI6</i>)	4.077		15.61	-20.819
	Co ₂ Si (<i>oP12</i>)	8.174	5.367	10.582	-20.392
	KHg ₂ (<i>oI12</i>)	4.15	8.0547	16.13	-19.98
	CaF ₂ (<i>cF12</i>)	8.00			-18.826
	FeS ₂ (<i>cP12</i>)	8.176			-16.757
	AuTe ₂ (<i>mC6</i>)	8.096	5.928	4.910	-14.828
	ZrSi ₂ (<i>oC12</i>)	4.402	16.488	5.636	-11.28
	AlB ₂ (<i>hP3</i>)	5.644		3.724	-4.79
	Cu ₂ Mg (<i>cF24</i>)	9.868			+21.72
	AuRb ₂	Al ₂ Cu (<i>tI12</i>)	8.513		7.995
		8.5474 ^c		8.052	-18.80 ^c
MoSi ₂ (<i>tI6</i>)		4.304		16.61	-19.268
Co ₂ Si (<i>oP12</i>)		8.624	5.659	11.047	-17.844
KHg ₂ (<i>oI12</i>)		7.85	8.863	9.289	-2.932
CaF ₂ (<i>cF12</i>)		8.352			-17.049
FeS ₂ (<i>cP12</i>)		8.555			-15.287
AuTe ₂ (<i>mC6</i>)		8.0615	4.863	7.948	-15.269
ZrSi ₂ (<i>oC12</i>)		4.367	24.114	5.897	-15.900

	AlB_2 (<i>hP3</i>)	6.015		4.022	+1.144
	Cu_2Mg (<i>cF24</i>)	10.747			+24.06
$AuCs_2$	Al_2Cu (<i>tI12</i>)	8.8172		8.5189	-19.944
	$MoSi_2$ (<i>tI6</i>)	4.4897		17.5367	-22.120
	Co_2Si (<i>oP12</i>)	9.283	5.830	11.439	-19.568
	KHg_2 (<i>oI12</i>)	8.459	9.392	9.522	-5.970
	CaF_2 (<i>cF12</i>)	8.423			-18.820
	FeS_2 (<i>cP12</i>)	8.941			-18.552
	$AuTe_2$ (<i>mC6</i>)	8.769		8.050	-19.846
	$ZrSi_2$ (<i>oC12</i>)	4.850	5.074	6.474	-9.542
	AlB_2 (<i>hP3</i>)	6.314	17.929	4.196	+25.26
	Cu_2Mg (<i>cF24</i>)	11.512			+24.17

^aMHM [9], ^bExpérimental [65], ^cGGA [29].

III.4.1.4.2. Propriétés mécaniques

Les valeurs des constantes élastiques C_{ij} calculées, pour les quatre composés dans les deux structures considérées, $AuNa_2$ et AuK_2 (sans structure) dans la structure Al_2Cu (*tI12*) et les deux nouveaux composés incluant $AuRb_2$ et $AuCs_2$ dans la structure $MoSi_2$ (*tI6*) sont répertoriées dans le **Tableau III.12**. Ces valeurs ont confirmé les conditions de stabilité mécanique [49]. Alors, la stabilité mécanique du composé AuK_2 est confirmée dans la structure Al_2Cu (*tI12*) et celle des deux composés $AuRb_2$ et $AuCs_2$ dans la structure $MoSi_2$ (*tI6*).

De plus, on constate que, les valeurs des modules élastiques calculées : le module de compressibilité B , de cisaillement G et de Young E diminuent avec l'augmentation des paramètres de réseaux à travers cette série (de Na à Cs).

À partir des valeurs plus élevées du composé $AuNa_2$ avec ($B = 28,36$ GPa), ($G = 21,84$ GPa) et ($E = 52,14$ GPa), respectivement, aux valeurs inférieures du composé $AuCs_2$ avec (B

$= 7.14$ GPa), ($G = 3.81$ GPa) et ($E = 9.71$ GPa), respectivement. Il est également conclure que, $AuNa_2$ est le matériau le moins compressible, et le plus stable mécaniquement et il est le plus rigide que les autres composés, alors que, $AuCs_2$ est le matériau le plus compressible, et le moins rigide que les autres composés dans les structures considérées dans la formule AuM_2 .

Concernant la propriété de la ductilité (B/G) [54], AuK_2 , et ($AuRb_2$, $AuCs_2$) sont ductiles avec les valeurs 1.82, 1.97, 1.87, respectivement, ils sont supérieurs à 1.75, dans les structures considérées Al_2Cu ($tI12$) et $MoSi_2$ ($tI6$), respectivement.

Au contraire, le composé $AuNa_2$ à une nature fragile avec une valeur égale à 1,3. Les composés de la formule AuM_2 ont des caractères ioniques dont les valeurs de coefficient de Poisson sont en limite du ($\nu \approx 0,25$).

A partir de nos résultats, rapportés dans le **Tableau III.13**, tous les composés de cette série ont des propriétés élastiques d'anisotropie ($A \neq 1$).

Le composé d'or sodium ($AuNa_2$) a également les valeurs les plus élevées de la température de Debye avec 226,41 K et la vitesse du son moyenne avec 2240,38 m/s ; tandis que, le $AuCs_2$ donne les valeurs les plus basses des ces grandeurs avec 83.36 K et 1038.34 m/s, dans tous les composés de cette série.

Tableau III.12 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés de formule AuM_2 dans les structures considérées.

	AuNa₂	AuK₂	AuRb₂	AuCs₂
C_{11}	41.1	20.3	13.5	14.3
C_{12}	16.8	8.1	6.5	4.1
C_{13}	7.5	7.4	4.4	3.5
C_{33}	132.9	16.8	14.7	13.7
C_{44}	22.4	6.2	3.8	3.1

C_{66}	15.9	7.5	4.1	3.0
B	28.37	11.40	8.02	7.14
G	21.84	6.25	4.08	3.81
E	52.14	15.84	10.46	9.71
v	0.19	0.27	0.28	0.27
B/G	1.3	1.82	1.97	1.87

Tableau III.13 : Densité volumique ρ (g/cm^3), vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m (m/s), température de Debye θ_D (K) et facteur d'anisotropie A calculés des composés AuM_2 dans les structures considérées.

Composé	ρ	v_l	v_t	v_m	θ_D	A
$AuNa_2$	5.296	3294.75	2030.73	2240.38	226.41	1.37
AuK_2	3.767	2288.77	1288.08	1433.11	123.81	0.36
$AuRb_2$	3.988	3374.96	1011.44	1152.67	96.92	0.37
$AuCs_2$	4.38	1670.32	932.67	1038.34	83.36	0.55

III.4.1.4.3. Propriétés thermodynamiques

III.4.1.4.3.A. Dispersion de phonons

La stabilité thermodynamique du composé $AuCs_2$, dans sa structures considérée $MoSi_2$ ($tI6$) est confirmée par la présence des fréquences positives dans sa courbe de dispersion des phonons, tandis que les courbes des composés AuK_2 et $AuRb_2$ dans les structures Al_2Cu ($tI12$)

et $MoSi_2$ ($tI6$) respectivement, présentent des fréquences négatives (**Figure III.19**), donc avons supposé que ces structures sont dynamiquement instables.

Le nouveau composé inclut $AuCs_2$ dans la structure $MoSi_2$ ($tI6$) qui est thermodynamiquement stable et aucune fréquence négative n'est apparue (**Figure III.19**).

III.4.1.4.3.B. Propriétés thermiques

A partir de la **Figure III.20**, nous pouvons voir qu'à $T < 100$ K pour tous les composés AuM_2 , la capacité calorifique (C_V) augmente avec l'augmentation de la température T . Aux valeurs élevées de T , on s'approche de la limite asymptotique classique de $C_V(T) = 3nNK_B = 300$ J/K-mol pour $AuNa_2$ et 150 J/K-mol pour $AuCs_2$ [56].

À haute température, le changement d'entropie (S) augmente à mesure que la température augmente, alors que l'énergie libre (F) diminue avec les diminutions de température pour les deux composés $AuNa_2$ et $AuCs_2$.

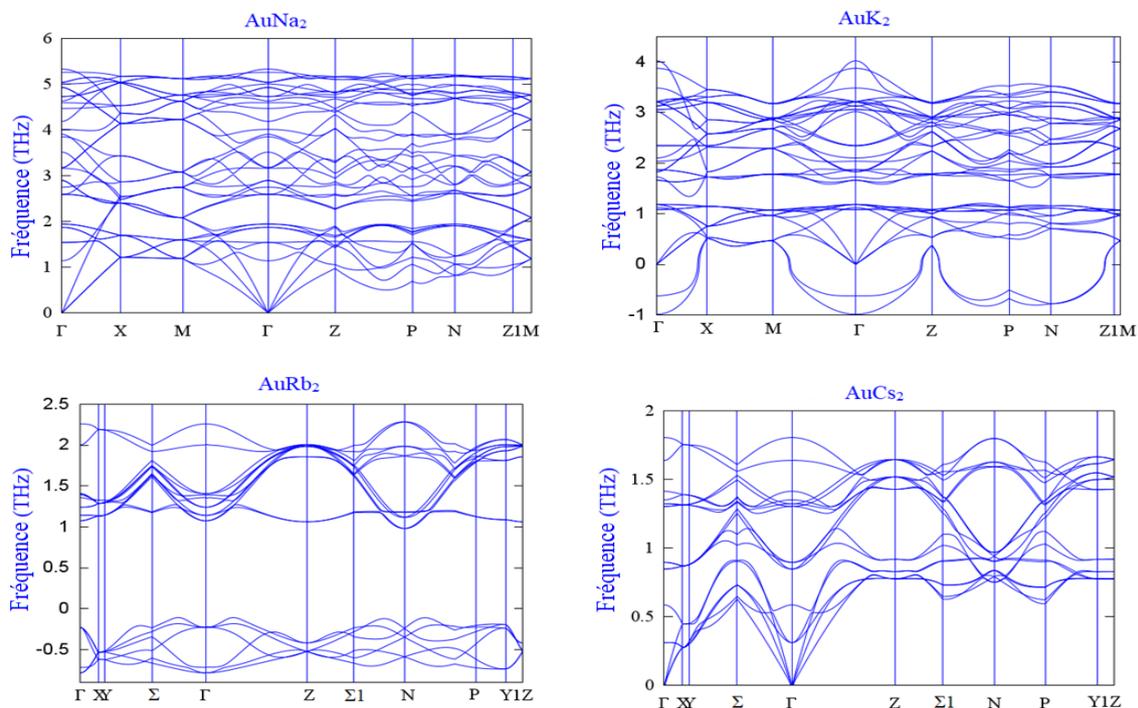


Figure III.19 : Courbes des dispersions de phonons calculées des composés AuM_2 dans les structures considérées.

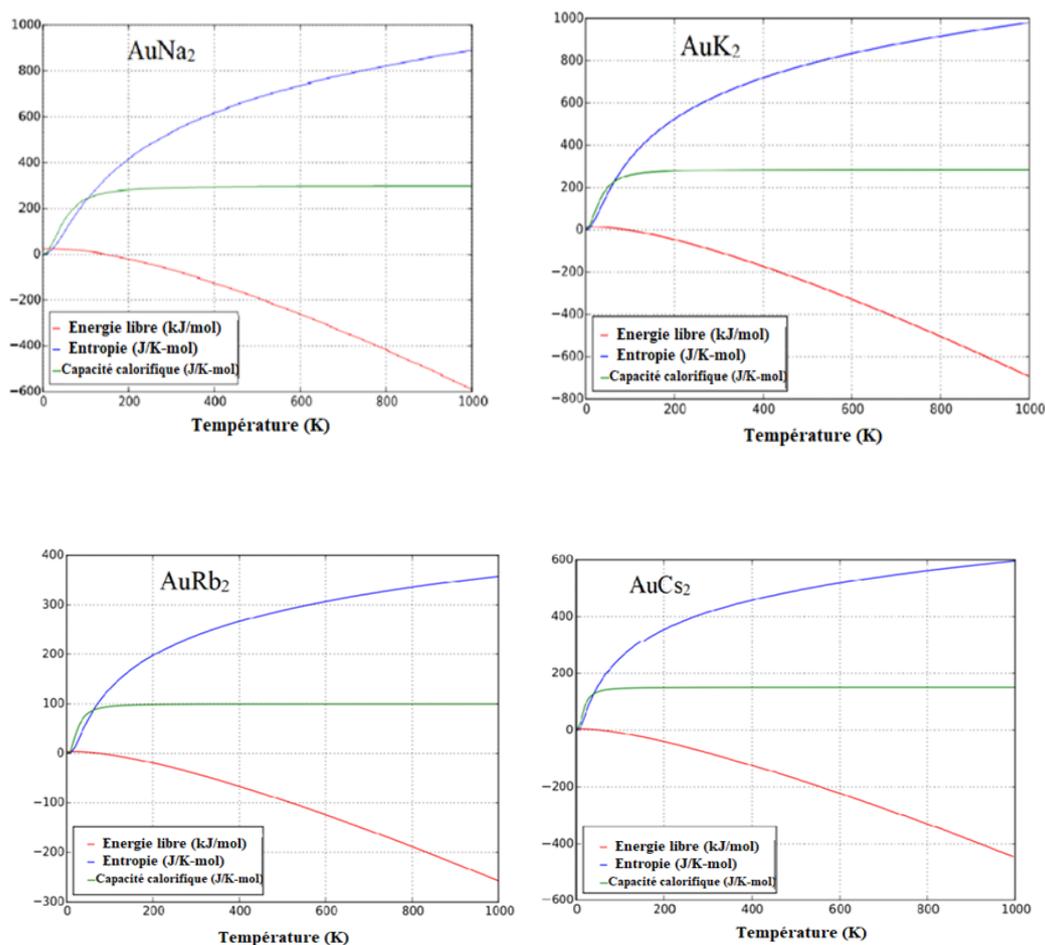


Figure III.20 : Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés AuM_2 dans les structures considérées.

III.4.1.4.4. Propriétés électroniques

Les courbes calculées des structures de bandes et de la densité totale d'états (TDOS) sont illustrées sur les **Figure III.21** et **Figure III.22**, respectivement. À partir de ces figures, tous les composés AuM_2 dans les structures considérées ont montré qu'ils présentaient des propriétés métalliques, ce qui était conformés au moins de deux bandes traversent le niveau de Fermi (E_F) dans le cas des composés AuK_2 , $AuRb_2$ et $AuCs_2$. Le composé $AuNa_2$ présente un grand chevauchement entre les bandes électroniques.

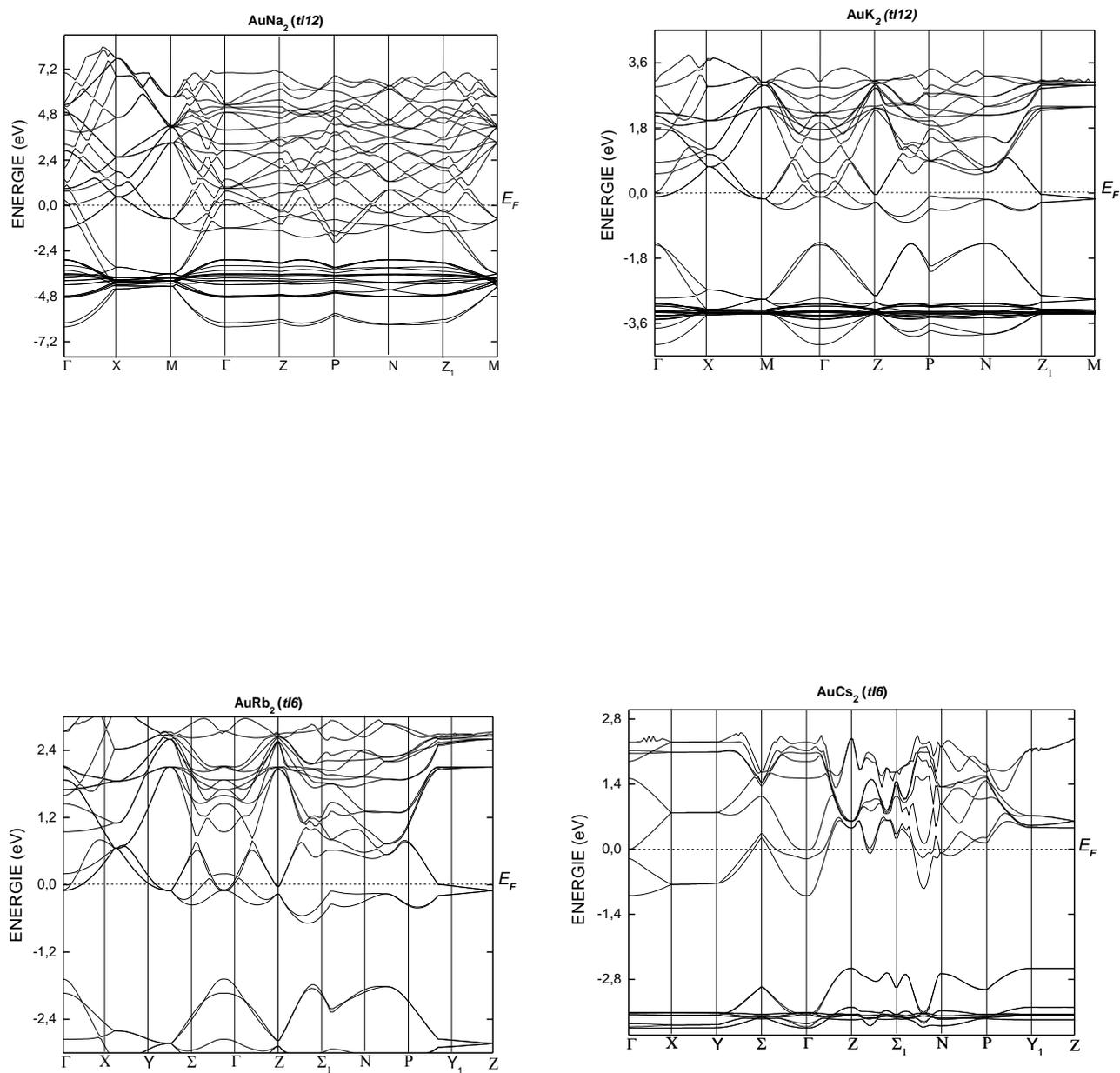


Figure III.21 : Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés AuM_2 dans les structures considérées.

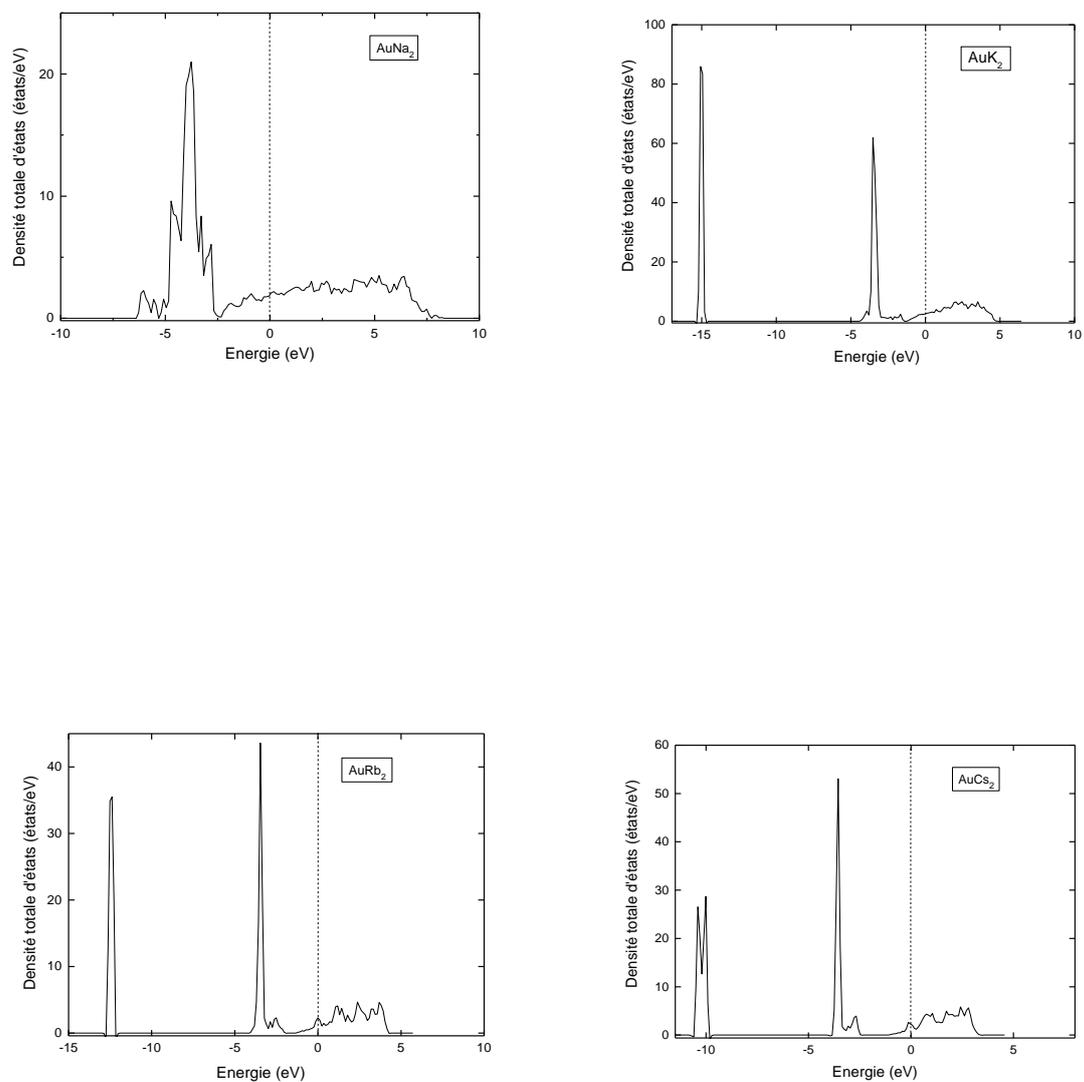


Figure III.22 : Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés AuM_2 dans les structures considérées.

III.5. Conclusion

L'étude de stabilité et les propriétés physiques associées des systèmes $Au-M$ ($M = Na, K, Rb$ et Cs) à 0 K et 0 GPa, sont investiguées en utilisant les calculs de premier principe, et les méthodes *PAW*, ainsi l'approche (GGA-PBE), pour déterminer les structures stables suggérées pour six composés : Au_5Na , Au_5Cs , Au_2Rb , $AuNa$, AuK et AuK_2 avec des structures inconnues, et trois composés ont été inclus pour la première fois : Au_2Cs , $AuRb_2$ et $AuCs_2$. Nous avons révélé la structure la plus stable pour ces composés dans les différentes formules suivant les résultats obtenus à l'issue de cette étude, et selon les états fondamentaux établis de ces systèmes comme suit :

● La formule Au_5M :

- La structure suggérée Cu_5Ca (*hP6*) pour les composés Au_5Na et Au_5Cs permet de leur conférer structure énergétiquement, mécaniquement et thermodynamiquement stable.
- Au_5K et Au_5Rb sont stables thermodynamiquement dans leur structure expérimentale Cu_5Ca (*hP6*).

● La formule Au_2M :

- La structure considérée AlB_2 (*hP3*) pour le nouveau composé Au_2Cs est une structure mécaniquement et thermodynamiquement stable et énergétiquement stable proche de 0 K.
- Le composé Au_2Rb est énergétiquement et mécaniquement stable dans la structure considérée AlB_2 (*hP3*), mais avec des modes négatives de vibration.

● La formule AuM :

- Le composé $AuNa$ est instable dans la structure $CsCl$ (*cP2*) et il est énergétiquement proche d'être stable dans la structure $NiAs$ (*hP4*) considérée à 0 K. Ce résultat est confirmé par leur stabilité mécanique et thermodynamique.
- AuK est énergétiquement et thermodynamiquement stable et peut cristalliser dans la structure considérée $CsCl$ (*cP2*). Cette structure est acceptée dans les résultats théoriques antérieurs.

● La formule AuM_2 :

- Les composés optimisés. AuK_2 dans la structure Al_2Cu (*tI12*) et le nouveau inclus $AuRb_2$ dans la structure $MoSi_2$ (*tI6*) sont énergétiquement et mécaniquement stables.

- La structure considérée de $MoSi_2$ (*tI6*) est une structure mécaniquement et thermodynamiquement stable pour le nouveau composé $AuCs_2$.
- Nous pouvons supposer que les composés AuK_2 , $AuRb_2$ et $AuCs_2$ peuvent cristalliser respectivement dans les structures considérées.
- Nous laissons le champ à l'exploration expérimentale pour infirmer ou confirmer la stabilité des composés binaires Au-M dans les différentes formules.

Références

1. Johnson, B.T., R.E. Low, and H.V. MacDonald, *Panning for the gold in health research: Incorporating studies' methodological quality in meta-analysis*. Psychology & Health, 2015. **30**(1): p. 135-152.
2. Guenther, J., et al., *Activation of aryl halides at gold (I): practical synthesis of (P, C) cyclometalated gold (III) complexes*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(5): p. 1778-1781.
3. Rudolph, M. and A.S.K. Hashmi, *Gold catalysis in total synthesis—an update*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(6): p. 2448-2462.
4. Kodiyath, R., et al., *Visible-light photodecomposition of acetaldehyde by TiO₂-coated gold nanocages: plasmon-mediated hot electron transport via defect states*. Chemical Communications, 2014. **50**(98): p. 15553-15556.
5. Au, V.K.-M., et al., *Luminescent cyclometalated N-heterocyclic carbene-containing organogold (III) complexes: synthesis, characterization, electrochemistry, and photophysical studies*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(25): p. 9076-9085.
6. Aragoni, M.C., et al., *Gold (III) Complexes of Asymmetrically Aryl-Substituted 1, 2-Dithiolene Ligands Featuring Potential-Controlled Spectroscopic Properties: An Insight into the Electronic Properties of bis (Pyren-1-yl-ethylene-1, 2-dithiolato) Gold (III)*. Chemistry—An Asian Journal, 2011. **6**(1): p. 198-208.
7. Holliday, R. and P. Goodman, *Going for gold [gold in electronics industry]*. IEE Review, 2002. **48**(3): p. 15-19.
8. Jansen, M., *The chemistry of gold as an anion*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(9): p. 1826-1835.
9. Sarmiento-Perez, R., et al., *Sodium–gold binaries: novel structures for ionic compounds from an ab initio structural search*. New Journal of Physics, 2013. **15**(11): p. 115007.
10. Yang, G., et al., *Gold as a 6p-element in dense lithium aurides*. Journal of the American Chemical Society, 2016. **138**(12): p. 4046-4052.
11. Ellis, J.E., *Adventures with substances containing metals in negative oxidation states*. Inorganic chemistry, 2006. **45**(8): p. 3167-3186.
12. F. Sommer, D.E., B. Predel and R.W. Schmutzler, *A Trubite to Carl Wagner, AIME, Marrendale*. Chemical Metallurgy, 1981: p. 19-27.

13. Spicer, W., A. Sommer, and J. White, *Studies of the semiconducting properties of the compound CsAu*. Physical review, 1959. **115**(1): p. 57.
14. Ferro, R., et al., *A survey of gold intermetallic chemistry*. Gold Bulletin, 2003. **36**(2): p. 39-50.
15. G. Keinast and J. Verma, Z.A., *Allg. Chem*, (1961(310,): p. 143-169.
16. Pelton, A., *The Au– Na (Gold-Sodium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986. **7**(2): p. 136-139.
17. Pelton, A., *The Au– Rb (Gold-Rubidium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986. **7**(2): p. 139-142.
18. Pelton, A., *The Au– K (Gold-Potassium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986. **7**(1): p. 23-25.
19. Pelton, A., *The Au– Cs (Gold-Cesium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986. **7**(1): p. 19–23
20. Mathewson, C.H., *Int. Z. Metall*, 1911. **1**: p. 81-88
21. Sommer, A., *Nature*, 1943. **152**: p. 215.
22. H. J. Ehrhorn, F.W., and W. Biltz,Z., *Anorg. Allg. Chem.*, 1937: p. 232, 307-312.
23. Ch. J. Raub and V. B. Compton, Z., *Anorg. Allg. Chem.*, 1964(332): p. 5-11.
24. Zachwieja, U., *Einkristallzüchtung und strukturverfeinerung von KAu5 und RbAu5*. J. Alloys Comp, 1993. **196**(6): p. 187-190.
25. Grosch, G. and K.-J. Range, *Chemical trends in gold alkali alloys—a DFT-study on stability and charge transfer Part II: Gold alkali alloys of the formula MAu5*. Journal of alloys and compounds, 1996. **233**(1-2): p. 39-43.
26. Grosch, G. and K.-J. Range, *Chemical trends in gold alkali alloys: A density functional theory study on stability and charge transfer Part I: Gold alkali alloys of the formula MAu*. Journal of alloys and compounds, 1996. **233**(1-2): p. 30-38.
27. Koenig, C., N. Christensen, and J. Kollar, *Electronic properties of alkali-metal—gold compounds*. Physical Review B, 1984. **29**(12): p. 6481.
28. Miao, M., et al., *On the stereochemical inertness of the auride lone pair: Ab initio studies of AAu (A= K, Rb, Cs)*. Inorganic Chemistry, 2013. **52**(14): p. 8183-8189.
29. Benmechri, A., A.S. Amer, and Y. Djaballah, *Thermodynamic Assessment (Suggestions) Of the Gold-Rubidium System*. 2014.

30. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Computational materials science, 1996. **6**(1): p. 15-50.
31. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, 1996. **54**(16): p. 11169.
32. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Physical Review B, 1993. **47**(1): p. 558.
33. Kresse, G. and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1999. **59**(3): p. 1758.
34. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.
35. Zhang, G.-X., et al., *Performance of various density-functional approximations for cohesive properties of 64 bulk solids*. New Journal of Physics, 2018. **20**(6): p. 063020.
36. Bloch, F., z.Phys, 1928. **52**(555).
37. Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1994. **50**(24): p. 17953.
38. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical Review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
39. Dove, M., *Introduction to the theory of lattice dynamics*. École thématique de la Société Française de la Neutronique, 2011. **12**: p. 123-159.
40. Togo, A., F. Oba, and I. Tanaka, *First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures*. Physical Review B, 2008. **78**(13): p. 134106.
41. Togo, A. and I. Tanaka, *First principles phonon calculations in materials science*. Scripta Materialia, 2015. **108**: p. 1-5.
42. Grimvall, G., et al., *Lattice instabilities in metallic elements*. Reviews of Modern Physics, 2012. **84**(2): p. 945.
43. Villars, P. and F. Hulliger, *Structural-stability domains for single-coordination intermetallic phases*. Journal of the Less Common Metals, 1987. **132**(2): p. 289-315.
44. Villars, P. and K. Mathis, *F. Hulliger in: "The Structures of Binary Compounds. Cohesion and Structure", vol. 2. FR De Boer and DG Pettifor*, 1989, North Holland, Amsterdam.

45. Le Page, Y. and P. Saxe, *Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress*. Physical Review B, 2002. **65**(10): p. 104104.
46. Kittel, C., *Introduction to solid state physics*. Vol. 8.
47. Setyawan, W. and S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools*. Computational materials science, 2010. **49**(2): p. 299-312.
48. M.Born, J.R.O., Ann.Phys, (1927). **.87, 457** .
49. Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*1985: Oxford university press.
50. Mouhat, F. and F.-X. Coudert, *Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems*. Physical Review B, 2014. **90**(22): p. 224104.
51. Beckstein, O., et al., *First-principles elastic constants and electronic structure of α -Pt 2 Si and PtSi*. Physical Review B, 2001. **63**(13): p. 134112.
52. Wang, J., et al., *First-principles prediction of low shear-strain resistance of Al 3 BC 3: a metal borocarbide containing short linear BC 2 units*. Applied physics letters, 2006. **89**(2): p. 021917.
53. Haines, J., J. Leger, and G. Bocquillon, *Synthesis and design of superhard materials*. Annual Review of Materials Research, 2001. **31**(1): p. 1-23.
54. Pugh, S., *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954. **45**(367): p. 823-843.
55. Debye, P., *Zur theorie der spezifischen wärmen*. Annalen der Physik, 1912. **344**(14): p. 789-839.
56. Petit, A. and P. Dulong, *Research on some important points of the theory of heat*. Ann Chem Phys, 1981. **10**: p. 395.
57. Zachwieja, U., *Einkristallzüchtung und strukturverfeinerung von NaAu₂ - ein neuer Syntheseweg für Alkalimetall-Gold-Verbindungen*. J. Alloys Comp, 1993. **196**(6): p. 171-172.
58. Range, K.J., F. Rau, and U. Klement, *Potassium Digold, KAu₂*. Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications, 1988. **44**(8): p. 1485-1486.

59. Zachwieja, U., *Einkristallzüchtung und strukturverfeinerung von RbAu und CsAu*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1993. **619**(6): p. 1095-1097.
60. Nicoloso, N., R. Schmutzler, and F. Hensel, *The Electrical Properties of Gold-Based Liquid Alkali Metal Alloys*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1978. **82**(6): p. 621-623.
61. Murnaghan, F.D., *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
62. Birch, F., *Elasticity and constitution of the Earth's interior*. Elastic Properties and Equations of State, 1988. **26**: p. 31-90.
63. Alchagirov, A.B., et al., *Energy and pressure versus volume: Equations of state motivated by the stabilized jellium model*. Physical Review B, 2001. **63**(22): p. 224115.
64. Erdinc, B., F. Soyalp, and H. Akkus, *First-principles investigation of structural, electronic, optical and dynamical properties in CsAu*. Central European Journal of Physics, 2011. **9**(5): p. 1315-1320.
65. E.E. Havinga, H.D.a.P.H., "COMPOUNDS AND PSEUDO-BINARY ALLOYS WITH THE CuAl₂ (C16) - TYPE STRUCTURE. I. PREPARATION AND X-RAY RESULTS.". JOURNAL OF THE LESS-COMMON METALS, 1972. **27**: p. 169-186.

Chapitre IV : Résultats et discussion

*Propriétés physico-chimiques
d'alliages ternaires à base de métaux
nobles : AgK_2X et AuK_2X ($X = As, Sb$
et Bi), Au_2MY et Au_2MSc ($M = Na, K,$
 Rb et Cs)*

IV.1. Introduction

L'étude des propriétés physicochimiques des alliages ternaires à base des métaux nobles est une suite des résultats de calcul des propriétés physiques des composés binaires calculées dans le chapitre III. Après une connaissance approfondie des divers résultats de leurs propriétés structurales, mécaniques, thermodynamiques et électroniques, nous avons choisi quelques composés binaires parmi eux, AuK₂ et Au₂M (M=Na, K, Rb et Cs), et nous y avons ajouté des éléments du tableau périodique qui sont les métalloïdes (As, Sb et Bi), et les terres rares (Y, Sc), respectivement. Et nous avons ainsi obtenu les composés ternaires, pour le premier groupe, la série AuK₂As, AuK₂Sb et AuK₂Bi, et pour le deuxième groupe, la série Au₂MY et Au₂Sc tel que (M=Na, K, Rb et Cs). On a ajouté l'argent (Ag) comme l'un des métaux nobles selon la série AgK₂X (As, Sb et Bi) et ils ont été étudiés dans le premier groupe. L'ajout d'argent vient du fait d'élargir et d'approfondir l'étude, et aussi de découvrir les propriétés des alliages associés aux éléments nobles. Ensuite nous avons effectué les calculs et étudié leurs propriétés physico-chimiques suivant le même contexte que celui avec lequel nous travaillé précédemment pour les alliages binaires.

IV.2. Détail de calcul

Nos calcul dans ce chapitre ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) adoptant la méthode des ondes planes augmentées (PAW) [1], implémentée dans le code (VASP) [2-5]. Les effets de la corrélation-échange ont été traités en utilisant la fonctionnelles (GGA-PBE) [6]. L'énergie de coupure (cut-off) qui est fixée jusqu'à 600 eV pour tous les calculs [3, 5, 7], permettant d'obtenir des énergies convergées à 2×10^{-5} eV maille⁻¹ et à 1×10^{-4} eV Å⁻¹ pour les forces atomiques. L'échantillonnage de la zone de Brillouin [8] est fait à l'aide de la méthode Monkhorst-Pack [9], K-mesh utilisés est 10 x 10 x 10 et 17 x 17 x 17 gamma centré pour les structures cubique et orthorhombique. L'ensemble des ces critères à été effectué pour étudier les propriétés structurales, énergétiques, mécaniques, thermodynamiques et aussi électroniques de tous les composés intermétalliques ternaires dans les différentes séries AgK₂X et AuK₂X, et aussi Au₂MY et Au₂MSc. Les matrices dynamiques calculées suivant les mailles-multiples, cubiques et orthorhombiques sont implémenté dans le code PHONOPY [10, 11], dans le but d'estimer les courbes de dispersion des phonons et les propriétés thermodynamiques.

Les propriétés structurales des composés ternaires, sont optimisés en minimisant l'énergie totale E_{tot} à 0 GPa et à 0 K, l'enthalpie de formation (ΔH_f) calculée pour tous les composés ternaires des séries AgK₂X et AuK₂X, Au₂MY et Au₂MSc suivant la formule :

$$\Delta H_f (A_x B_y C_z) = E_{tot} (A_x B_y C_z) - [x/(x+y+z) E_{tot}(A_x) + y/(x+y+z) E_{tot}(B_y) + E_{tot} (C_z)]$$

Où; $\Delta H_f (A_x B_y C_z)$ est l'enthalpie de formation du composé ternaire ($A_x B_y C_z$), $E_{tot} (A_x B_y C_z)$, $E_{tot}(A)$, $E_{tot}(B)$, $E_{tot}(C)$ sont les énergies totales du composé et des éléments constitutifs purs [Au, Ag : (cF4), M = Na(hP2), K(cP2), Rb(cP2), Cs(cP2), X= As(hP6), Sb(hP6) et Bi(hP6), Y(cP2), Sc(cI2)]

Les propriétés mécaniques sont basées sur le calcul des constantes élastiques C_{ij} des composés ternaires dans les structures cubiques avec trois (C_{11} , C_{12} , C_{44}), et orthorhombiques avec neuf (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66}) constantes élastiques indépendantes, qui sont obtenues suivant la relation déformation-contrainte [12] et intégrées dans le code VASP.

Les propriétés thermodynamiques des matériaux intermétalliques ternaires sont calculées de manière similaire à celles présentées dans le chapitre précédent. Une fois que les fréquences des phonons sur la première zone de Brillouin sont connues sous l'approximation quasi-harmonique [13, 14], ces propriétés peuvent être calculées en fonction de la température.

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques de nos composés ternaires, nous avons calculé les structures de bandes d'énergie et la densité totale des états (TDOS) à 0 GPa et à une température nulle avec les paramètres de maille optimisés, les structures de bandes ont été estimées le long de directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ) [8], où le niveau de Fermi E_F est référé énergétiquement à 0 eV.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Propriétés physico-chimiques d'alliages ternaires à base de métaux nobles AgK_2X et AuK_2X ($X= As, Sb$ et Bi)

IV.3.1.1. Propriétés structurales

Les composés ternaires AgK_2X ($X= As, Sb$ et Bi) cristallisent dans la structure orthorhombique AgK_2As ($oC16$), avec le groupe d'espace ($C222_i$). La maille élémentaire contient seize atomes, huit atomes de potassium en position 8c (0.3583, 0.3539, 0.240), et pour les quatre atomes des métaux nobles (Ag) ont la position 4b (0, -0.004, 1/4), et les quatre atomes métalloïdes ont les coordonnées 4a (0.2698, 0, 0). Les structures cristallines des ces composés AgK_2X ($X= As, Sb$ et Bi) sont montrées sur la **Figure IV.1**.

Concernant les composés AuK_2X , ils cristallisent dans la structure orthorhombique $AlCe$ ($oC16$) avec le groupe d'espace ($Cmcm$). La maille élémentaire contient seize atomes, huit atomes de potassium en position 8g (0.321, 0.161, 0.25), quatre atomes des métaux nobles (Au) en position 4a (0, 0, 0), et les quatre atomes de As, Sb et Bi occupent les coordonnées 4c (0, 0.290, 0.25) sont montrées sur la **Figure IV.2**.

Les valeurs structurales et les enthalpies de formations calculées des composés AgK_2X et AuK_2X sont classées dans le **Tableau IV.1**. On trouve que, les composés AgK_2As , AgK_2Sb et AgK_2Bi sont énergétiquement stables dans la structure AgK_2As ($oC16$). Aussi les composés AuK_2As , AuK_2Sb , AuK_2Bi sont énergétiquement stables dans la structure $AlCe$ ($oC16$). Les valeurs d'enthalpie de formation des composés des deux séries AgK_2X et AuK_2X diminuent avec l'augmentation de la constante de maille, à travers ces deux séries de As à Bi.

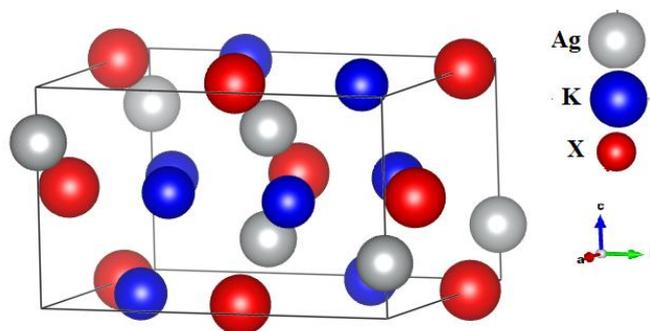


Figure IV.1 : Structure cristalline AgK_2As ($oC16$) des composés intermétalliques AgK_2X ($X= As, Sb$ et Bi).

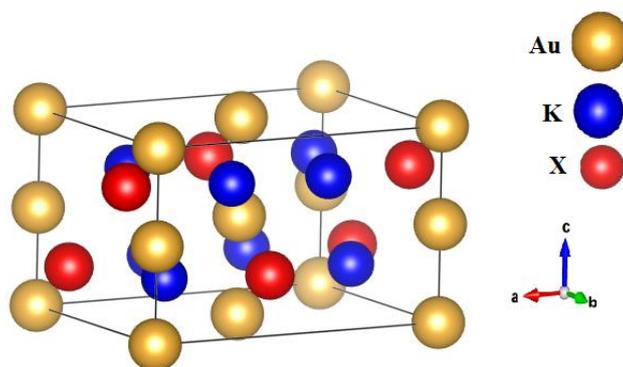


Figure IV.2 : Structure cristalline AlCe (*oC16*) des composés intermétalliques AuK_2X ($X= As, Sb$ et Bi).

Tableau IV.1 : Paramètres de maille et enthalpies de formations calculés des composés AgK_2X et AuK_2X ($X= As, Sb$ et Bi).

Composé	Paramètres de maille (Å)			ΔH_f (kJ/mol)	Méthode	Référence
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
AgK₂As	7.546	9.339	5.651	-38.974	GGA	Notre calcul
	7.920	10.02	6.020		Exp.	[15]
AgK₂Sb	7.916	9.788	5.864	-40.007	GGA	Notre calcul
	8.290	10.44	6.280		Exp.	[15]
AgK₂Bi	7.723	9.621	5.674	-25.223	GGA	Notre calcul
	8.380	10.56	6.330		Exp.	[15]
AuK₂As	7.518	9.653	5.973	-47.467	GGA	Notre calcul
	7.623	10.06	6.376		GGA	[16]
AuK₂Sb	7.805	10.155	6.236	-47.429	GGA	Notre calcul
	7.856	10.45	6.501		Exp	[17]
AuK₂Bi	7.670	9.901	5.908	-35.453	GGA	Notre calcul
	7.918	10.632	6.597		Exp.	[17]

IV.3.1.2. Propriétés mécaniques

D'après les résultats obtenus, les constantes élastiques C_{ij} sont listées dans le **Tableau IV.2**. Les neuf constantes élastiques calculées (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66}) pour tous les composés des séries AgK_2X et AuK_2X satisfont aux conditions de stabilité de la structure orthorhombique [18-20], donc ils sont mécaniquement stables dans leurs structures AgK_2As ($oC16$) et $AlCe$ ($oC16$), respectivement.

Les six composés étudiés dans la structure ($oC16$) sont plus rigides suivant la direction [100] comparée aux deux directions [001] et [010] et aussi la plus dense $C_{11} > C_{33} > C_{22}$. (C_{11} , C_{22} , C_{33}) représentent les résistances à la compression unidirectionnelle le long des directions [100], [010] et [001]. On remarque aussi, leur résistance à la compression qui est plus grande que la résistance en cisaillement (C_{12} , C_{13} , C_{23} , C_{44} , C_{55} , C_{66} représentent les résistances aux contraintes de cisaillement). Aussi, la valeur de C_{44} est plus basse comparée aux autres constantes dans les deux séries, cela indique physiquement que tous ces composés ont une faible résistance à la déformation à une contrainte de cisaillement à travers le plan (110) et la direction [010]. On remarque que, les modules de cisaillement G calculés pour les six composés sont plus petits que les modules de compressibilité B et le module de Young E .

Tableau IV.2 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés AgK_2X et AuK_2X ($X= As, Sb$ et Bi).

	AgK₂As	AgK₂Sb	AgK₂Bi	AuK₂As	AuK₂Sb	AuK₂Bi
C_{11}	187.0	146.5	141.4	122.8	110.0	126.4
C_{12}	53.7	22.3	29.1	24.8	19.8	22.3
C_{13}	83.3	64.6	42.6	60.0	51.6	45.3
C_{22}	91.4	90.4	109.7	79.0	66.9	89.5
C_{23}	15.6	19.6	22.8	14.8	13.5	21.1
C_{33}	98.8	101.0	115.9	82.7	67.1	93.6
C_{44}	19.7	20.4	29.4	13.7	13.2	22.4
C_{55}	46.8	64.5	45.2	52.1	45.5	42.8

C_{66}	22.9	18.3	31.0	18.9	15.6	24.4
B	64.77	58.23	54.99	50.57	42.96	42.87
G	30.05	32.10	34.41	25.91	22.63	31.36
E	78.08	81.36	97.23	58.40	57.76	78.55
ν	0.30	0.27	0.27	0.26	0.25	0.25
B/G	2.16	1.81	1.60	1.95	1.90	1.69

Tableau IV.3 : Densité volumique ρ , vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m , température de Debye θ_D et facteur d'anisotropie A calculés des composés AgK_2X et AuK_2X ($X= As, Sb$ et Bi).

Composé	ρ (g/cm ³)	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)	A_1	A_2	A_3
AgK₂As	4.332	4920.539	2634.379	2942.206	300.113	0.33	1.17	0.54
AgK₂Sb	4.469	4751.506	2679.987	2981.360	291.032	0.34	1.69	0.38
AgK₂Bi	6.20	4560.098	2389.008	2747.513	274.979	0.34	1.00	0.64
AuK₂As	5.3596	3985.117	2198.708	2450.144	242.958	0.32	1.58	0.50
AuK₂Sb	5.32	3707.677	2062.464	2296.845	173.045	0.36	1.70	0.45
AuK₂Bi	7.176	3435.245	2090.48	2309.303	179.788	0.35	1.21	0.57

A travers les composés de AgK_2X et AuK_2X tel que ($X=As, Sb$ et Bi), les valeurs du module de compressibilité B diminue de l'élément As à Bi au sens d'augmentation des paramètres de maille, c'est l'une des propriétés du module de compressibilité (variation avec le volume). De ce fait, dans les deux séries AgK_2X et AuK_2X , le composé AgK_2As à la valeur du module B la plus élevée égale à 64.77 GPa. Il est donc le plus dur et le moins compressible que les autres composés étudiés. AuK_2As est le moins compressible dans la série AuK_2X avec 50.57 GPa. La valeur la plus basse est égale à 42.87 GPa marquée par le composé AuK_2Bi , donc, il est le plus compressible et le moins dur que les autres composés.

D'après les grandeurs élastiques calculées des composés AgK_2As , Ag_2Ksb , AgK_2Bi , il est trouvé que ces grandeurs (B, G, E, C_{ij}) sont supérieures à celles des composés AuK_2As , AuK_2Sb , AuK_2Bi , ce qui suggère que les atomes de Ag induisent un durcissement des composés AgK_2X .

On remarque aussi d'après les résultats cités dans le **Tableau IV.2**, le module de cisaillement G et le module de Young E augmentent avec l'augmentation du paramètre de maille de As à Bi pour les deux séries AgK_2X et AuK_2X . La valeur la plus élevée du module de Young E est égale à 97.23 GPa pour le composé AgK_2Bi . Il est donc le plus rigide que les composés des deux séries. Alors que, le composé AuK_2Sb est le moins rigide dans les deux séries, avec la valeur la plus petite de E égale à 57.76 GPa.

De plus, dans le même (**Tableau IV.2**) nos calculs montrent que, les composés AgK_2X , AuK_2X sont des matériaux ioniques $\nu \sim 0,25$, cela explique que la contribution ionique à la liaison inter atomique est dominante pour ces composés, ce qui explique aussi leur nature douce (ils sont facilement compressible, B est dans la gamme d'environ 50 GPa). Cependant, les composés AgK_2As , présente une propriété métallique, avec une valeur du rapport de Poisson $\nu \sim 0,33$ (valeur typique des matériaux métalliques) [21, 22].

Les valeurs calculées du rapport B/G des composés AgK_2As , AgK_2Sb , AuK_2As et AuK_2Sb sont supérieures à 1,75 donc ce sont des matériaux ductiles [23]. Les deux composés AgK_2Bi et AuK_2Bi sont des matériaux fragiles avec les valeurs 1.60 et 1.69, respectivement, dans leur structure considérée.

Les résultats calculés de la température de Debye θ_D , les vitesses du son longitudinales v_l , transversales v_t , moyennes v_m et le facteur d'anisotropie A sont répertoriés dans le **Tableau IV.3**.

Les composés AgK_2X et AuK_2X , marquent la valeur la plus élevée de θ_D 300.113 K et 242.958 K, respectivement. Cette grandeur elle diminue de manière que la constante de maille augmente à travers les séries AgK_2X et AuK_2X (de As à Bi).

La valeur la plus grande de la vitesse du son moyenne v_m est enregistrée par le composé AgK_2Sb (2981.360 m/s) et la plus petite valeur est donnée par AuK_2Sb (2296.845 m/s).

Le calcul du facteur d'anisotropie A indique que les composés des deux séries AgK_2X et AuK_2X sont des métaux anisotropiques avec des valeurs supérieures à 1.

IV.3.1.3. Propriétés thermodynamiques

IV.3.1.3.A. Dispersion de phonons

Les courbes de dispersion des phonons des composés AgK_2X et AuK_2X sont montrées sur les **Figures IV.3** et **IV.4**, respectivement, dans les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin [8], présentant des fréquences positives et réelles (une petite présence de modes négatifs au point de symétrie Γ) pour tous les composés étudiés, qui confirment la stabilité dynamique de ces composés AgK_2X et AuM_2X ($X=As, Sb$ et Bi) dans leurs structures considérées [24]; ce qui confirme encore leur stabilité énergétique dans leurs structures AgK_2As ($oC16$) et $AlCe$ ($oC16$), respectivement. On compte quarante huit branches dans les courbes de dispersion des phonons (16 atomes dans la maille élémentaire), 3 branches acoustiques et quarante cinq branches optiques.

IV.3.1.3.B. Propriétés thermiques

Les **Figures IV.5** et **IV.6** montrent les courbes de la capacité calorifique (C_V), l'énergie libre (F) et d'entropie (S) en fonction de la température T , pour les six composés des deux séries AgK_2X et AuK_2X , respectivement.

Aux basses températures, inférieures à 100 K, on remarque que, tous les composés des séries AgK_2X et AuK_2X , leurs capacité calorifique (C_V) augmentent avec la T , suivant l'approximations harmonique du modèle de Debye [25].

A des valeurs élevées de T , plus de 200 K, on s'approche de la limite asymptotique classique de Dulong-Petit [26] ; $C_V(T) = 3nNK_B = 200$ J/K-mol.

De plus, dans toutes les courbes des composés AgK_2X et AuK_2X , on peut voir que l'entropie augmente proportionnellement avec la température, tandis que l'énergie libre diminue avec l'augmentation de T .

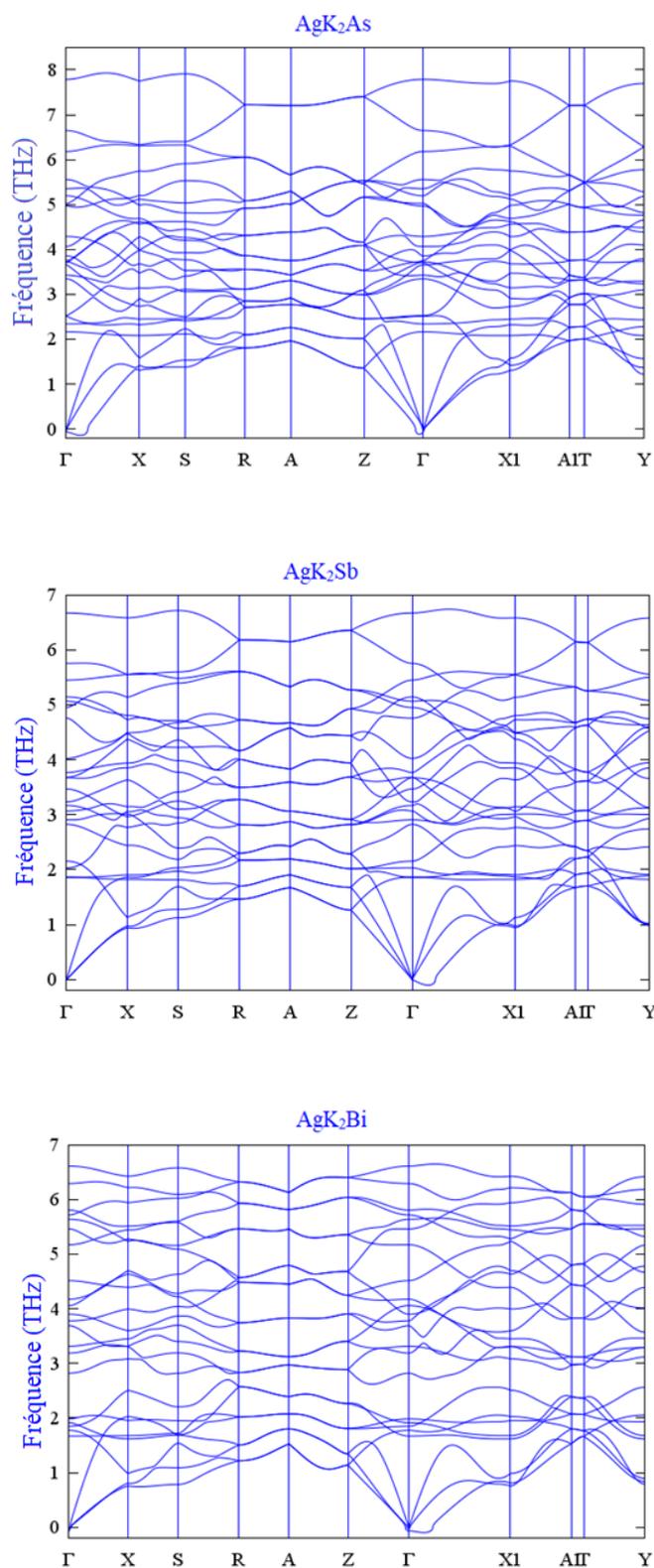


Figure IV.3 : Courbes des dispersions de phonons calculées des composés AgK_2As , AgK_2Sb et AgK_2Bi .

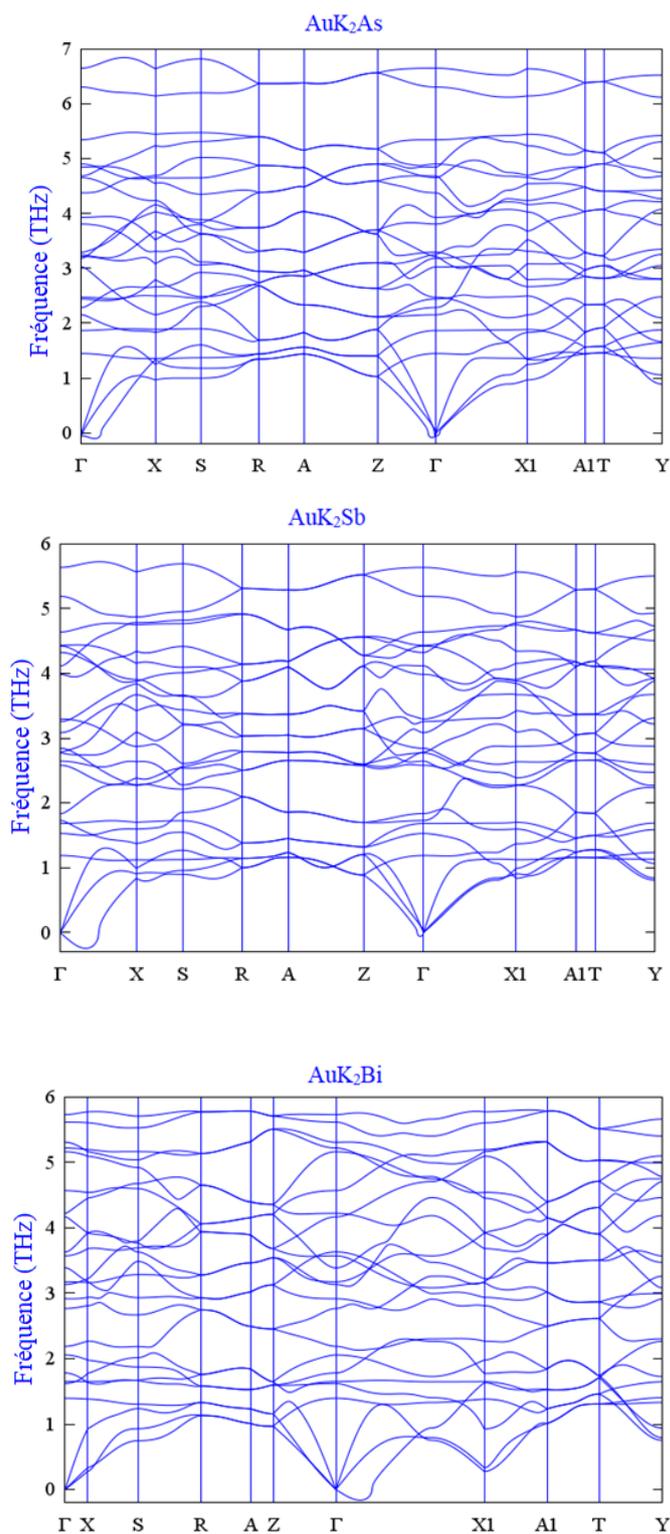


Figure IV.4 : Courbes des dispersions de phonons calculées des composés AuK_2As , AuK_2Sb et AuK_2Bi .

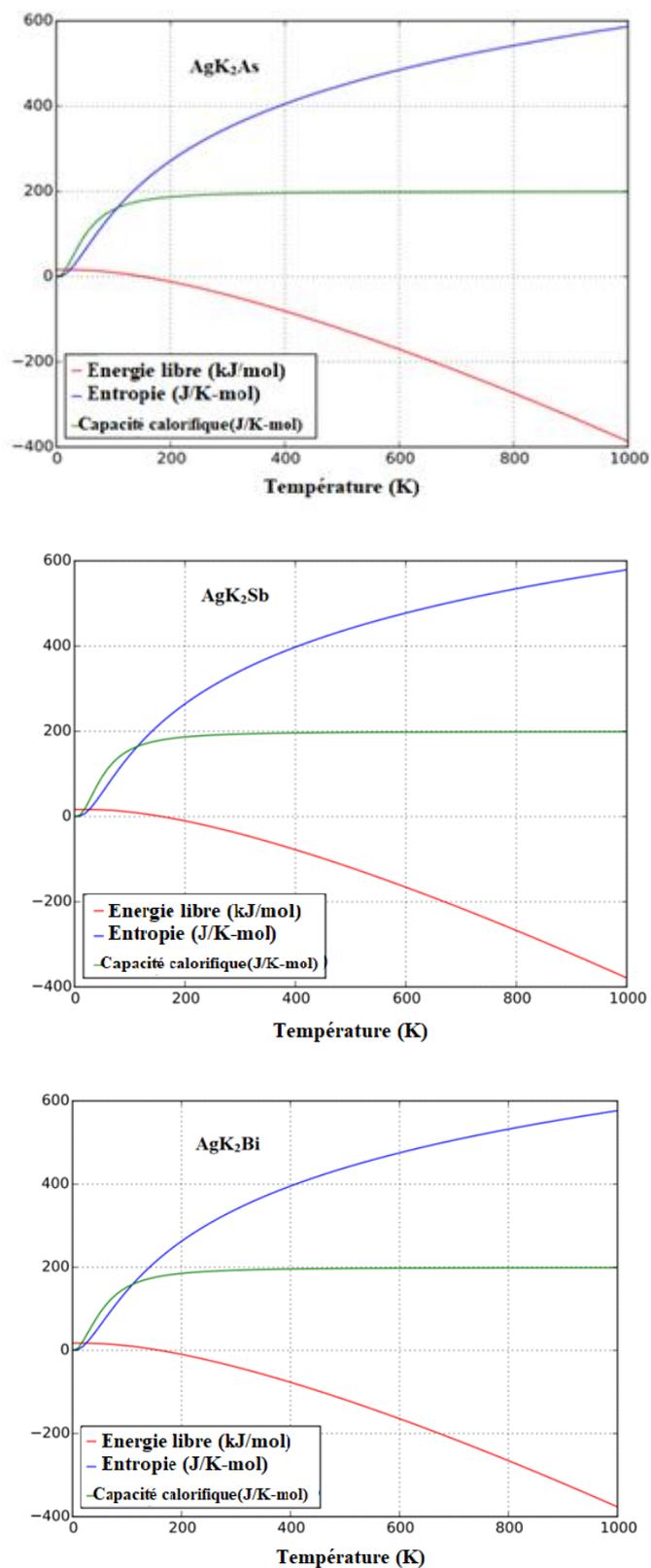


Figure IV.5 : Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés AgK_2As , AgK_2Sb et AgK_2Bi .

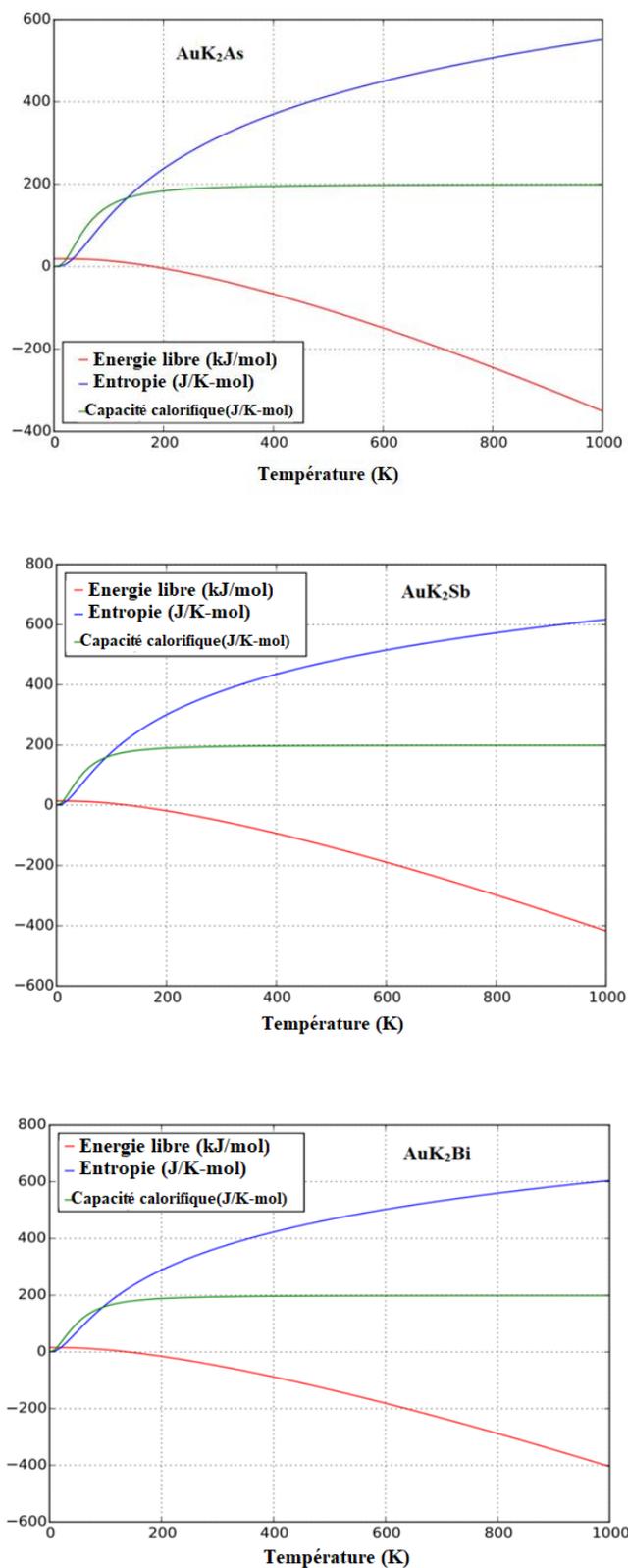


Figure IV.6 : Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés AuK_2As , AuK_2Sb et AuK_2Bi .

IV.3.1.4. Propriétés électroniques

Nous pouvons observer dans les courbes des structures de bandes d'énergies calculées (**Figures IV.7 et IV.8**) des composés AgK_2X et AuK_2X , le long des directions de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin [8]. Ils ont été obtenue par l'optimisation de la constante de maille avec l'approximation GGA et à 0 T et 0 GPa. Le niveau de Fermi (E_F) est représenté par une ligne horizontale est pointée à 0 eV.

La présence de gap énergétique (E_g) est bien envisagée sur ces courbes par l'écart entre le maximum de bande de valence et le minimum de bande de conduction pour les six composés ternaires avec des valeurs différentes estimées et variant entre 1,2154 eV et 0,9207 eV (**Tableau IV.4**), ceci indique qu'ils s'agit de matériaux semi-conducteurs.

Les bandes interdites (E_g) sont caractérisées dans la série AgK_2X par la présence de deux directions indirectes dans le même composé. Ce phénomène se manifeste dans les deux ternaires AgK_2As et AgK_2Bi , où la première bande est dans la direction ($X \rightarrow \Gamma$) et la deuxième avec un écart de direction, entre le maximum de la bande de valence situé à la direction ($Y-X1$) et le minimum de la bande condition est situé au point Γ . Tandis que, dans le composé AgK_2Sb , le gap (E_g) est caractérisé par une direction directe au point ($\Gamma \rightarrow \Gamma$).

Concernant les composés de la série AuK_2X , les deux composés AuK_2As et AuK_2Sb présentent des bandes interdites directes et de même direction ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) de maximum des bandes valences vers le minimum des bandes de conduction, alors que AuK_2Bi présente une bande indirecte, où le maximum de la bande de valence se trouve dans la direction ($Y-T$) et le minimum de la bande de conduction se trouve au point Γ .

Cette conclusion est renforcée par les courbes de densité totales des états calculées (TDOS) (**Figures IV.9 et IV.10**) de ces composés et qui confirment la nature électronique semi-conducteur des ternaires AgK_2X et AuK_2X . Les valeurs des gaps (E_g) calculées sont données dans le **Tableau IV.4**. A partir de ces résultats on remarque que la valeur de la bande interdite diminue de As à Bi dans chaque série AgK_2X et AuK_2X .

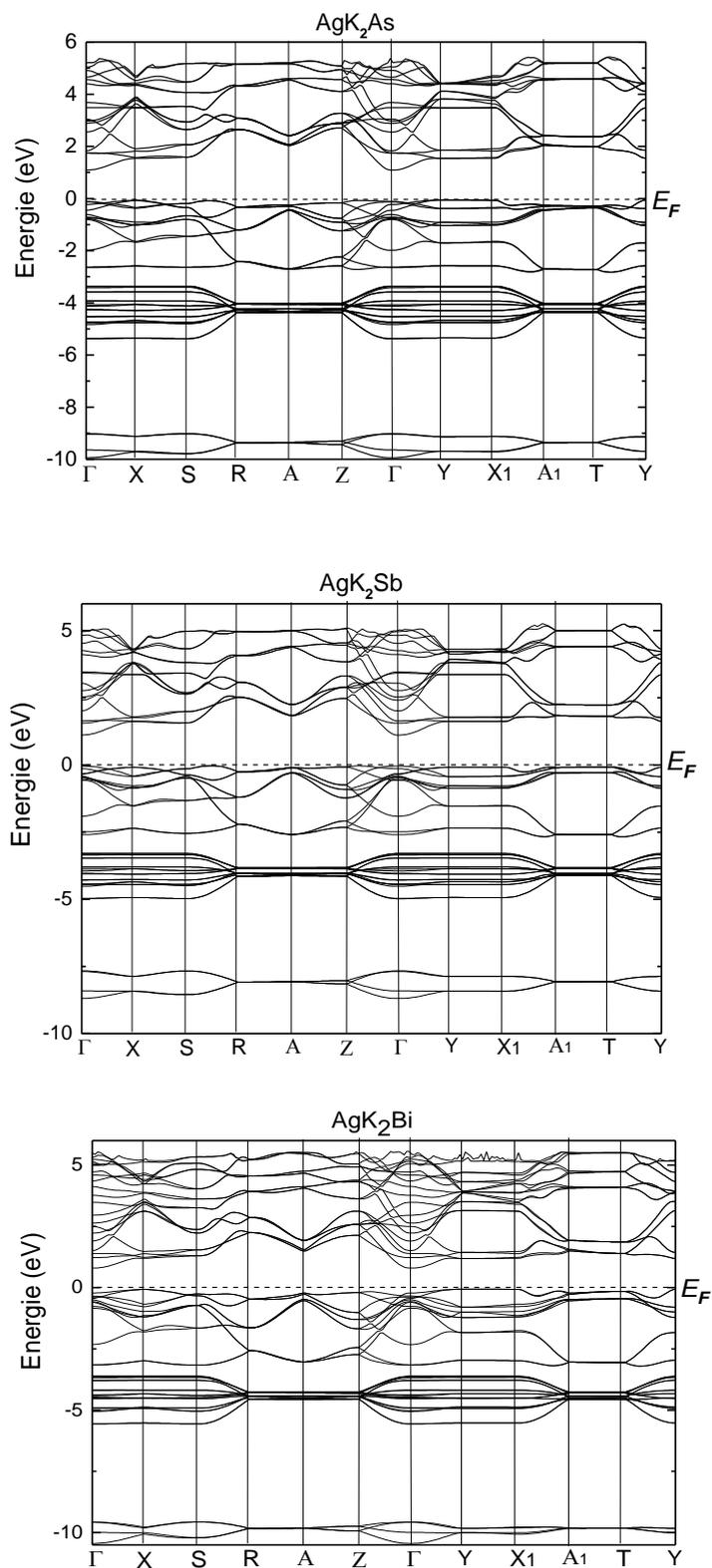


Figure IV.7 : Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés AgK_2As , AgK_2Sb et AgK_2Bi .

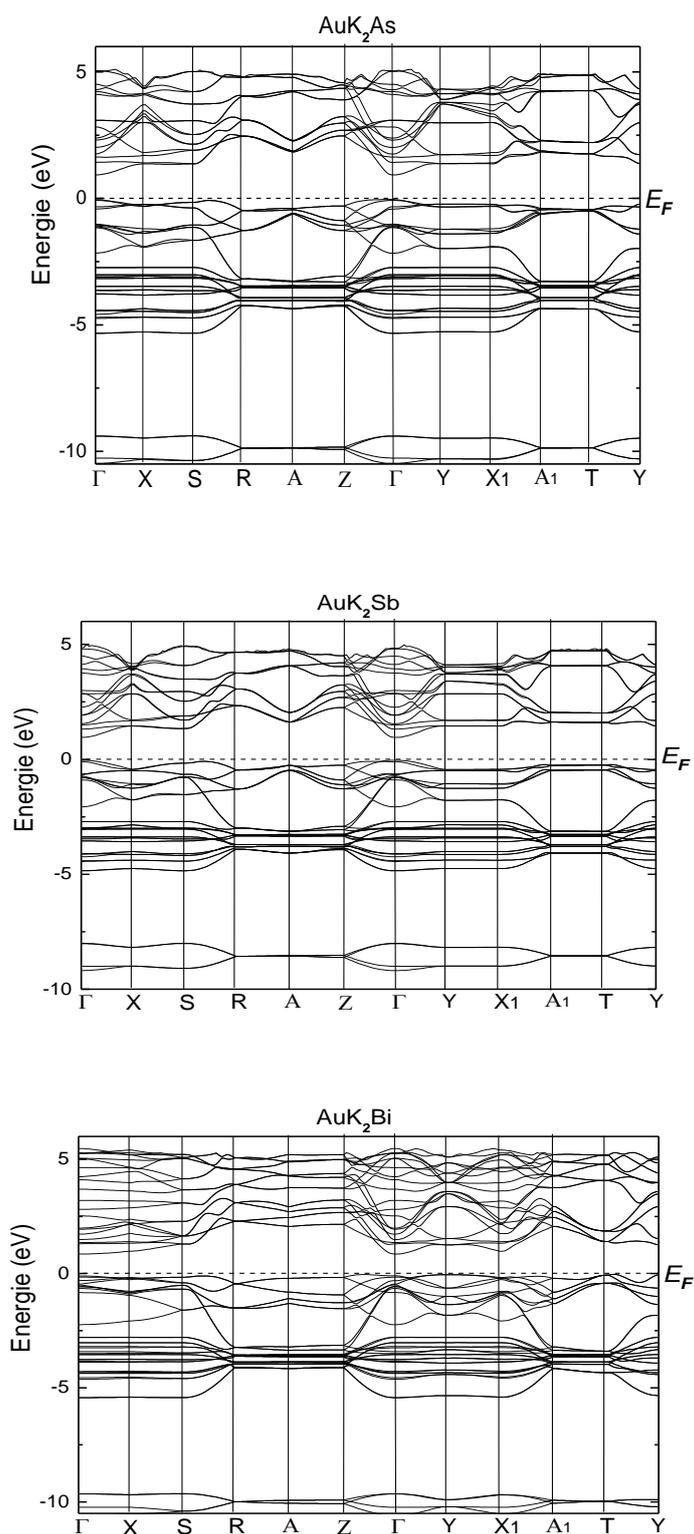


Figure IV.8 : Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés AuK_2As , AuK_2Sb et AuK_2Bi .

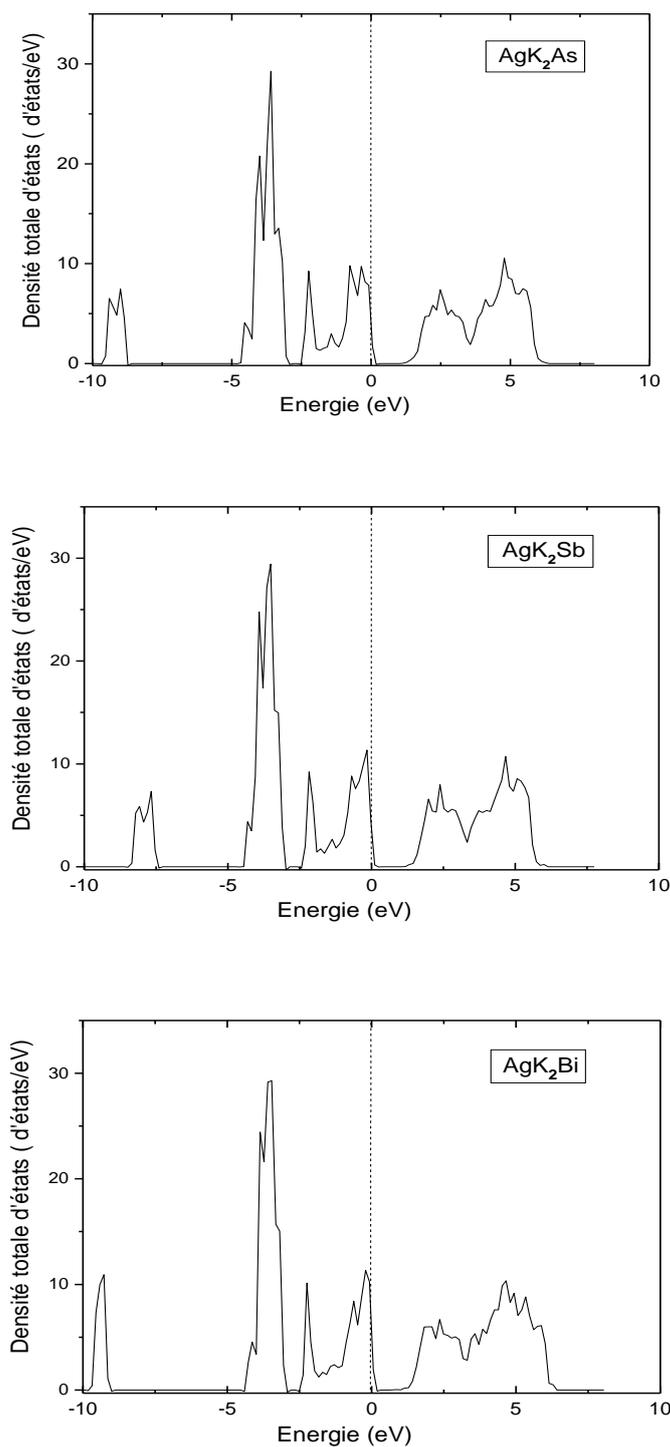


Figure IV.9 : Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés AgK_2As , AgK_2Sb et AgK_2Bi .

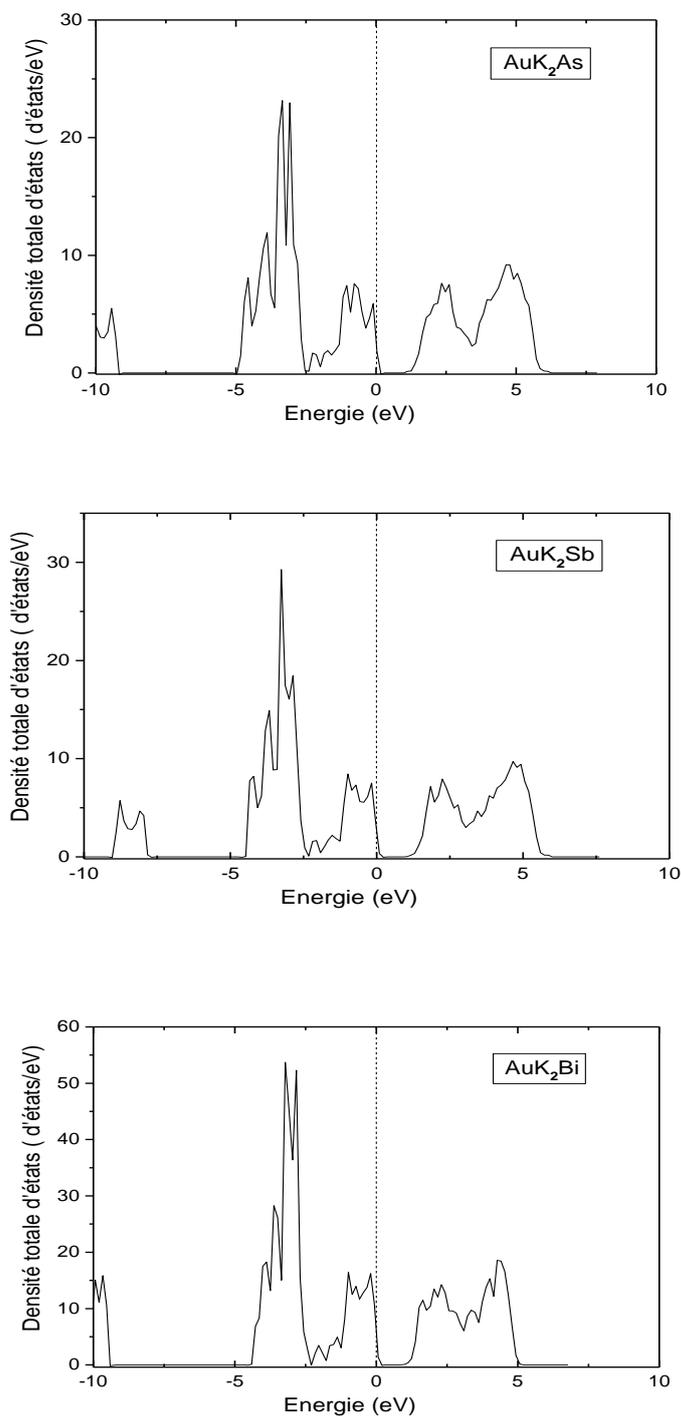


Figure IV.10 : Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés AuK_2As , AuK_2Sb et AuK_2Bi .

Tableau IV.4 : Bandes interdites (E_g) calculées des composés AgK_2X et AuK_2X ($X= As, Sb$ et Bi).

Composé	E_g (eV)	
	Notre calcul GGA	Material project GGA
AgK_2As	1,2154	1.542
AgK_2Sb	1,2069	1.616
AgK_2Bi	0,9472	1.260
AuK_2As	1,0826	/
AuK_2Sb	1,0737	1.470
AuK_2Bi	0,9207	1.356

IV.3.2. Propriétés physico-chimiques des alliages ternaires à base de métaux nobles Au_2MY et Au_2MSc ($M=Na, K, Rb$ et Cs)

IV.3.2.1. Propriétés structurales

Les composés ternaires Au_2MY et Au_2MSc ($M=Na, K, Rb$ et Cs) sont suggérées de cristalliser dans la structure cubique, avec un prototype Cu_2MnAl ($cF16$) et un groupe d'espace ($F\bar{4}3m$). Il existe seize atomes dans la maille élémentaire; les quatre atomes des terres rares (Y, Sc) ont les coordonnées $4a$ (0. 0. 0), les quatre atomes alcalins en position $4b$ ($1/2, 1/2, 1/2$), et les huit atomes d'or les positions $3c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) et ($3/4, 3/4, 3/4$). La structure de cette maille est schématisée par la **Figure VI.11**.

Les valeurs structurales et les enthalpies de formation de ces composés optimisées sont listées dans le **Tableau IV.5**. La valeur d'enthalpie de formation du composé Au_2NaY est plus grande que celle des autres composés dans cette série, avec une différence importante.

On remarque que les valeurs d'enthalpies diminuent tandis que les paramètres de maille augmentent pour les composés des deux séries Au_2MY et Au_2MSc de Na à Cs . Le composé Au_2CsSc présente une enthalpie de formation positive, cela indique qu'il est énergétiquement instable. Nous verrons dans les paragraphes suivants si les autres propriétés permettront d'atteindre la stabilité.

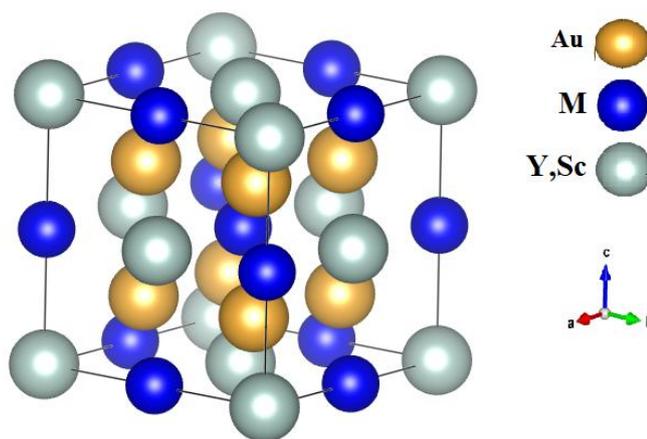


Figure VI.11 : Structure cristalline Cu_2MnAl ($cF16$) (prototype) des composés Au_2MY et Au_2MSc ($M=Na, K, Rb$ et Cs).

Tableau IV.5 : Paramètres de maille et enthalpies de formations calculés des composés Au₂MY et Au₂MSc (M= Na, K, Rb et Cs).

Composé	Paramètres de maille (Å)	ΔH_f (kJ/mol)	Méthode	Référence
Au ₂ NaY	6.555	-27.363	GGA	Ce travail
	6.445			
Au ₂ KY	7.050	-23.983	GGA	Ce travail
	7.080			
Au ₂ RbY	7.186	-12.407	GGA	Ce travail
	7.279			
Au ₂ CsY	7.322	-0.7794	GGA	Ce travail
	7.367			
Au ₂ NaSc	3.153	-31.994	GGA	Ce travail
	3.146			
Au ₂ KSc	3.403	-18.599	GGA	Ce travail
	3.500			
Au ₂ RbSc	3.454	-8.564	GGA	Ce travail
	3.503			
Au ₂ CsSc	3.534	+7.461	GGA	Ce travail
	3.621			

Tableau IV.6 : Constantes élastiques C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés des composés Au₂MY et Au₂MSc (M= Na, K, Rb et Cs).

	Au ₂ NaY	Au ₂ KY	Au ₂ RbY	Au ₂ CsY	Au ₂ NaSc	Au ₂ KSc	Au ₂ RbSc	Au ₂ CsSc
C_{11}	205.9	126.2	99.1	102.8	245.4	142.7	136.9	114.5
C_{12}	128.8	73.4	73.4	65.0	152.1	92.6	89.2	83.7
C_{44}	86.9	43.5	46.0	30.3	99.2	53.4	44.7	26.6

B	154.50	91.02	81.99	77.57	183.19	109.27	105.11	93.96
G	62.72	35.64	27.70	25.10	73.28	39.43	34.74	21.38
E	165.73	94.57	74.69	67.97	193.98	105.59	93.88	59.63
v	0.32	0.33	0.35	0.35	0.32	0.34	0.35	0.39
B/G	2,46	2.55	2.96	3.09	2.5	2.77	3.02	4.39

Tableau IV.7 : Densité volumique ρ , vitesses acoustiques v_l , v_t et v_m , température de Debye θ_D et facteur d'anisotropie A calculés des composés AuM₂Y et AuM₂Sc (M= Na, K, Rb et Cs).

Composé	ρ (g/cm ³)	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D (K)	A
Au₂NaY	23.85	3159.80	1621.52	1816.16	207.92	2.25
Au₂KY	19.78	2646.52	1342.32	1504.54	160.16	1.65
Au₂RbY	20.32	2419.20	1167.56	1312.38	137.06	3.58
Au₂CsY	20.83	2308.81	1097.62	1234.73	126.55	1.60
Au₂NaSc	48.93	2395.99	1497.65	1649.79	311.67	2.13
Au₂KSc	40.26	2004.98	989.64	111.108	194.47	2.13
Au₂RbSc	42.21	1894.08	907.21	1020.14	175.92	1.87
Au₂CsSc	43.02	1687.23	713.31	806.50	135.93	1.73

IV.3.2.2. Propriétés mécaniques

Nos résultats calculés sont illustrés dans le **Tableau IV.6**. Les trois constantes élastiques indépendantes calculées : C_{11} , C_{12} et C_{44} pour la structure cubique (*cF16*) de ces composés sont satisfaites aux conditions de stabilité [18] de tous les composés de Au₂MY et Au₂MSc, ce qui confirme leur stabilité mécanique dans leur structure Cu₂MnAl (*cF16*). Aussi,

pour tous les composés le module de compressibilité satisfait la condition $C_{12} < B < C_{11}$, cela confirme que nos composés sont élastiquement stables.

La valeur du C_{11} est plus grande que les valeurs de C_{12} et C_{44} , cela indique que ces composés présentent une résistance au changement de longueur importante que les résistances aux changements de forme et de volume, et de plus la direction [100] est la plus dense.

On remarque d'après les résultats calculés des modules d'élasticités, module de compressibilité B , module de cisaillement G et module de Young E diminue dans les deux séries Au_2MSc et Au_2MY de Na à Cs au sens d'augmentation les paramètres de maille. L'intermétallique Au_2NaSc a la valeur la plus élevée du module de compressibilité égale à 183.19 GPa, donc, il est le plus dur et le moins compressible dans la série Au_2MSc . D'autre part, le composé Au_2CsSc est le plus compressible et le moins résistant avec une valeur de module de compressibilité égale à 93.96 GPa. Aussi, les composés de la série Au_2MSc ont les valeurs des grandeurs élastiques (B, G, E, C_{ij}) supérieures que ceux des composés de la série Au_2MY .

Dans la série Au_2MY , le composé Au_2NaY c'est le plus dur et le moins compressible que les autres composés de cette série avec une valeur de B égale à 154.50 GPa ; tandis que Au_2CsY est le plus compressible et le moins dur dans cette série. Les mêmes composés Au_2NaSc et Au_2NaY ont la valeur la plus élevée du module de Young 193.98 GPa et 165.73 GPa, respectivement, alors, sont les plus rigides dans leurs séries. Aussi les mêmes composés Au_2CsSc et Au_2CsY sont les moins rigides que les autres composés avec une valeur la plus basse du module de Young égales à 59.63 GPa et 67.97 GPa, respectivement.

Notre calcul montre aussi, tous les composés des deux séries Au_2MY et Au_2MSc sont des matériaux métalliques, ce qui explique par les valeurs du rapport de Poisson supérieures à 0,33 ($\nu \sim 0.33$, valeur typique des matériaux métalliques) [21]. Toutes les valeurs calculées du rapport B/G de ces composés sont supérieures à 1,75 [23], ce sont donc des matériaux ductiles dans la structure Cu_2MnAl ($cF16$).

Les résultats calculés de la température de Debye θ_D , les vitesses du son longitudinales v_l , transversales v_t , moyennes v_m et le facteur d'anisotropie A sont répertoriés dans le **Tableau IV.7**. Le composé Au_2NaSc enregistre la valeur la plus élevée de θ_D et v_m dans les deux séries, égale à 311.67 K et 1649.79 m/s, respectivement. Le composé Au_2NaY a la valeur de θ_D et v_m la plus marquée que les composés de la série Au_2MY égale à 207.92 K et 1816.16 m/s, alors

que Au_2CsY et Au_2CsSc donnent la valeur la plus basses de ces grandeurs égale à 126.55 K et 806.50 m/s, respectivement. On remarque aussi, les valeurs de la température de Debye des composés Au_2MSc sont plus grandes que les composés Au_2MY , et au contraire les vitesses du son acoustiques des composés Au_2MY sont les plus grandes que les composés Au_2MSc . Les valeurs des grandeurs θ_D et des vitesses moyennes acoustiques se décroissent au sens de croissance des paramètres de maille des deux séries (**Tableau IV.7**).

Les valeurs calculées du facteur d'anisotropie A indique que tous les composés des deux séries Au_2MY , Au_2MSc sont des métaux a une anisotropie élastiques avec des valeurs supérieures à 1.

IV.3.2.3. Propriétés thermodynamiques

IV.3.2.3.A. Dispersion de phonons

Les courbes de dispersion des phonons des huit composés dans les deux séries Au_2MY et Au_2MSc sont montrées sur les **Figure IV.12** et **Figure IV.13**, respectivement, dans les directions de haute symétrie [8] ; les courbes des composés Au_2KY , Au_2RbY et Au_2NaSc , Au_2KSc présentent des fréquences positives (absence de modes négatifs) sur tous les point de symétrie dans la première zone de Brillouin, qui confirment la stabilité dynamique de ces composés dans cette structure Cu_2MnAl (*cF16*). Concernant les composés Au_2NaY et Au_2RbSc présentent une fréquence légèrement négative au niveau de point de haute symétrie X. hors que, les deux composés Au_2CsY et Au_2CsSc sont instables dynamiquement dans la même structure Cu_2MnAl (*cF16*), car leurs courbes de dispersion calculées montrent des fréquences négatives. Il existe dans les courbes de dispersion de phonons, vingt-quatre branches où il y-a trois acoustiques et vingt-optiques (8 atomes dans la maille primitive).

Ces courbes montrent des gaps énergétiques de phonons entre les branches des phonons, en raison de la grande différence entre les masses molaires des éléments chimiques étudiés (Ag, Au), (Y, Sc) et les métaux alcalins.

IV.3.2.3.B. Propriétés thermiques

Les **Figure IV.14** et **Figure IV.15** présentent les courbes de la capacité calorifique (C_V), l'énergie libre (F) et d'entropie (S) en fonction de la température T , des composés des

deux séries Au_2MY et Au_2MSc , respectivement, à $T < 100$ K (basse température) pour l'ensemble des composés des séries Au_2MSc et Au_2MY , la capacité calorifique (C_V) augmente avec de T , en raison des approximations harmoniques du modèle de Debye [25]. A des valeurs élevées de T , on s'approche de la limite asymptotique classique de Dulong-Petit [26]: $C_V(T) = 3nNK_B = 100$ J/K-mol.

De plus, dans toutes les courbes des composés Au_2MY et Au_2MSc , on peut voir que l'entropie augmente proportionnellement avec la température, tandis que l'énergie libre diminue avec l'augmentation de T .

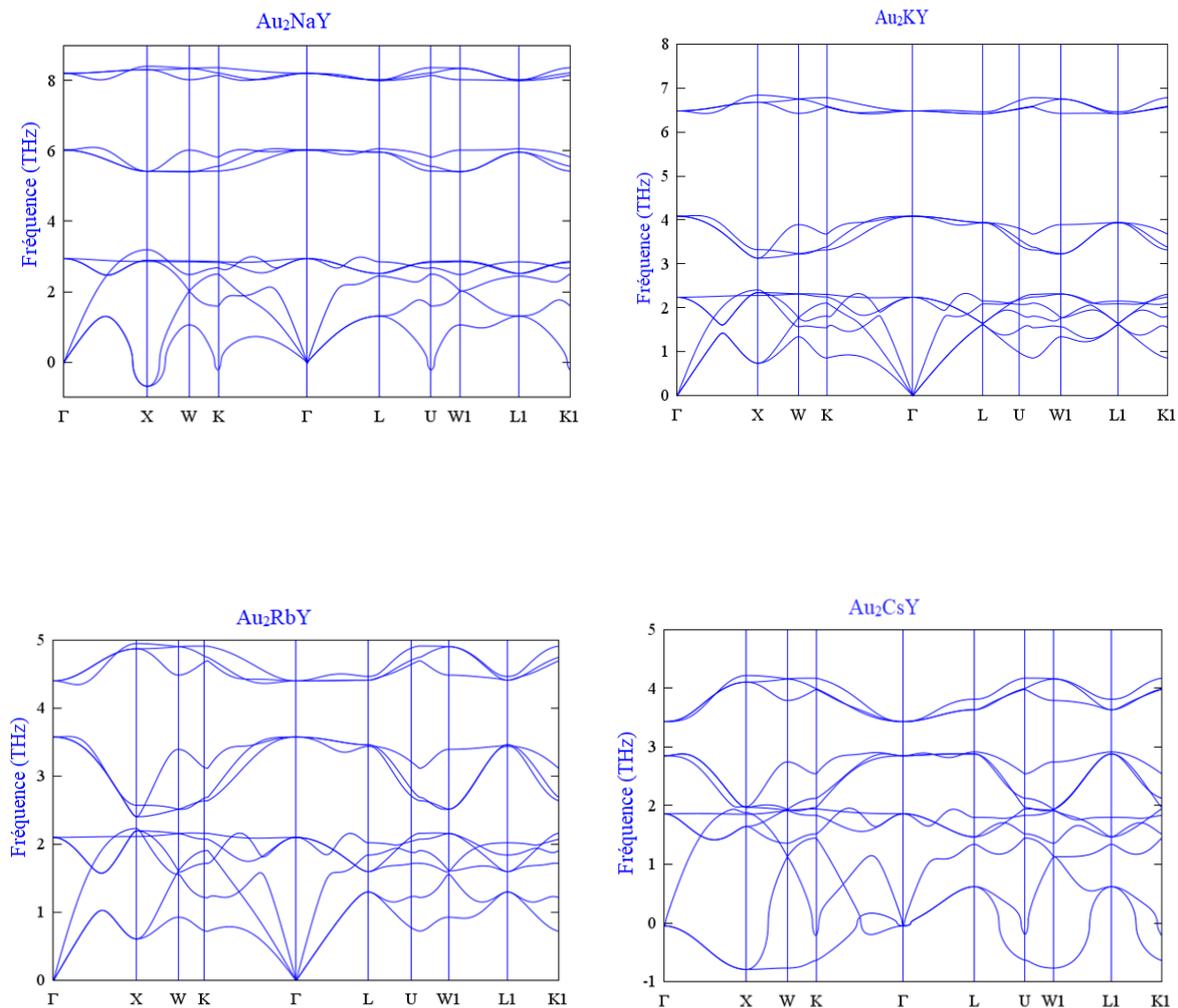


Figure IV.12 : Courbes des dispersions des phonons calculées des composés Au_2MY ($M=Na, K, Rb$ et Cs).

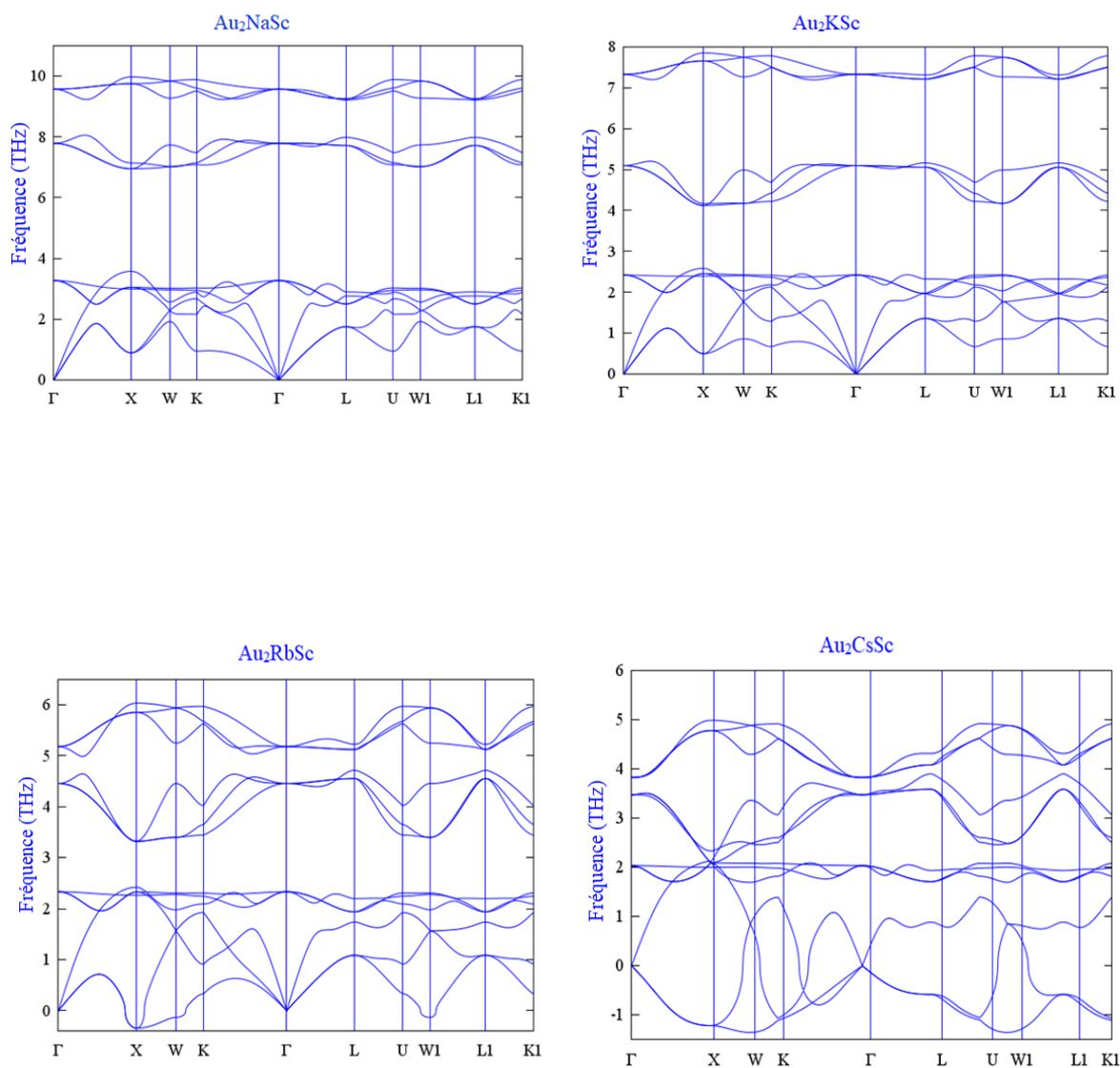


Figure IV.13 : Courbes des dispersions des phonons calculées des composés Au_2MSc ($M=Na, K, Rb$ et Cs).

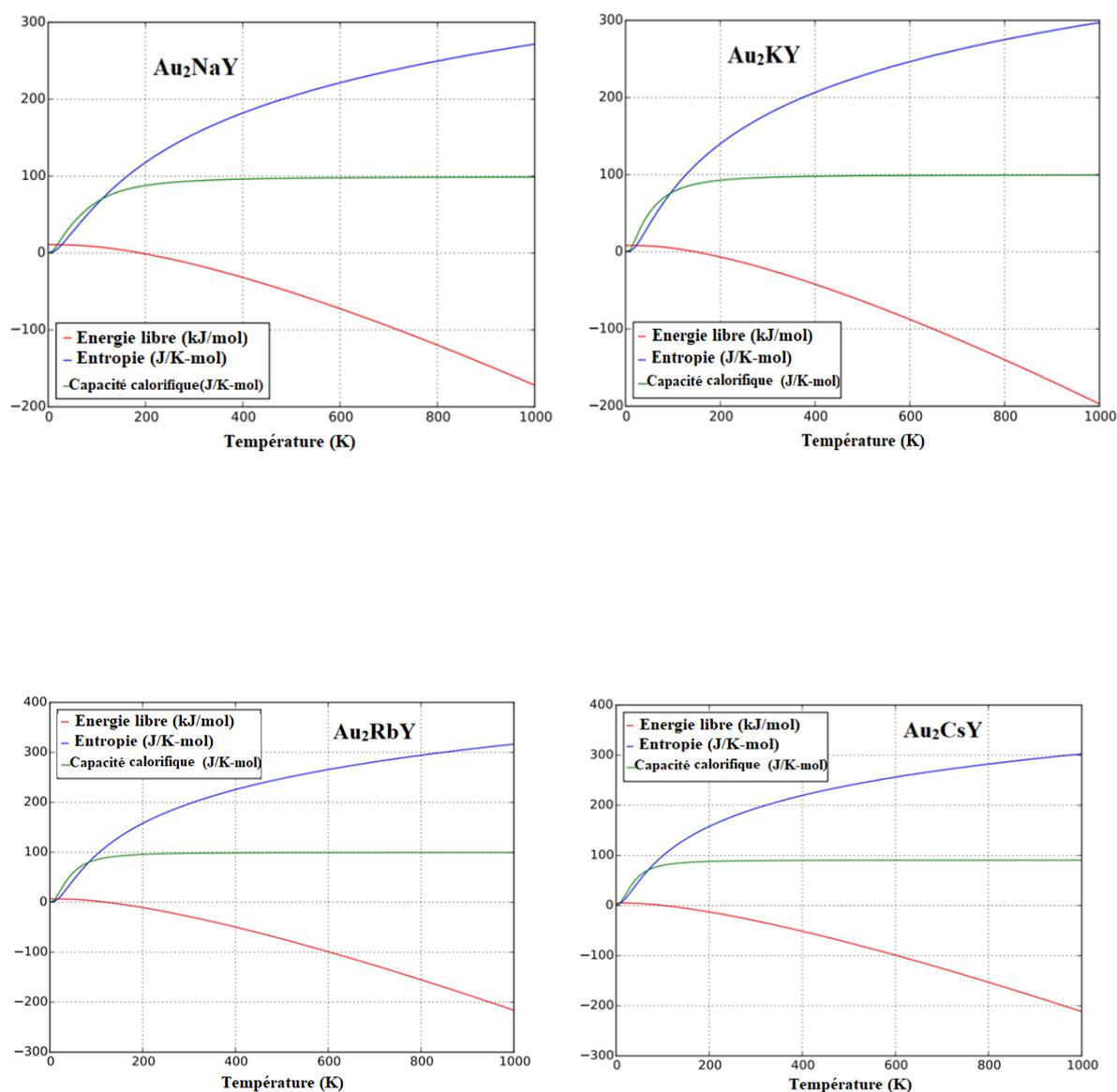


Figure IV.14 : Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés Au_2MY ($M= Na, K, Rb$ et Cs).

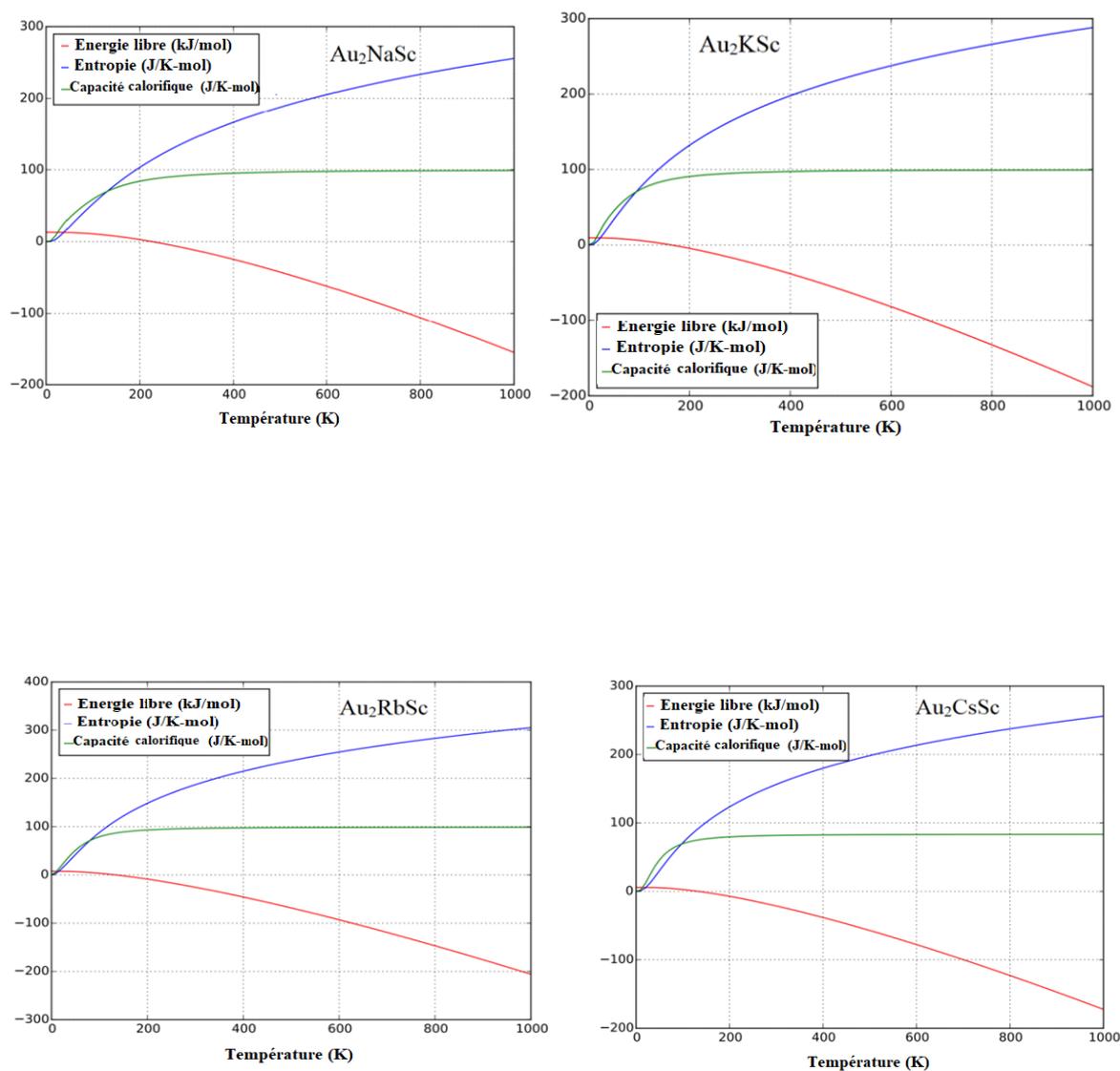


Figure IV.15 : Courbes des capacités calorifiques (C_V), des énergies libres (F) et des entropies (S) calculées en fonction de la température des composés Au_2MSc ($M=Na, K, Rb$ et Cs).

IV.3.2.4. Propriétés électroniques

Sur les courbes de structure de bandes calculées des composés Au_2MY et Au_2MSc dans la structure considérée Cu_2MnAl ($cF16$) (**Figure IV.16** et **Figure IV.17**), on peut observer l'absence de gap d'énergie sur toutes les courbes des deux séries, où il est clair que les lignes des deux bandes de valence et de conduction se chevauchent et traversent le niveau de Fermi (E_F); ce qui indique la nature métallique de ces composés.

L'absence de gap énergétique au niveau de Fermi sur les courbes de densité des états électroniques totales calculées (TDOS) (**Figure IV.18** et **Figure IV.19**); confirme aussi la nature métallique des composés des séries Au_2MSc et Au_2MY .

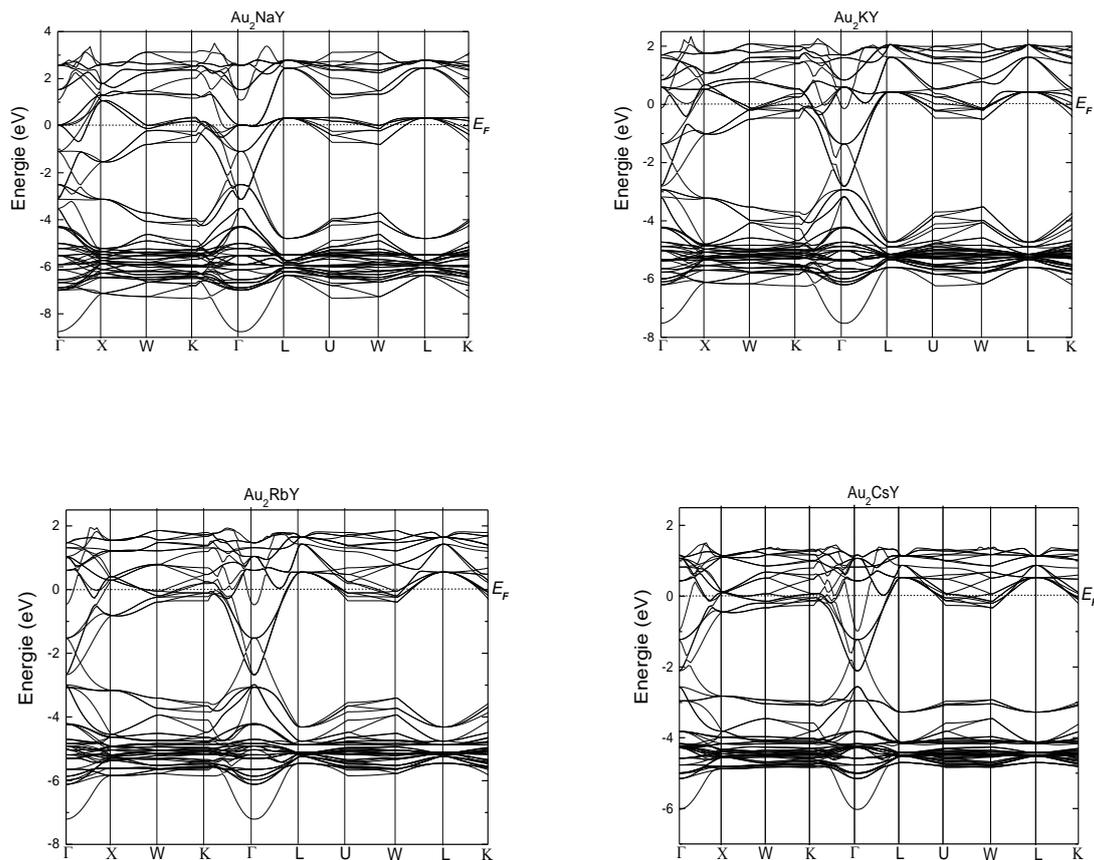


Figure IV.16 : Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés Au_2MY ($M=Na, K, Rb$ et Cs).

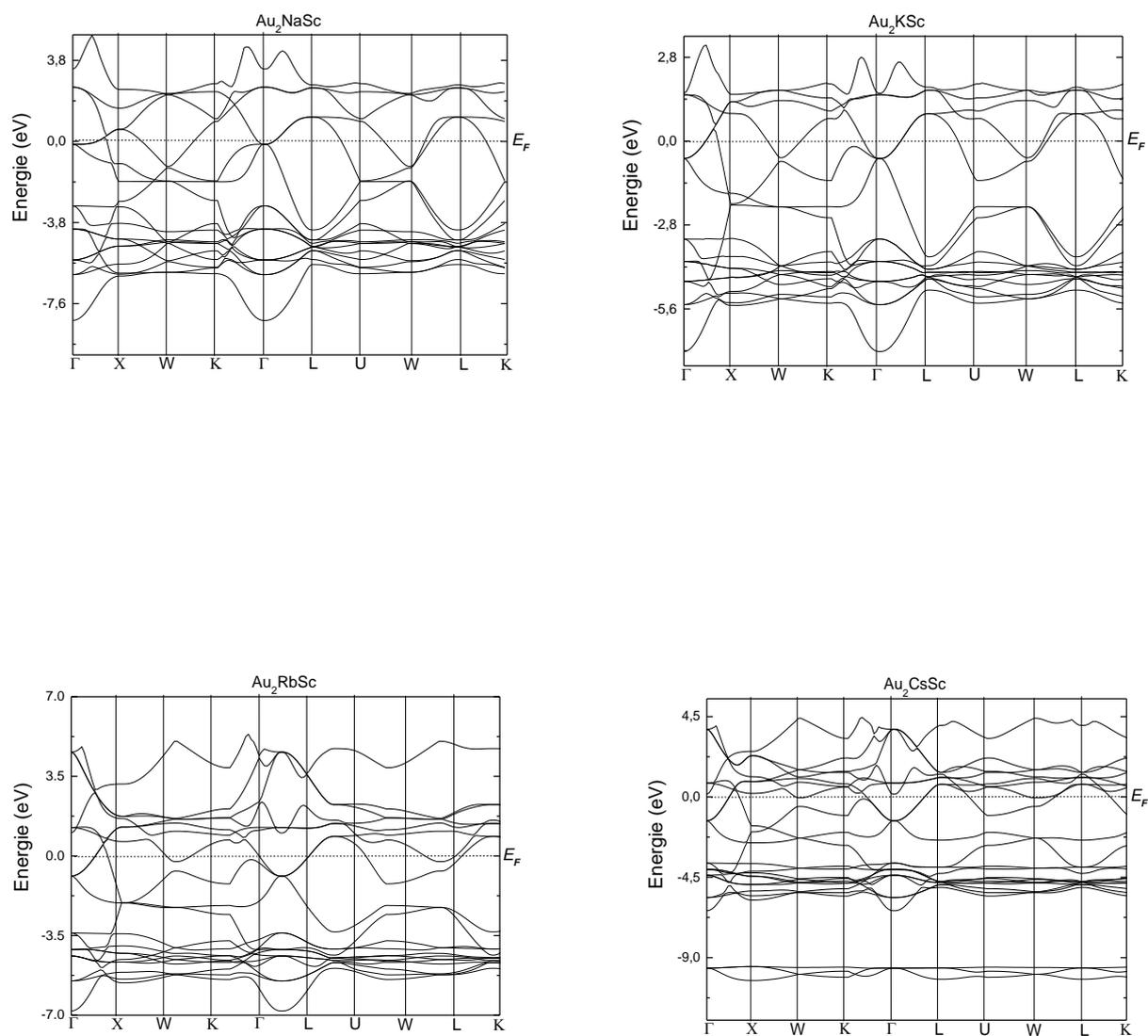


Figure IV.17 : Courbes des structures de bandes électroniques calculées des composés Au_2MSc ($M=Na, K, Rb$ et Cs).

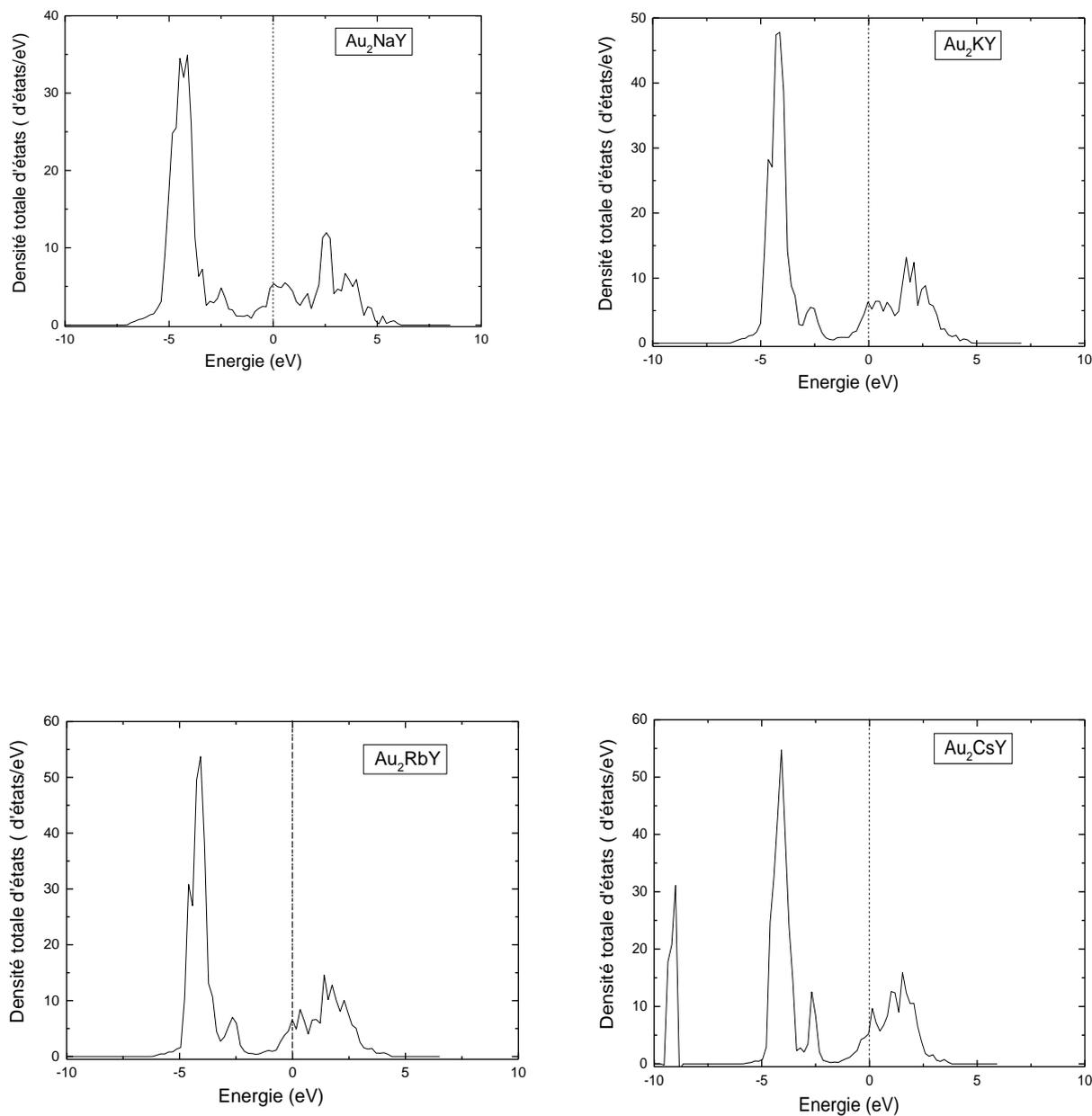


Figure IV.18 : Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés Au_2MY ($M=Na, K, Rb$ et Cs).

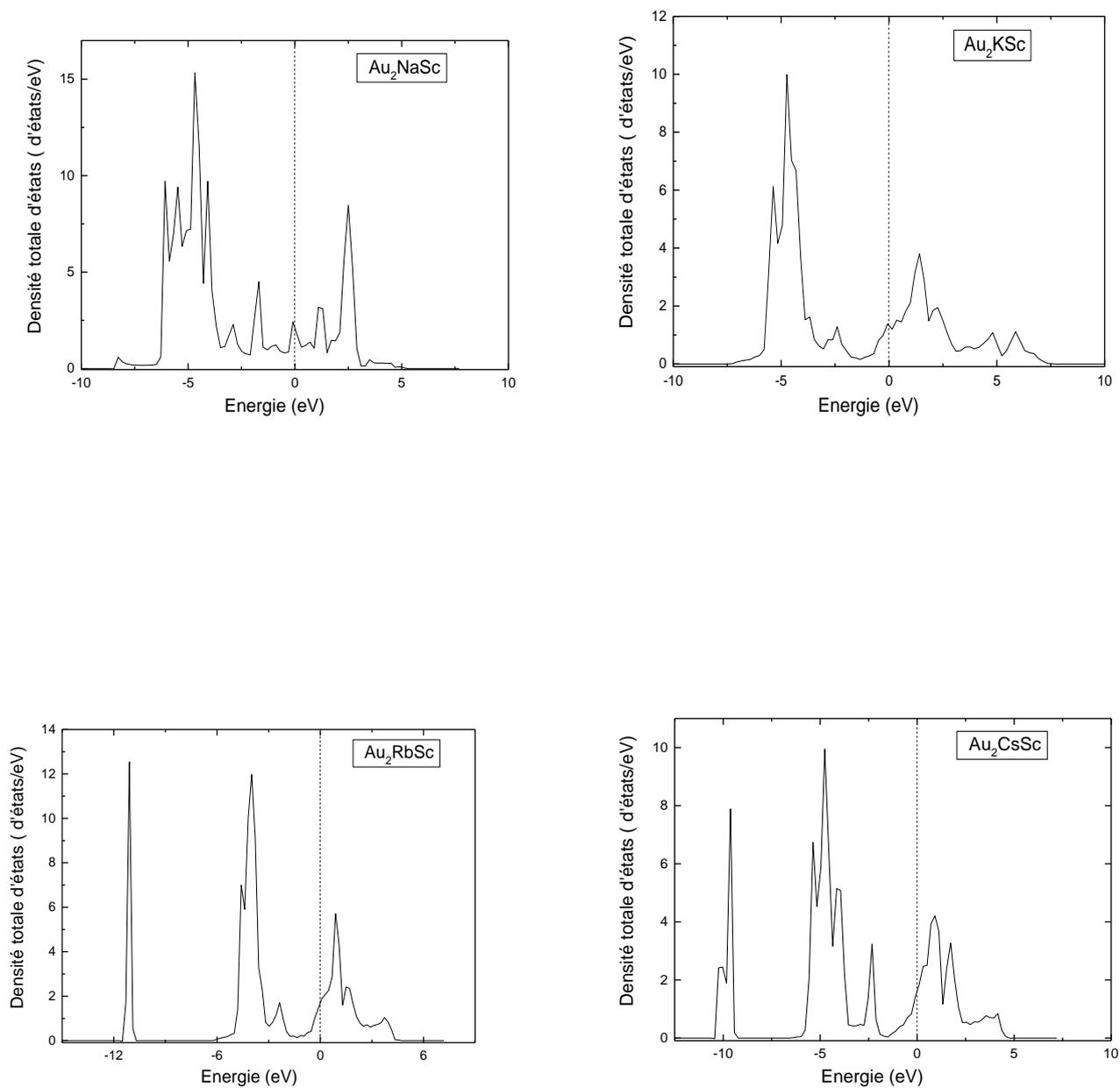


Figure IV.19 : Courbes des densités totales d'états électroniques calculées des composés Au_2MSc ($M= Na, K, Rb$ et Cs).

IV.4. Conclusion

Les résultats obtenus des calculs de la stabilité et des propriétés structurales, mécaniques, thermodynamiques des composés dans la structure (*oC16*) des différentes séries AgK_2X et AuK_2X ($X=As, Sb$ et Bi) et aussi Au_2MY et Au_2MSc ($M=Na, K, Rb$ et Cs), basés sur la méthode *ab initio*, les ondes planes augmentées et l'approximation (GGA-PBE) dans le cadre de la DFT, et à aucune influence de température ou de pression, sont :

- **Les composés des séries AgK_2X et AuK_2X :**
 - Les composés des deux séries AgK_2X et AuK_2X présentent des enthalpies de formation négatives, dans les structures AgK_2As (*oC16*) et $AlCe_2$ (*oC16*), respectivement.
 - Les valeurs des enthalpies de formation des composés de la série AuK_2X diminuent avec l'augmentation des paramètres de maille, de As à Bi .
 - L'ordre de stabilité est $AuK_2As > AuK_2Sb > AuK_2Bi$, et ils sont aussi plus stables avec des enthalpies de formation plus petites que les composés AgK_2X .
 - Les conditions de stabilités des structures orthorhombiques AgK_2As (*oC16*) et $AlCe_2$ (*oC16*) sont remplies par les valeurs de C_{ij} calculées de chaque composé, alors les six composés des deux séries AgK_2X et AuK_2X sont mécaniquement stables dans leur structure.
 - Dans le coté de vibration des réseaux, la présence des modes positives dans les courbes de dispersion des phonons confirme la stabilité dynamique des composés AgK_2X et AuM_2X ($X=As, Sb$ et Bi) dans leurs structures considérées AgK_2As (*oC16*) et $AlCe$ (*oC16*), respectivement.
 - On peut conclure que les composés $AuK_2As, AuK_2Sb, AuK_2Bi$ dans la structure $AlCe_2$ (*oC16*) et $AgK_2As, AgK_2Sb, AgK_2Bi$ dans la structure AgK_2As (*oC16*) et sont thermodynamiquement stables.

- **Les composés des séries Au_2MY et Au_2MSc :**
 - Tous les composés ternaires des séries Au_2MY et Au_2MSc , présentent des enthalpies négatives dans leur structure cubique Cu_2MnAl (*cF16*), sauf que, le composé Au_2CsSc a donné une enthalpie de formation positive, ce qui implique qu'il est énergétiquement instable.

- Les valeurs de l'enthalpie de formation des composés des deux séries Au_2MSc et Au_2MY et diminues au sens que la valeur de la constante de la maille augmente de Na à Cs.
- Les huit composés des deux séries Au_2MY et Au_2MSc sont mécaniquement stables dans la structure cubique Cu_2MnAl ($cF16$), suivant que C_{11} , C_{12} et C_{14} satisfaites aux conditions de stabilité de cette structure.
- Les valeurs de B de tous les composés satisfont la condition de stabilité $C_{11} < B < C_{12}$.
- Les composés les plus mécaniquement stables dans les deux séries sont ceux qui contiennent du sodium Au_2NaY et Au_2NaSc , puis du potassium Au_2KY et Au_2KSc , du rubidium Au_2RbY et Au_2RbSc et en fin ceux du césium Au_2CsY et Au_2CsSc qu'ils sont les moins stables.
- Les composés Au_2NaY , Au_2KY , Au_2RbSc , Au_2NaSc et Au_2KSc sont dynamiquement stables dans la structure cubique Cu_2MnAl ($cF16$), hors que, Au_2RbY , Au_2CsY et Au_2CsSc sont dynamiquement instables, et présentent des branches imaginaires dans les courbes de dispersion des phonons.
- Le composé Au_2CsSc est énergétiquement et dynamiquement instable, alors on peut considérer qu'il est instable thermodynamiquement dans la structure considérée Cu_2MnAl ($cF16$).

Références

1. Bloch, F., *z.Phys*, 1928. **52**(555).
2. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. *Computational materials science*, 1996. **6**(1): p. 15-50.
3. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. *Physical Review B*, 1996. **54**(16): p. 11169.
4. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. *Physical Review B*, 1993. **47**(1): p. 558.
5. Kresse, G. and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. *Physical Review B*, 1999. **59**(3): p. 1758.
6. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. *Physical Review Letters*, 1998. **80**(4): p. 891.
7. Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method*. *Physical Review B*, 1994. **50**(24): p. 17953.
8. Setyawan, W. and S. Curtarolo, *High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools*. *Computational materials science*, 2010. **49**(2): p. 299-312.
9. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. *Physical Review B*, 1976. **13**(12): p. 5188.
10. Togo, A., F. Oba, and I. Tanaka, *First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures*. *Physical Review B*, 2008. **78**(13): p. 134106.
11. Togo, A. and I. Tanaka, *First principles phonon calculations in materials science*. *Scripta Materialia*, 2015. **108**: p. 1-5.
12. Le Page, Y. and P. Saxe, *Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress*. *Physical Review B*, 2002. **65**(10): p. 104104.
13. Lee, C. and X. Gonze, *Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO₂ α -quartz and stishovite*. *Physical Review B*, 1995. **51**(13): p. 8610.
14. Baroni, S., et al., *Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory*. *Reviews of modern Physics*, 2001. **73**(2): p. 515.

15. Savelsberg, G. and H. Schäfer, *darstellung und Kristallstruktur von Na₂CuP, K₂AgAs, K₂AgSb und K₂AgBi*. Z. Naturforsch. B, Darmstadt University of technology, Eduard Zintl Institut; Darmstadt, Germany, (1977). **32**: p. 745-748.
16. Wang, H.-C., S. Botti, and M.A. Marques, *Predicting stable crystalline compounds using chemical similarity*. npj Computational Materials, 2021. **7**(1): p. 12.
17. Kim, S.J., G.J. Miller, and J.D. Corbett, *Zigzag chains of alternating atoms in A₂AuBi (A= Na, K) and K₂AuSb. Synthesis, structure, and bonding*, 2010, Wiley Online Library.
18. Nye, J.F., *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*1985: Oxford university press.
19. M.Born, J.R.O., Ann.Phys, (1927). **.87, 457** .
20. Mouhat, F. and F.-X. Coudert, *Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems*. Physical Review B, 2014. **90**(22): p. 224104.
21. Dieter, G.E. and D.J. Bacon, *Mechanical metallurgy*, ed. S.M. Edition. Vol. 3. 1988: McGraw-hill New York.
22. Haines, J., J. Leger, and G. Bocquillon, *Synthesis and design of superhard materials*. Annual Review of Materials Research, 2001. **31**(1): p. 1-23.
23. Pugh, S., *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954. **45**(367): p. 823-843.
24. Grimvall, G., et al., *Lattice instabilities in metallic elements*. Reviews of Modern Physics, 2012. **84**(2): p. 945.
25. Debye, P., *Zur theorie der spezifischen wärmen*. Annalen der Physik, 1912. **344**(14): p. 789-839.
26. Petit, A. and P. Dulong, *Research on some important points of the theory of heat*. Ann Chem Phys, 1981. **10**: p. 395.

Conclusion générale

Conclusion générale

A l'issue de cette étude consacrée aux calculs des propriétés structurales, mécaniques, thermodynamiques et électroniques des composés intermétalliques à base des métaux nobles binaires Au_5M , AuM_2 , AuM , AuM_2 ($M = Na, K, Rb, Cs$) et ternaires AgK_2X , AuK_2X ($X = As, Sb, Bi$) et Au_2MY , Au_2MSc , et leur stabilité énergétique et thermodynamique à 0 K et 0 GPa, qui ont été investiguées par le calcul du premier principe, les méthodes ab-initio, l'approximation généralisée du gradient (GGA) dans le schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), et aussi les ondes planes augmentées (PAW), Nous pouvons déduire :

● **Les propriétés des alliages binaires Au_xM_y ($M = Na, K, Rb, Cs$) :**

- L'enthalpie de formation des composés intermétalliques dans les différentes formules diminue à mesure que la valeur de la constante du réseau cristallin augmente, à travers la série allons de Na à Cs.
- L'ordre des composés les plus stables dans les systèmes Au-M est : Au-Na > Au-K > Au-Rb > Au-Cs et exceptionnellement les composés AuCs et Au_2Cs .
- Nous pouvons accepter que les composés (Au_5Na , Au_5Cs), AuK et $AuCs_2$ soient cristallisés dans les structures proposées Cu_5Ca (*hP6*), CsCl (*cP2*) et $MoSi_2$ (*tI6*), respectivement, où ils présentent une stabilité énergétique, mécanique et thermodynamique.
- Le caractère ionique du métal-alcalin-or est présenté par la liaison ionique dans les composés des formules Au_2M , AuM et AuM_2 , alors que les composés de la formule Au_5M sont des matériaux métalliques. Cela explique par le fait que l'or soit un élément hautement électronégatif et que les éléments alcalins soient électropositifs.
- À travers les différentes formules, les composés à base de sodium d'or sont les plus résistants et plus rigides que les autres composés étudiés.
- L'ordre des composés les plus rigides et les plus durs, est le même l'ordre que l'enthalpie de formation, avec la valeur la plus grande de module de compressibilité (B) et le module de Young (E).
- Une bande interdite apparaît sur les courbes de dispersion des phonons de la formule AuM entre les modes acoustiques et qui optiques dans, elle se diminue de AuK à AuRb et disparaît à AuCs.
- Du côté des propriétés électroniques, représentées dans les structures de bandes

électroniques et TDOS à 0 K et 0 GPa, les composés dans les diverses formules sont de nature métallique, sauf pour AuRb et AuCs qui ont des caractéristiques semi-métalliques avec des bandes interdites indirectes (R→X) 0,3583 et 1,4274 eV, respectivement. De plus, sous une pression modérée, le métal AuK passe à un état semi-métal sous (-3GPa) avec une bande interdite indirecte (R→X) de 1,33 eV. En parallèle, à (3GPa) les deux semi-conducteurs AuRb et AuCs subissent un état métallique avec l'absence de la bande interdite.

- Ces résultats peuvent être considérés comme une première étude complète, pour prédire les propriétés physico-chimiques des composés intermétalliques binaires métal-alcali-or, et guidera les expérimentateurs pour l'élaboration de ces alliages. Dans les futurs travaux, on essaiera d'établir un bilan thermodynamique complet des systèmes binaires Au-K, Au-Na, Au-Rb et Au-Cs, afin de clarifier la plage de température des composés proposés.

● **Les propriétés des alliages ternaires AgK_2X et AuK_2X ($X=As, Sb$ et Bi):**

- Les six composés ternaires présentent une dureté importante suivant la direction \vec{a} comparée aux deux directions \vec{b} et \vec{c} . Une déformation importante à une contrainte de cisaillement.
- Le module de compressibilité B des composés se diminue de l'élément As à Bi, des deux séries AgK_2X et AuK_2X , inversement que le volume augmente. Les composés d'arsenic AgK_2As et AuK_2As sont les plus durs, succédés par l'antimoine AgK_2Sb et AuK_2Sb et finalement ceux du bismuth AgK_2Bi et AuK_2Bi .
- Les valeurs des modules élastiques G et E augmentent de As à Bi pour les deux séries AgK_2X et AuK_2X , sauf que AuK_2Bi .
- Les grandeurs élastiques calculées B , G , E , C_{ij} des composés de la série AgK_2X , sont supérieurs à celles des composés AuK_2X , sauf pour AuK_2Bi . les composés à base de l'argent induisent un durcissement à la série AgK_2X .
- Les composés AgK_2Sb , AgK_2Bi , AuK_2As , AuK_2Sb et AuK_2Bi sont de structure ionique ($\nu \sim 0,25$) de même nature que la structure de AuK_2 , tandis que les composés AgK_2As , AgK_2Sb et AgK_2Bi est métallique ($\nu \sim 0,33$).
- Les deux composés AgK_2Bi et AuK_2Bi sont des matériaux fragiles, et les autres sont ductiles dans les structures considérées, ils ont la même nature que le composé binaire AuK_2 .

- La température de Debye θ_D diminue de manière que la constante de maille augmente dans les composés des deux séries AgK_2X et AuK_2X (de As à Bi).
 - Les composés ont une caractéristique d'anisotropie élastique.
 - Les six composés présentent un gap énergétique envisagé sur leurs courbes de bandes d'énergie électroniques, par un écart estimé entre 1,2154 eV et 0,9472 eV dans la série AuK_2X , et entre 1,0826 eV et 0,9207 eV dans la série AgK_2X . Ces composés ont une propriété électronique semi-conductrice. Les courbes de densité des états totales calculées (TDOS) renforcent ces résultats.
 - La bande interdite des composés de la série AgK_2X est caractérisée par :
 - Deux directions indirectes dans la bande d'énergie pour les deux ternaires AgK_2As et AgK_2Bi ; l'une de direction ($X \rightarrow \Gamma$) et l'autre de direction ($Y-X1$) du maximum de la bande de valence vers le point (Γ) du minimum de la bande condition.
 - Une direction directe ($\Gamma \rightarrow \Gamma$), pour le composé AgK_2Sb .
 - La bande interdite des composés de la série AuK_2X est caractérisée par :
 - Une direction directe ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) pour les deux composés AuK_2As et AuK_2Sb .
 - Deux directions indirectes ($Y \rightarrow \Gamma$) et ($T \rightarrow \Gamma$) du maximum de la bande de valence se trouve aux point Y et T et le minimum de la bande de conduction se trouve au point Γ , pour AuK_2B .
 - On remarque que les valeurs calculées de la bande interdite (E_g) diminuent de As à Bi pour des chaque séries AgK_2X et AuK_2X .
- **Les composés des séries Au_2MSc et Au_2MY ($M=\text{Na}, \text{Rb}, \text{K}$ et Cs):**
- Les composés ternaires Au_2MSc et Au_2MY ont une dureté importante suivant la direction [100], et présentent une déformation importante à une contrainte de cisaillement.
 - Suivant les valeurs du module de compressibilité B des deux séries, et qui sont importantes (de 77.57 à 183.19) GPa. l'ordre de dureté décroissant : est tout d'abord, les composés du sodium Au_2NaY et Au_2NaSc , suivis par ceux de potassium Au_2KY et Au_2KSc , ensuite les composés de du rubidium Au_2RbY et Au_2RbSc , et enfin ceux du césium Au_2CsY et Au_2CsSc . Les composés de sodium présentent la dureté la plus élevée. L'atome de Na induise un durcissement aux

composés. Qui s'allient avec lui pareilles aux composés binaires Au_xNa_y .

- Les modules de cisaillement G et de Young E présentent la même propriété d'ordre que le module B dans les deux séries.
- Les valeurs de B , G , E , C_{ij} calculées pour les composés de la série Au_2MSc , sont supérieures à celles des composés Au_2MY , sauf pour les valeurs de G concernant les deux composés Au_2RbSc et Au_2CsSc , les atomes de scandium induisent un durcissement aux composés Au_2MSc .
- Tous les composés Au_2MY et Au_2MSc sont des matériaux métalliques ($v \sim 0.33$), différemment à la nature ionique des composés binaire Au_2M .
- Les composés sont des matériaux caractérisés par une anisotropie élastique et aussi ils présentent un caractère ductiles, ainsi que, les composés binaires Au_2Rb et Au_2Cs sont fragiles, et l'inclue de Y et Sc, sont devenus ductiles.
- Les températures de Debye des composés Au_2MSc sont plus grandes que les composés Au_2MY , et au contraire les vitesses moyennes du son des composés Au_2MY sont plus grandes que celle composés Au_2MSc . Les valeurs des grandeurs θ_D et des vitesses moyennes acoustiques décroissent au sens de croissance des paramètres de maille des deux séries.
- Des gaps interdits phononiques se manifestés sur les courbes de dispersion des phonons, en raison de la grande différence entre les masses molaires des éléments chimiques étudiés (Ag, Au), (Y, Sc) et les métaux alcalins.
- La nature métallique des huit composés Au_2MY et Au_2MSc dans la structure considérée Cu_2MnAl (*cF16*), se traduit par le chevauchement des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi dans les courbes des bandes énergétiques électroniques, et l'absence de la bande interdite dans les densités des états calculées. Cette nature électroniques est la même pour les composés Au_2M .
- Nos résultats peuvent être considérés comme une première étude détaillée pour prédire les propriétés physico-chimiques des composés intermétalliques ternaires à base de métaux nobles : noble-alcalin-métalloïde, or-alcalin-terre rare, et peuvent être considérés comme une base de données pour les chercheurs théoriciens, ou les expérimentateurs.

Résumé

Ce travail, présente une étude sur la stabilité, les propriétés structurales, mécaniques, thermodynamiques et électroniques des alliages binaires et ternaires à base des métaux nobles. Les alliages binaires étudiés sont Au_5M , Au_2M , AuM et AuM_2 des systèmes Au-M (M=Na, K, Rb et Cs). Les alliages ternaires étudiés sont AgK_2X et AuK_2X (X=As, Sb et Bi), et, Au_2MY et Au_2MSc (M= Na, K, Rb et Cs). On a effectué des calculs du premier principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implantés dans le code VASP, basés sur la méthode des ondes plane augmentées (PAW) selon l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec l'approche PBE pour calculer l'énergie total à 0 T et 0 GPa. La stabilité énergétique d'un composé dans une structures proposée, est que son enthalpie de formation calculée soit sur la ligne de l'état de base avec les l'autres composés de leurs diagramme binaire à 0 T et 0 GPa. Les composés Au_5Na et Au_5Cs dans (Cu_5Ca), Au_2Rb (AlB_2), AuK ($CsCl$), AuK_2 (Al_2Cu), $AuRb_2$ et $AuCs_2$ dans ($MoSi_2$) sont énergétiquement stables. Les propriétés ont été calculés, utilisant a_0 optimisé, dans le but d'estimer les grandeurs mécaniques (C_{ij} , B , G , E , ν , A , θ_D et ν_m) et thermodynamiques (C_V , S et F), et de renforcer la stabilité énergétique avec, les conditions de stabilité mécanique et la stabilité dynamiques (dispersion des phonons). Les propriétés électroniques calculées ont montré l'aspect conducteur des alliages binaires, sauf pour $AuRb$ et $AuCs$ qui sont des semiconducteurs ; Aussi, à une pression modérée la transition métal-semiconducteur des composés AuK , $AuRb$ et $AuCs$ a été confirmée. Les ternaires AgK_2X et AuK_2X (X=As, Sb et Bi) sont des semiconducteurs avec une bande interdite qui diminue de As à Bi, les autres composés sont métalliques.

Abstract

This work presents a study on the stability, the properties structural, mechanical, thermodynamic and electronic of binary and ternary alloys based on noble metals; the studied binary alloys Au_5M , Au_2M , AuM and AuM_2 of the Au-M binary systems (M=Na, K, Rb and Cs). Thus the ternary alloys studied AgK_2X and AuK_2X (X=As, Sb and Bi), also, Au_2MY and Au_2MSc (M= Na, K, Rb and Cs). Calculs of the first principle of the density functional theory (DFT) implemented in the code VASP, based on the augmented plane wave (PAW) method according to the generalized gradient approximation (GGA) with the approach PBE to calculate the total energy at 0 T and 0 GPa. The energy stability of a compound in a proposed structure is that its calculated enthalpy of formation is on line of the base state with the other compounds in their binary diagrams at 0 T and 0 GPa. The compounds Au_5Na and Au_5Cs in (Cu_5Ca), Au_2Rb (AlB_2), AuK ($CsCl$), AuK_2 (Al_2Cu), $AuRb_2$ and $AuCs_2$ in ($MoSi_2$) are energetically stable. The properties are calculated, using a_0 optimized, in aim to estimate the mechanical quantities (C_{ij} , B , G , E , ν , A , θ_D and ν_m) and thermodynamics (C_V , S and F), and to reinforces the energetic stability; according to the conditions of mechanical stability and thermodynamical stability (dispersion of phonons). The electronic properties results showed the metallic nature of the binaries, whereas $AuRb$ and $AuCs$ are semiconductors, and at moderate pressure a metal-transition of the equiatomics AuK , $AuRb$ and $AuCs$ was confirmed. The AgK_2X and AuK_2X ternaries (X=As, Sb and Bi) are semiconductors with one band gap decreasing from As to Bi, the others are metallics.

ان هذا العمل هو دراسة حول الاستقرار والخصائص البنيوية والميكانيكية والديناميكية الحرارية والإلكترونية للسبائك الثنائية والثلاثية القائمة على المعادن النبيلة؛ السبائك أو المركبات الثنائية المدروسة هي الموجودة في الفئات: Au_5M , AuM , Au_2M و AuM_2 للأنظمة الثنائية الأطوار Au-M حيث (M=Na, K, Rb, Cs). والسبائك الثلاثية التي درست هي: AgK_2X و AuK_2X حيث (X = As, Sb, Bi) وكذلك Au_2MY و Au_2MSc حيث (K, Rb, Cs) (M=Na, K, Rb, Cs). ان حسابات المبدأ الأول لنظرية دالة الكثافة (DFT) المطبقة في برنامج (VASP)، بناءً على طريقة الموجة المستوية المتزايدة (PAW) ووفقاً لتقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لحساب الطاقة الإجمالية عند $0 T$ و 0.0 GPa . الاستقرار الطاقوي لمركب في بنية مقترحة هو أن تكون أنتالبيا التشكيل المحسوبة تقع على خط الحالة الأساسية مع المركبات الأخرى في أنظمتها الثنائية عند $0T$ و 0.0 GPa . المركبات Au_5Na و Au_5Cs المقترحة في البنية (Cu_5Ca) و Au_2Rb في (AlB_2) و AuK في ($CsCl$) و AuK_2 في (Al_2Cu)، وكذلك $AuRb_2$ و $AuCs_2$ في ($MoSi_2$) هي مركبات مستقرة طاقياً. يتم حساب الخصائص الفيزيائية باستخدام a_0 المحسن أو المقدر، لحساب الكميات الميكانيكية (v_m و θ_D , A , E , G , B , C_{ij}) والديناميكية الحرارية (F و S , C_V)، وكذلك لتعزيز الاستقرار الطاقوي للبنية؛ وذلك بالاعتماداً على شروط الاستقرار الميكانيكي و الاستقرار الديناميكي (منحنيات تشتت الفونون). أعطت نتائج دراسة الخواص الإلكترونية طبيعة ناقلة للثنائيات، ماعدا $AuRb$ و $AuCs$ فهي أشباه الموصلات وعند الضغط المعتدل، تم تأكيد انتقالها الى نواقل، وانتقال AuK الى شبه موصل. أما المركبات الثلاثية AgK_2X و AuK_2X حيث (X = As, Sb, Bi) هي أشباه موصلات مع نطاق طاقي يتناقص عرضه من As إلى Bi، أما باقي المركبات فهي نواقل.