

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tebessi-Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences de la matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique de la matière matériaux

Thème :

***Etude des propriétés physique d'un matériau réfracteur
MoSi₂: Etude du premier principe***

Présenté par :

Baalouj Youssra & Guedri Zohra

Devant le jury :

Dr. Boukhalfa Radhia	M.C.A	Université de Tébessa	Président
Dr. Mohamed Amine Tag	M.C.B	Université de Tébessa	Rapporteur
Dr. El-Hassasna Amira	M.C.B	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance :28/06/2020



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Nous soussignons

Nom, prénom: *Baalouj Youssra & Guedri Zohra*

N° de carte d'étudiant: (1) *M201534028385* (2) *M201534027457*

Régulièrement inscrits (es) en **Master au Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2019/2020**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité: *Physique des matériaux*

Intitulé du mémoire: *Etude des propriétés Physique d'un matériau réfracteur $MoSi_2$ Etude du premier principe*

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.

13 أكتوبر 2020
عن رئيس المجلس السري البلدي
و بتفويض منه
مالك شكوري
عون رئيسي للإدارة الإقليمية
Fait à Tébessa, le: *11/10/2020*
Signature des étudiants (es):
(1): *Youssra*
(2): *Zohra*

Lpat

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le Allah le tout puissant de nous avoir donné la volonté et le courage pour accomplir le présent travail, nous tenons à saluer ici les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce projet de fin d'étude.

*Nos remerciements vont en premier lieu au M.C.A le **Dr .TAG MOHAMED AMINE** pour ses enrichissantes implications, et son professionnalisme durant toute la période du travail et pour nous avoir motivé et soutenu toute en faisant preuve de grande disponibilité facilitant ainsi la mise à terme efficace de ce travail.*

Nous espérons qu'il trouve dans ces mots notre profonde reconnaissance et gratitude.

*Nous adressons nos sincères remerciements au M.C.A le **Dr. BOUKHALFA RADIA** qui nous a fait l'honneur de présider le jury, ça simple présence durant notre soutenance nous fait le plus grand honneur.*

*Nous sommes très reconnaissants au M.C.B le **Dr. LAHSSASNA AMIRA** d'avoir acceptée le rôle d'examineur. Les commentaires et les questions de cette personnalité scientifique, tant sur la forme du projet de fin d'étude que sur son fond, vont certainement contribuer à améliorer de manière significative le document.*

*Nous n'oublierons certainement pas d'exprimer nos plus humble sentiments de gratitude envers le **Dr .RAFIK BELGHITH** ,son aide crucial était de grandes contribution à la conclusion de ce travail ,vous monsieur êtes le parfait bon samaritain .*

Au final, pour chapeauter le tout...Nous sommes extrêmement, impartialement et infiniment reconnaissant envers nos enseignants, cette communauté de séances qui n'ont cessé de poser leurs empreintes toute au long de notre cursus, vous aurez toujours la plus grande estime dans nos cœurs et âmes.

Je voudrais dédier cet humble travail

A mes très chers parents ... Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,

L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Affables, honorables, aimables : Vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Vos prières et Votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Nul mot ou livre ne

saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et Vous accorder santé, longue vie et bonheur.

En fin, Je dédie également ce travail à les personnes les plus proches et les plus chères à mon cœur mon mari Isaaq et son famille.

A mon mari Abdelhai et sa famille ... Je dédie également ce travail comme symbole d'amour et d'appréciation aux personnes les plus précieuses de mon cœur.

A mon frère oualid... Toujours à mes côtés et l'unique frère que j'ai au monde,

Vos conseils et savoir m'aiderons toujours en toutes épreuves.

A ma chère sœur Bassma... Ma lumière de vie.

A ma petite sœur Zahra... Ma meilleure copine, J'aime me souvenir de nos plus fou délire, Sans toi ma vie serait si triste car nous somme si complices.

A ma binôme Zahra ... Amie surtout avant binôme, un petit geste de reconnaissance pour tes efforts et ton dévouement à la réussite de ce travail.

« Merci à tous parce que vous étiez ma source de force » Youssra

Je rends grâce à allah pour ses bienfaits et sa bénédiction qui m'ont permis d'achever ce travail.

J'offre le résultat de cette labeur à la personne qui m'as donné tout ce qu'elle possédait afin de lui réaliser ses espoirs, à tous ceux qui m'ont poussé vers l'avant afin d'atteindre mon but ultime, à la personne la plus humaine qui soit, à ma première école de la vie, mon cher et bien aimé père que dieu le protège.

A celle qui m'a comblé de sa tendresse et de prières, et dont les prières de réussite m'ont accompagné pas à pas dans cet ouvrage, un ange si cher à mon coeur, ma si chère et tant aimée mère, que dieu la protège et la récompense ici bas et dans l'au delà.

*A celui dont j'ai tant souhaité la présence auprès de moi et dont la pensée ne m'a jamais quitté dans mes moments de joie, mon cher frère **mohieddine**, que dieu lui fasse miséricorde.*

*Aux fleurs de ma vie, ma joie et mon bonheur, mes soeurs bien aimées **Saïda et Nadia**.*

*A mes frères **Salah eddine, Walid, Marouane** et le petit chenapan **abdelkarim**.
Aux petits enfants **Anis, firas et Mohieddine, Amir, Neven, Zineb, Arij et Tesnime**.*

A tous ceux qui m'ont apporté de la joie, leur soutien et leur appui durant mon parcours scolaire.

*A tout ceux qui ont partagé avec moi ces années universitaires et avec qui j'ai travaillé sur ce mémoire notamment **Yousra**.*

*A tous les membres de la familles et en particulier ma **grand-mère Kheira** pour ses prières et voeux de réussite.*

*Au docteur **Belghith rafik** dont l'aide à été salutaire à chaque fois que nous y avons besoin, qu'Allah le récompense.*

ملخص

في هذا العمل قمنا باستعمال حسابات **ab-initio** وذلك للتحقيق من الخصائص البلورية , المرونية والإلكترونية للمركب الثنائي **MoSi₂** ولهذا الغرض استعملنا برنامج **wien2k** والذي يعتمد على طريقة (**FP_LAPW**) التي تندرج تحت إطار نظرية دالية الكثافة حيث استعملنا تقريب **LDA** و **GGA** من أجل الكمون المتبادل والمتعلق . الخواص البلورية تم دراستها بالنسبة للطورين **C11_b** و **C40** حيث تم حساب كل من الثوابت البلورية ومعامل الإنضغاطية **B** ومشتقه الأول **B'** كما تم تبيان الطور الأكثر استقراراً وحساب ضغط الانتقال بالنسبة للطورين السابقين. ثم قمنا بحساب الخواص المرونية وكذلك درجة ارتباطها بالاتجاهات الثلاث ,بعدها قمنا بحساب عصابات الطاقة ' وكثافة الحالات والتوزيع الشحني على أنها الخواص الإلكترونية لهذا المركب.

الكلمات المفتاحية

MoSi₂ , **FP_LAPW** , الخواص البلورية، الخواص المرونية، الخواص الإلكترونية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs *ab-initio* pour évaluer les propriétés structural, élastiques et électroniques du composé binaire MoSi₂. On utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) sous le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. Deux approximations différentes ont été utilisées, l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation de gradient généralisée (GGA) pour le potentiel d'échange et de corrélation. Les propriétés structurales sont étudiées en deux phases C11_b et C40, les paramètres de réseau a et c , le module de compressibilité B et sa première dérivée B' , la pression de transition et la structure stable sont évaluées. De plus, nous avons étudié les propriétés élastiques et son anisotropie. Ensuite, les structures de bande, la densité partielle et totale des états et la densité de charge de la phase C11_b de MoSi₂ sont calculées comme propriétés électroniques.

Mots Clés: FP-LAPW, MoSi₂, propriétés structural, propriétés élastiques, propriétés électroniques.

Abstract

In this work, we have carried out *ab-initio* calculations to evaluate the structural, elastic, and electronic properties of the binary compound MoSi₂ using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within the density functional theory(DFT), implemented in Wien2k code. Two different approximations were used; the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the exchange and correlation potential. The structural properties are studied in three phases C11b and C40, the lattice parameter a, the bulk modulus and its first derivative, the transition pressure and the stable structure are evaluated. Moreover, we have investigated the elastic properties and its anisotropy. Then The band structures, the partial and total density of states and charge density of the C11_b phase of MoSi₂ are calculated as electronic.

Key-words: FP-LAPW, MoSi₂, structural properties, elastic properties, electronic properties.

Sommaire

Introduction Générale..... 01

Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction..... 04

I.2 Equation de Schrödinger pour un cristal..... 04

I.3 Les différentes approximations..... 06

 I.3.a L'approximation de Born-Oppenheimer..... 06

 I.3.b Approche de Hartree..... 07

 I.3.c Approximation de Hartree Fock..... 09

I.4 Théorie de la fonctionnelle de densité(DFT)..... 09

I.4.a Introduction..... 09

 I.4.b Théorème de Hohenberg-Kohn..... 10

 I.4.c Les équations de Kohn et Sham..... 11

 I.4.d Energie d'échange-corrélation..... 12

 I.4.e Approximation de la densité locale (LDA)..... 13

 I.4.f Approximation du gradient généralisé (GGA)..... 13

I.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule 14

Chapitre II: Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II .1 Introduction..... 17

II.2 La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)..... 17

II.2.a Introduction..... 18

II.2.b La méthode des ondes planes augmentées(APW)..... 18

II.2.c La méthode LAPW..... 21

II.2.d Les fonctions de base..... 22

 II.2.d.1 Les fonctions radiales non relativistes..... 23

 II.2.d.2 Les fonctions radiales relativistes..... 24

II.2.e La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} 25

II.2.f Représentation de la densité de charge et du potentielle.....	26
II.2.f.1 Le potentiel coulombien.....	26
II.2.f.2 Le potentiel d'échange et de corrélation.....	27
II.3 Le code Wien2k.....	28
Chapitre III:Résultats et discussions	
III.1. Introduction.....	33
III.2. Détails de calcul.....	33
III.3. Résultats et Discussions.....	36
III.3.a. Propriétés structurale.....	36
III.3.b. Propriétés élastiques.....	39
III.3.c. Propriétés électronique.....	46
La structure des bondes.....	46
La densité des états.....	47
La densitéde charge.....	48
Conclusion général.....	51

Références

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre III		
Tableau.III.1	<i>Constantes du réseau à l'équilibre (a, c en Å), module de compressibilité (B en GPa) et sa première dérivé (B').pour les deux phase de composé binaire $MoSi_2$.</i>	38
Tableau.III.2	<i>Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les compliances élastiques pour phase C_{11b} du composé binaire $MoSi_2$.</i>	39
Tableau.III.3	<i>Les propriétés mécaniques de $MoSi_2$ (B, G et H_V (la dureté de Vickers)).</i>	41
Tableau.III.4	<i>L'indice d'anisotropie universel (A^U), l'indice d'anisotropie de compression (A_B), et L'indice d'anisotropie de cisaillement avec ces facteurs d'anisotropie de $MoSi_2$.</i>	43

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	<i>L'organigramme du cycle auto-cohérent utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham.</i>	15
Chapitre II		
Figure II.1	<i>Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.</i>	19
Figure II.2	<i>Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.</i>	28
Figure II.3	<i>Structure du code Wien2k.</i>	31
Chapitre III		
Figure III.1	<i>Test de convergence pour les deux paramètres K_{point} et RK_{max} pour les deux phases C11b et C40 du composé binaire $MoSi_2$.</i>	35
Figure III.2	<i>Les deux structures cristallines du composé binaire $MoSi_2$, la phase C40 et la phase C11b.</i>	36
Figure III.3	<i>La variation d'énergie en fonction de volume pour les deux phases de $MoSi_2$ avec l'approximation GGA.</i>	37
Figure III.4	<i>L'enthalpie en fonction de la pression avec l'approximation GGA pour les deux phases de $MoSi_2$.</i>	38
Figure III.5	<i>Représentation des surfaces des modules de compression B, de cisaillement G et d'Young E le composé binaire $MoSi_2$ dans la phase C11b.</i>	45
Figure III.6	<i>La structure des bandes pour le composé binaire $MoSi_2$ dans la phase C11b.</i>	47
Figure III.7	<i>Les densités des états totales et partielles pour la phase C11b du composé binaire $MoSi_2$.</i>	48
Figure III.8	<i>Les contours des densités des charges pour la phase C11b Sur le plan cristallin (111) pour le composé binaire $MoSi_2$.</i>	49

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les matériaux utilisés dans des applications touchant à la pétrochimie, l'aéronautique et les turbines à gaz font face à des conditions d'utilisation très agressives et doivent donc présenter une bonne résistance mécanique à haute température et une résistance à l'oxydation accrue. Le MoSi₂ est un matériau intermétallique, possède un avantage en termes de coût. Par contre, il subit une transition ductile-fragile vers 1000°C ce qui le rend fragile à plus basse température. Il pourrait être utilisé dans l'étude de faisabilité de l'utilisation d'un intermétallique pour des applications à haute température dû à son plus faible coût, mais ne pourrait pas être utilisé dans l'application en question dû à ses propriétés mécaniques trop faibles à basse température. Aussi, la méthode de fabrication doit permettre de réaliser des pièces de turbine ayant des géométries complexes.

Le progrès effréné de l'outil informatique et la conception de nouveaux algorithmes, de plus en plus performants, ont contribué à l'élaboration des techniques permettant la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique. En effet, en appliquant des algorithmes utilisant les lois fondamentales de la mécanique quantique, il est possible de caractériser les propriétés de plusieurs matériaux.

La chimie quantique et la physique de la matière condensée font appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory, DFT). Aujourd'hui, cette théorie est la plus utilisée dans les calculs premiers principes (ab-initio). En effet, elle permet d'avoir un éventail d'informations sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux. La DFT apporte une nouvelle méthode de calcul quantique, alternative à celle de Hartree-Fock. Le formalisme DFT a comme intérêt principal la modélisation des systèmes physiques de dimensions relativement grandes (molécules de taille importante, cristallites) avec une bonne précision comparée à la méthode Hartree-Fock. Toutefois, ceci nécessite un effort numérique épuisable pour prendre en compte les corrélations électroniques. L'avantage de la DFT est la

prise en considération de la corrélation électronique d'une façon directe au sein de son formalisme. Cet aspect est d'une importance aussi particulière pour traiter le matériau considéré dans cette étude. L'élaboration des bases de calcul appropriées au traitement des matériaux présente une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux. Cette approche numérique permet une exploration plus précise des propriétés des matériaux, dans des conditions extrêmes, et ce en absence de données expérimentales.

Ce mémoire est subdivisé en trois chapitres. Le premier chapitre fait le tour sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le deuxième chapitre porte sur les bases de méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW. Le dernier chapitre discute les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, élastiques et électroniques de matériau étudié MoSi₂. Enfin, la conclusion générale présente l'essentielle de ce mémoire.

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité

Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction

La physique et la chimie de la matière condensée sont des branches qui s'intéressent à la compréhension et l'exploitation des systèmes constitués d'électrons et de noyaux en interaction. L'étude des différentes propriétés d'un ensemble de particules, ce fait à l'aide de la mécanique quantique, par le biais de l'équation de Schrödinger.

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour les systèmes simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Or le calcul de l'état fondamental d'un système à N corps formant un cristal est impossible à résoudre directement, puisque chaque particule interagit avec toutes les autres particules ; de plus l'interaction coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de la forte corrélation entre les électrons, de ce fait l'équation de Schrödinger devient mathématiquement insoluble.

Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement. Nous nous intéressons ici à la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT, Density Functional Theory*), développée en 1964 par Hohenberg et Kohn qui, a acquis aujourd'hui, grâce à son efficacité, ses lettres de noblesse. C'est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides ordonnés, il est donc possible de décrire ce système de façon *ab-initio* [1].

I.2 Equation de Schrödinger pour un cristal

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger:

$$\hat{H} \Psi(r_i, R_\alpha) = E \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (I.1)$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle, des noyaux et des électrons. E est l'énergie totale du cristal et Ψ est la fonction d'onde du système qui est fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (I.2)$$

r_i , ($i=1 \dots N_e$) représente les coordonnées spatiales des électrons où N_e est le nombre d'électrons et R_α , ($\alpha=1 \dots N_\alpha$) sont les coordonnées spatiales des noyaux où N_α est le nombre d'ions dans le système.

L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ} \quad (I.3)$$

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_\alpha}{2M_\alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}$$

T_e et T_z sont respectivement : l'énergie cinétique totale des électrons et des noyaux, les termes restants désignent les énergies d'interaction coulombiennes électron-électron, noyau-noyau, noyau-électron. Avec m la masse de l'électron et M_α la masse du noyau. L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ}) \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (I.5)$$

Cette équation contient $3(Z+1) N_\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu qu'en moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer dite aussi l'approximation adiabatique [2].

I.3 Les différentes approximations

I.3.a L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons.

L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction entre ions devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine.

Compte tenu de ce que $\hat{T}_Z = 0$ et $\hat{U}_Z = \text{Cst}$ nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donné par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (\text{I.6})$$

Ou bien :

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^i \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (\text{I.7})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I.8})$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (\text{I.9})$$

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , le R_α^0 figure non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre.

E_e représente l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ créé par des ions fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction. En outre, tous les termes de l'Hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'*approximation de Hartree*.

I.3.b Approche de Hartree

L'approximation de Hartree [3] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approchée}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{I.10})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «Hartree-Fock» [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{I.11})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\Psi_i(r)$ doit, (pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$), être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule. Dans la suite du texte, nous utiliserons les unités atomique ($\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$) avec la correspondance 1 u.a. de longueur = 0.529177 Å et 1 Ry = 13.605814 eV.

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (\text{I.12})$$

Le premier terme $W(\mathbf{r})$ représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les ions du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le second terme est appelé potentiel moyen auto cohérent et qui représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (\text{I.13})$$

avec, pour densité électronique au point \mathbf{r}' :

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{I.14})$$

Il existe N équations de la forme (I.12) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(\mathbf{r})$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait une auto-cohérence des solutions trouvées. On distingue essentiellement trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger:

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), utilisables pour les électrons quasi-liés, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.
- la méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) [5] qui est mieux adaptée aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [6] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [7] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen à savoir Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «muffin-tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

I.3.c Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree proposa une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques [3].

A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \Psi_3(\mathbf{r}_3) \dots \cdot \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.15})$$

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde lorsqu'il s'agit des fermions [8]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique.

La méthode de Hartree-Fock [4] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux dans laquelle la fonction d'onde polyélectronique Ψ_{HF} est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater composé d'orbitales de spins monoélectroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(\mathbf{r}_1) & \Psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.16})$$

I.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

I.4.a Introduction

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité consiste à exprimer l'énergie d'un système électronique en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas et Fermi [9] exprimant toutes les contributions d'énergie totale (cinétique aussi bien que électrostatique) en termes de la densité électronique. Cette approche consiste à subdiviser le

système inhomogène en un comportement d'un gaz homogène de densité constante. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [1] ainsi que ceux de Kohn et Sham en 1965 [10] et qui ont présenté la meilleure procédure de réalisation de la DFT. Les équations de Kohn-Sham traitent le problème à N corps à l'aide d'un système d'équations de Schrödinger et le transformant en un problème à un seul corps dans un champ effectif, prenant en compte toutes les interactions et fournissent une base théorique principale pour le calcul de la structure de bandes.

I.4.b Théorème de Hohenberg-Kohn

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn [1] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ tel que celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants :

- **Théorème 1:** Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.
- **Théorème 2:** L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E(\rho)$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système magnétique est faisable, à condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin : $E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$.

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité ρ , dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter ρ .

I.4.c Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [10], ont permis de faire de la DFT un outil pratique pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. Leur formulation est basée sur l'idée suivante :

- Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-particules $\Psi_i(\mathbf{r})$. Ce système de particules à l'état fondamental possède la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (I.17)$$

où $T_e(\mathbf{r})$ est l'énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_i l'énergie de l'état $\Psi_i(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (I.18)$$

$V_{ext}(\mathbf{r})$ est le potentiel externe créé par les noyaux, $V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne classique entre les particules de gaz électronique et $V_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange-corrélation. Ces deux derniers termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique :

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (I.19)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}\rho(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (I.20)$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ainsi que le développement amenant aux équations mono-particules de Kohn et Sham sont parfaitement rigoureux et sont obtenus sans avoir recours à des approximations. Cependant, la fonctionnelle d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ qui apparaît dans les équations rend toute résolution exacte impossible, du fait que sa forme analytique étant inconnue.

I.4.d Énergie d'échange et corrélation

L'énergie d'échange-corrélation est simplement l'énergie d'interaction électrostatique entre l'électron et le trou d'échange-corrélation qui l'entoure. Le trou d'échange-corrélation sert à traduire la diminution de densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Le trou d'échange-corrélation est créé par trois effets:

- Un effet de correction de " Self-interaction ", c'est un effet classique qui stipule qu'un électron ne peut pas interagir avec lui-même.
- Le principe d'exclusion de Pauli, qui tend à éloigner dans l'espace deux électrons possédant des spins parallèles.
- La répulsion de coulomb, qui maintient deux électrons quelconques séparés en terme de distance.

Les deux premiers effets sont responsables de l'énergie d'échange, tandis que le troisième terme est responsable de l'énergie de corrélation.

L'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation est inconnue. Elle est déterminée à partir des approximations qui traitent l'effet d'échange et de corrélation entre les électrons.

Les approximations les plus commodes sont:

- L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation)
- L'approximation du gradient généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation).

I.4.e Approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approche on considère la densité électronique du solide semblable à celle d'un gaz d'électrons homogène, ce qui implique que les effets d'échange et de corrélation ont un caractère local. Dans ce cas, l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous cette forme:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (I.21)$$

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons de densité uniforme ρ , qui a été paramétrée pour différentes valeurs de la densité électronique [11].

I.4.f Approximation du gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de l'approximation du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et de corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale $|\vec{\nabla}\rho|$. Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux d'Herman et *al.* [12]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})\varepsilon_x^{hom}]d^3\mathbf{r} \equiv \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_x^{hom}(\rho)F_{xc}[\rho|\vec{\nabla}\rho|]d^3\mathbf{r} \quad (I.22)$$

Où ε_x^{hom} est l'énergie d'échange d'un système homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$. Il existe de nombreuses formes de F_{xc} , les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [11], Perdew et Wang (PW91) [13] et Perdew, Burke et Ernzerhof [12].

I.5 Solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les orbitales de KS sont décrites par :

$$\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (\text{I.23})$$

où $\varphi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la **figure (I.1)**.

On commence par introduire la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$H - \varepsilon_i S = 0 \quad (\text{I.24})$$

Où H représente la matrice Hamiltonienne et S représente la matrice de recouvrement.

Ensuite la nouvelle densité électronique ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange la densité électronique ρ_{out} avec la densité électronique initiale ρ_{in} pour construire une nouvelle densité électronique de départ de la manière suivante :

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

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mélange, la procédure itérative se poursuit jusqu'à ce que la convergence souhaitée soit obtenue.

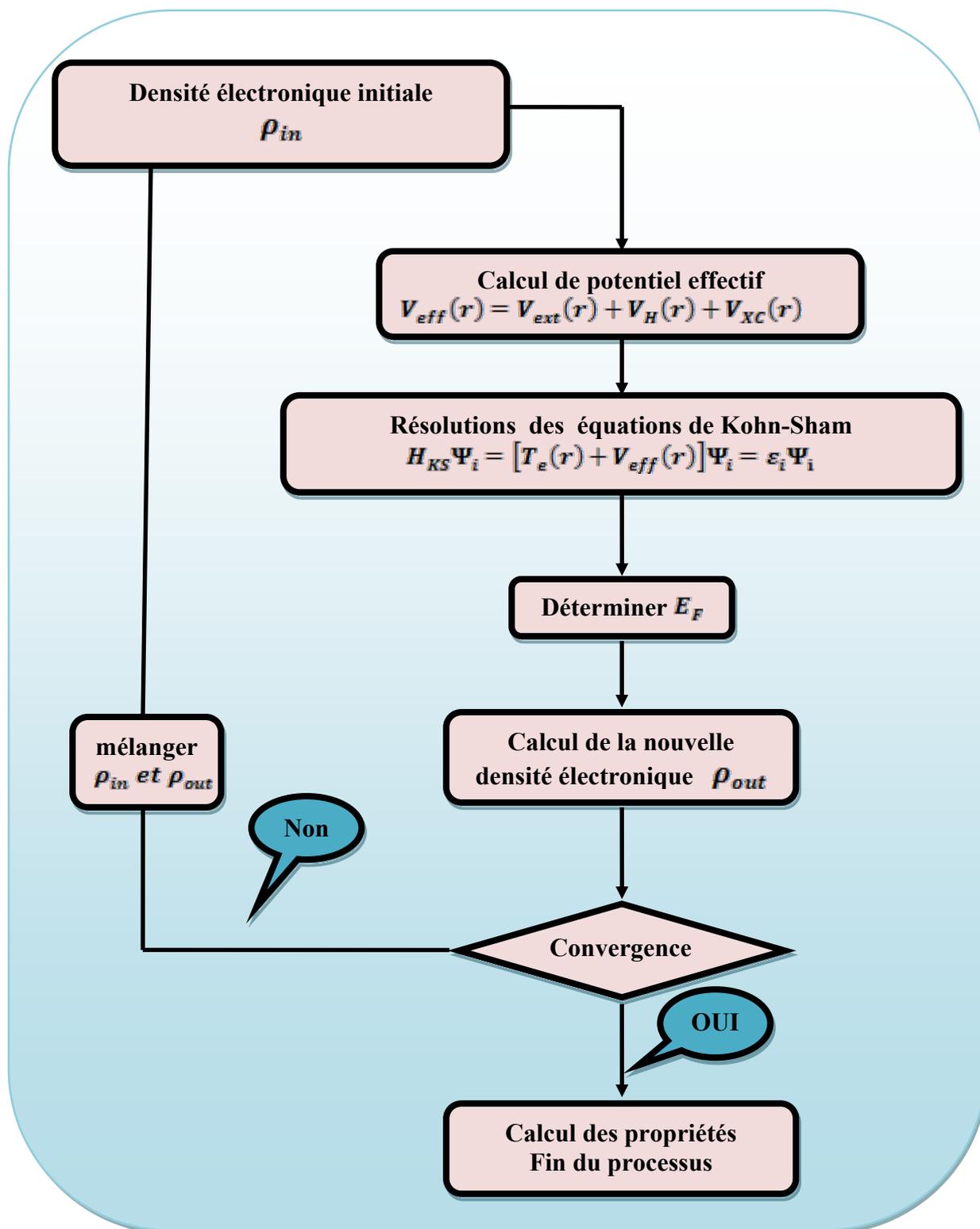


Figure I.1 L'organigramme du cycle auto-cohérent utilisé dans la résolution des équations de Kohn-Sham.

Chapitre II

Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

Chapitre II: Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

II.1. Introduction

Toutes les propriétés de la matière solide sont gouvernées par le comportement des électrons et des phonons dans le réseau cristallin. Plusieurs méthodes théoriques ont été conçues pour décrire le comportement des électrons à l'aide de la mécanique quantique en résolvant l'équation de Schrödinger. Elles sont classées en trois catégories:

- i. Les méthodes empiriques sont celles qui sont basées sur des données expérimentales.
- ii. Les méthodes semi-empiriques sont celles qui utilisent un minimum de données expérimentales avec des données fondamentales.
- iii. Les méthodes *ab-initio* utilisent uniquement quelques données fondamentales sans utiliser des paramètres ajustables ou empiriques.

C'est cette dernière catégorie qui nous intéresse dans ce travail, elle est aussi formée de plusieurs méthodes qui se différencient entre elles par le choix de la base des fonctions d'onde et du potentiel qui règne dans le réseau cristallin par exemple:

- i. La méthode ASW (Augmented Sphere Waves) fait appel à des ondes sphériques.
- ii. L'approximation ASA (Atomic Sphere Approximation) consiste à faire un recouvrement des sphères de manière à remplir tout l'espace, supprimant ainsi la zone interstitielle du calcul.
- iii. La méthode FP-LMTO (Full-Potential Linearized Muffin-tin Orbitales) utilise des produits de fonctions de Hankel et d'harmoniques sphériques.
- iv. La méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves) utilisée dans cette thèse sera présentée d'une manière détaillée dans le paragraphe suivant.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

II.2.a. Introduction

En 1937, Slater [1] a développé la méthode des ondes planes augmentées (APW), suivi de plusieurs améliorations faites par Anderson [2]. Actuellement elle est devenue la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), elle est l'une des plus précises et très employée aujourd'hui, elle est basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2.b. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

L'objectif de la méthode des ondes planes augmentées (APW) consiste à résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans le potentiel périodique du cristal. Pour faciliter la résolution de cette équation, Slater proposa une procédure radiale en introduisant l'approximation muffin-tin dans la description du potentiel cristallin [1].

Elle consiste à diviser le cristal en deux régions, une région sphérique de rayon R_{MT} et une autre interstitielle (Figure: II.1).

Le potentiel est développé sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\mathbf{r}) & r \leq R_{MT} \\ 0 & r > R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée.

- Ondes planes dans la région interstitielle.
- Solution radiale de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère muffin-tin.

Donc la fonction d'onde peut être écrite sous la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \leq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Ω : Volume de la maille élémentaire.

A_{lm} : Coefficients de développement harmonique sphérique Y_{lm} .

C_G : Coefficients de développement en ondes planes.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation.

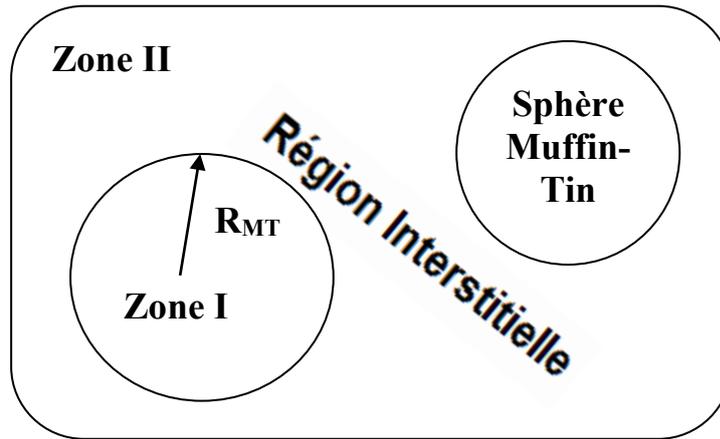


Figure. II.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation (II.3), elles sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.4})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales correspondant aux énergies E_1 et E_2 . Le choix des fonctions d'ondes par Slater, consiste à prendre les fonctions type ondes planes pour la région interstitielle car les électrons évoluent dans un potentiel constant donc sont considérés libres. Par contre à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin ou règne un potentiel sphérique ce sont les fonctions radiales qui peuvent-être solution de l'équation de Schrödinger mais lorsque l'énergie de linéarisation se confond avec la valeur propre E .

Cette approximation est satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais elle devient de moins en moins correcte avec la diminution de la symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(\mathbf{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|R) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{II.5})$$

J_l : sont les fonctions de Bessel sphériques.

Où l'origine est prise au centre de la sphère, de rayon R . Les coefficients A_{lm} sont complètement déterminés par ceux des ondes planes. Les paramètres d'énergie E_l sont les coefficients variationnels de la méthode (APW).

Donc les solutions II-2 deviennent:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{l,m} i^l \frac{J_l(|\vec{K} + \vec{G}|\vec{r})}{U_l(E, r)} U_l(E, r) Y_{lm}(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}}) \quad (\text{II.6})$$

$(\theta_{\vec{g}} + \varphi_{\vec{g}})$ sont les coordonnées sphériques du vecteur $(\vec{K} + \vec{G})$

Ensuite les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes C_G et les paramètres de l'énergie E_l , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R)$ au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l , à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction $U_l(R)$ s'annule, à

ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote.

Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de E_l conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [3] et Anderson [2].

II.2.c. La méthode LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (II.3) et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.7})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité du potentiel avec les ondes planes de l'extérieur. Ainsi les fonctions d'onde sont définies comme des ondes planes augmentées linéairement et deviennent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \leq R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.8})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l ils sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande

E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{II.9})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, les fonctions d'onde correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre $(E - E_l)^2$ et sur l'énergie de bandes de l'ordre $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En générale, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [4] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée.

On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que la méthode FP-LAPW standard. Singh [5] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.2.d. Les fonctions de base

Dans la méthode FP-LAPW les différentes bases utilisées sont :

- Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques qui consistent en une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r, E)$ et de leurs dérivées multiples par les harmoniques sphériques.
- Dans la région interstitielle, les fonctions de base sont des ondes planes.

La construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer les fonctions radiales $U_l(r)$ et leur dérivée par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, et les coefficients A_{lm} et B_{lm} Qui satisfont aux conditions aux limites.

Il existe deux types de fonctions radiales:

II.2.d.1. Les fonctions radiales non relativistes

Dans ce cas, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger pour le potentiel sphérique $V(r)$ dans la sphère muffin-tin pour $l = 0$ et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.10})$$

Où la condition aux limites est respectée $U_l(0) = 0$

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.11})$$

En appliquant la condition de normalisation pour les solutions radiales :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{II.12})$$

U_l est une solution homogène de l'équation inhomogène (II.11), de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{II.13})$$

R_α est le rayon de la sphère Muffin-tin.

L'orthogonalité entre $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ nous donne :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II.14})$$

La norme de $\dot{U}_l(r)$, soit $(\|\dot{U}_l\|)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l .

Les erreurs sur l'énergie E_l sont acceptables quand : $\|\dot{U}_l\| |E_l - E| \leq 1$

Si un tel choix n'est pas vérifié, on peut faire d'autres démarches.

- Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- Utiliser un développement sous forme d'orbitales locales (méthode quadratique).
- Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de U_l .

II.2.d.2. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes deviennent importantes uniquement lorsque l'énergie cinétique des électrons est importante.

Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont petites, ceci signifie que les effets relativistes sont pris en compte dans les régions où le potentiel est fortement négatif (à proximité du noyau). Dans la méthode FP-LAPW, les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère MT et sont négligés dans la région interstitielle[6], puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cut-off dans l'espace des k .

En fait, la modification relativiste consiste à remplacer les équations (II.10) et (II.11) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie, et de retenir les termes relativistes lors de l'évolution de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne.

Koelling et Harmon[7], Macdonald et ses collaborateurs, ont présenté une technique pour résoudre ces équations de Dirac avec un potentiel sphérique dans lesquelles l'effet spin-orbite est initialement négligé, mais peut être inséré ultérieurement.

II.2.e. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être contenues aux limites des sphères muffin-tin. Pour les obtenir on utilise:

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur de la fonction radiale U_l et de sa dérivée \dot{U}_l à la limite de la sphère.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle:

$$\varphi(\mathbf{k}_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{II.15})$$

Ω est le volume de la cellule élémentaire et \mathbf{k}_n est un vecteur du réseau réciproque:

$$\varphi(\mathbf{k}_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_{lm}(E_l) + B_{lm} \dot{U}(E_l)] Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.16})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère muffin-tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\varphi(\mathbf{k}_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(\mathbf{k}_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{K}_N) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.17})$$

Avec : $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) a_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II.18})$$

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(\mathbf{k}_n) b_l(\mathbf{k}_n) \quad (\text{II.19})$$

Avec

$$\begin{cases} a_l(k_n) = \frac{\dot{U} \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n, R_\alpha) - \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) j_l(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \\ b_l(k_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_e(k_n, R_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_e(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

II.2.f. Représentation de la densité de charge et du potentiel

La solution des équations de Kohn et Sham obtenue par la méthode LAPW est basée sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes, de la charge et du potentiel, on va considérer les cas suivants :

1. A l'intérieur des sphères, la densité possède la symétrie du site.
2. La densité dans la région interstitielle a la symétrie du groupe d'espace.
3. La densité est une quantité réelle.
4. Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par des opérations de symétrie, sont identiques.

Le potentiel, comprend le terme d'échange et de corrélation, le terme coulombien $V_H(r)$ et le potentiel nucléaire.

II.2.f.1. Le potentiel coulombien

Le terme coulombien $V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge.

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.21})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de pseudo charge, basée sur deux observations :

- ✓ La densité de charge est continue, elle varie rapidement dans la région sphérique et lentement dans la région interstitielle.

- ✓ Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

II.2.f.2. Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) est non linéaire, de ce fait, il doit être calculé dans l'espace réel ou il est linéaire et diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, ce qui permet le calcul de V_{eff} qui contient le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , puis on le transforme à nouveau dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée sur la figure (II-2)).

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier [8,9] pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Ensuite une transformation de Fourier rapide *FFT* est utilisée pour transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} en une représentation d'ondes planes, pour laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel et les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, alors le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la maille de l'espace réel.

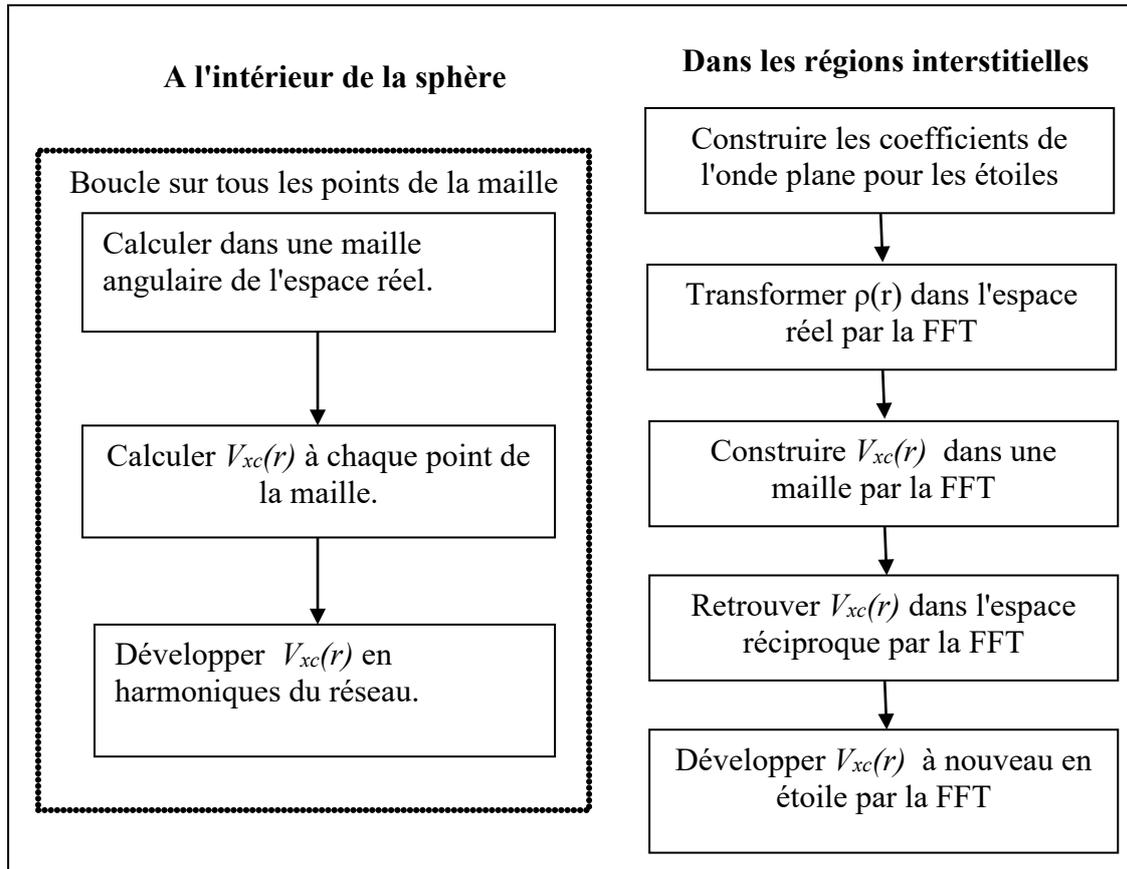


Figure .II.2: Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

II.3 Le code Wien2k

Le code Wien2k est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs[10]. Ses applications sont nombreuses, telles que le gradient du champ électrique, les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques.

Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (II.3)

Le calcul se fait en trois étapes :

1. **Initialisation** : pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape

est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes:

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

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

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

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

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

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

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

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

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

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

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

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

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

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

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

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

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

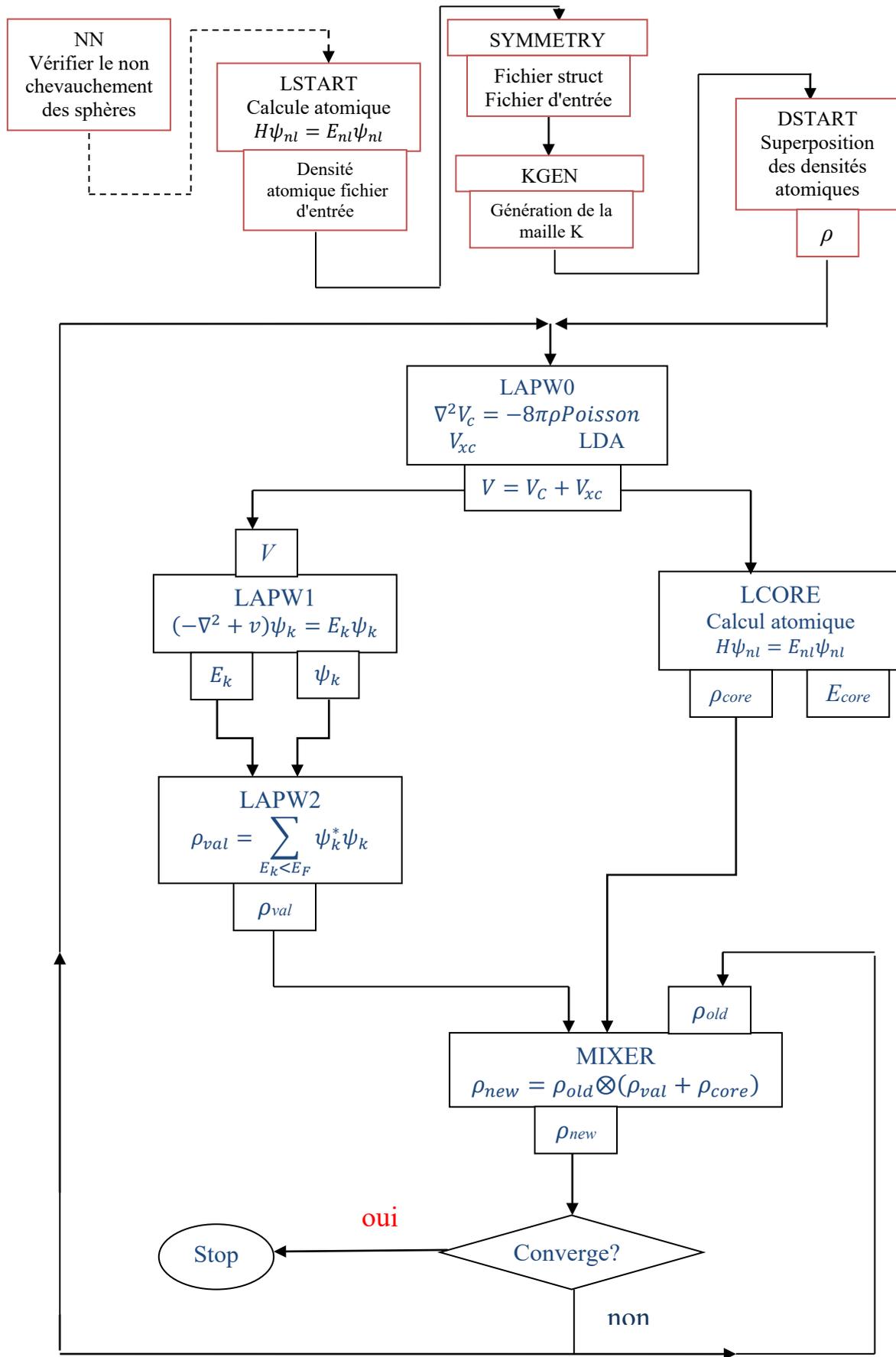


Figure II.3. Structure du code Wien2k [16].

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les propriétés principales des composé binaire MoSi_2 avec ces deux phases C11_b et C40 . Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation de la structure cristalline, en déterminant les paramètres de réseau pour ces deux phases (C11_b et C40) et leurs grandeurs structurales (paramètre de maille a et le module de compressibilité B). Par la suite, et pour la phase la plus stable, nous passerons à l'étude des propriétés élastiques qui englobe le calcul des constantes élastiques C_{ij} , les modules mécanique (le module de cisaillement G et de Young Y , le rapport de Poisson) et la température de Debye θ_D . Depuis, nous étudierons la structure électronique à travers l'analyse de structure des bandes, la densité d'états (DOS) et la densité de charge.

III.2. Détails de calcul

Le calcul à été fait dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT par la méthode FP-LAPW implantée dans le code Wien2K[1–3]. En effet, l'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par les deux approximations suivants :

- ✓ L'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation) paramétrisée par Perdew et Wang[4].
- ✓ L'approximation du gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehop[5].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure), et en série de Fourier dans la région interstielle avec un cutoff (rayon de coupure) $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ (ou R_{mt} est le plus petit

rayonde la sphère MT, K_{\max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

-Les rayons de Muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{mt}

Que nous avons utilisées pour Mo(2.2), Si(2.0), représentent un bon choix pour notre calcul.

Ce choix est basé sur deux critères :

- 1- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Test de convergence

Afin de s'assurer de la stabilité de la convergence de l'énergie totale E vers sa valeur minimale, et cela pour nos composé $MoSi_2$ et pour ces structures considérées, nous avons déterminé le nombre des k-points minimum représentant le maillage de la 1ère zone de Brillouin et le seuil minimum pour du paramètre de coupure (RK_{\max}). Pour ce faire, nous avons choisi 10^{-4} Ry comme seuil d'erreur sur l'énergie totale entre deux cycles SCF successifs. Ensuite, pour évaluer le nombre de k-points assurant la stabilité convergence de l'énergie totale E de chaque structure étudiée, on a fixé en premier temps la valeur RK_{\max} à 7 et on a fait varier le nombre des kpoints de 20 à 800. L'énergie totale E est calculée pour chaque nombre de vecteur d'ondes choisi. Les courbes de la variation de E en fonction du nombre des k-points pour les trois phases sont reportées sur la (**Figure III.1**). L'analyse des courbes $E(k\text{-points})$ montre qu'une stabilité de converge est atteinte pour un nombre de vecteurs d'ondes égale à : 400(C40) et 450(C11b) . L'étape suivante consistait à fixer le nombre des k-points nécessaire à chaque phase à la valeur trouvée précédemment, et à faire varier la valeur de RK_{\max} de 5 à 9 par pas de 0.5. Pour chacune de ces valeurs l'énergie totale E est calculée. Les courbes de la variation de E en fonction des valeurs de RK_{\max} sont reportées sur la (**Figure III.2**). Les tracés $E(RK_{\max})$ nous montre une stabilité de convergence

à la limite de $RK_{max} = 8.0$ pour les deux phases de $MoSi_2$.

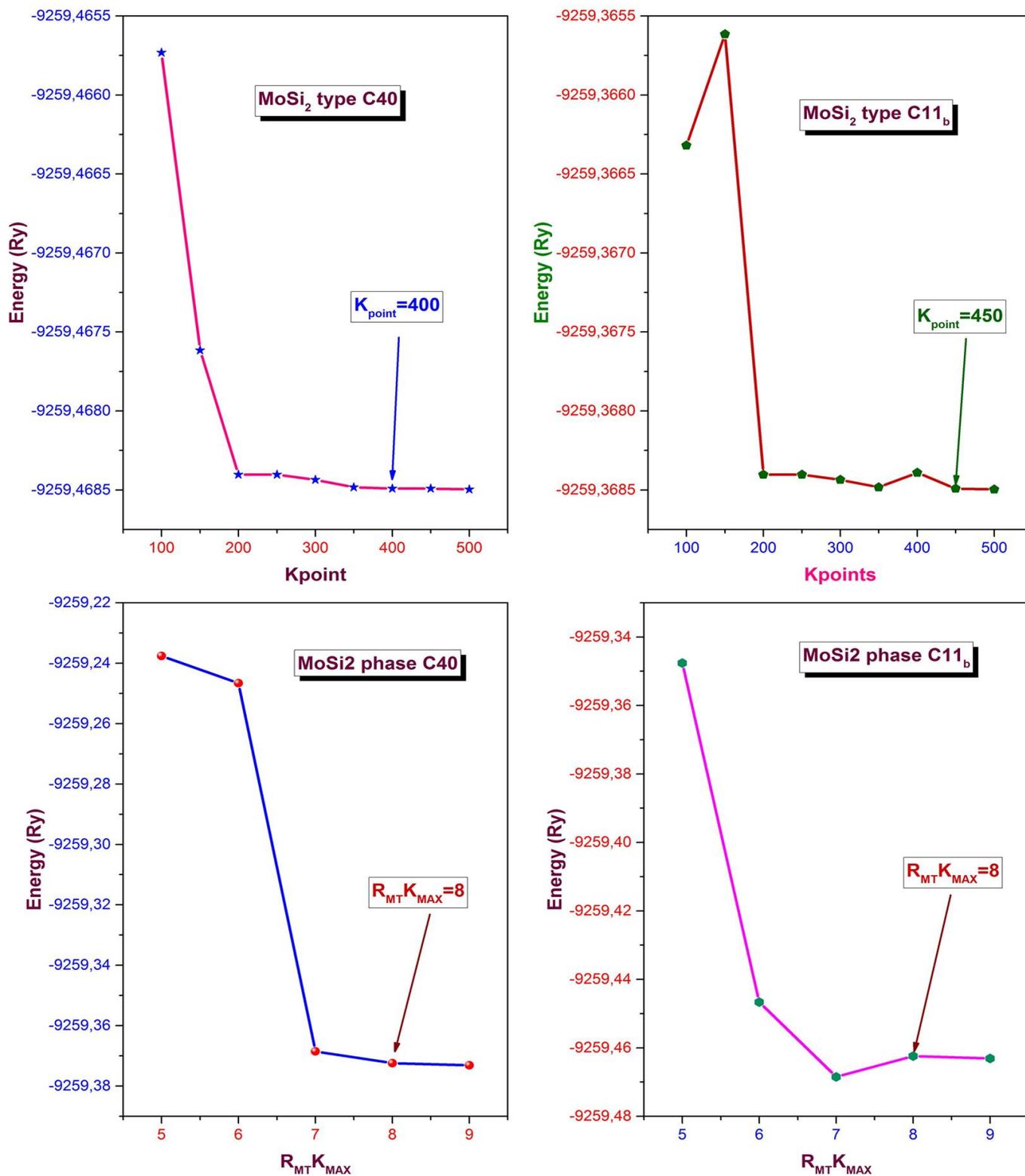


Figure III.1 : Test de convergence pour les deux paramètres K_{point} et RK_{max} pour les deux phases $C11_b$ et $C40$ du composé binaire $MoSi_2$.

III.3. Discussion des résultats

III.3.1 Propriétés structurale

Étant donné que MoSi_2 possède des propriétés attrayantes telles qu'un point, faible résistance électrique, stabilité supérieure à haute température et la force et la faible densité, il a déjà été utilisé comme élément chauffage et revêtement protecteur haute température, et a été étudié pour une application non seulement en tant que structure à haute température matériau, mais aussi comme électrodes de grille, interconnexions et diffusion barrières dans les dispositifs micro-électroniques. Il existe deux phases connus de MoSi_2 , le type $\alpha\text{-MoSi}_2$ ($C11_b$) est une phase stable, et la phase métastable $\beta\text{-MoSi}_2$ ($C40$) [6]. La structure cristalline de la phase $\alpha\text{-MoSi}_2$ est une structure tétragonale centré $C11_b$ avec le groupe d'espace $I4/mmm$ et celui de $\beta\text{-MoSi}_2$ est une structure hexagonale $C40$ avec le groupe d'espace $P6_222$. Les deux structures sont constituées de couches de Mo-Si_2 , dans lesquelles les atomes de Mo sont entourés de 6 atomes de Si. Les séquences d'empilement de $\alpha\text{-MoSi}_2$ et $\beta\text{-MoSi}_2$ sont ABAB et ABCABC, respectivement. (voir Figure III.2.)

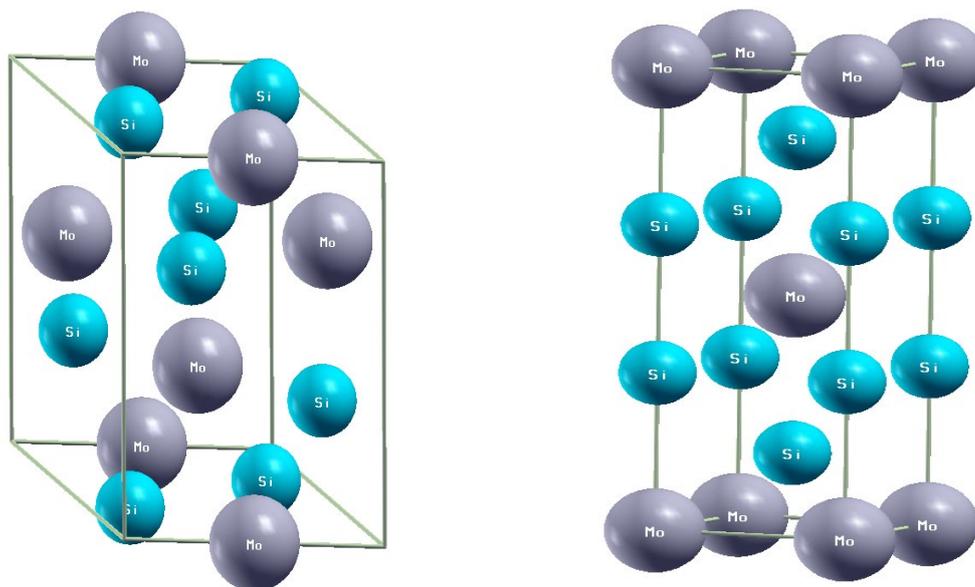


Figure III.2: les deux structures cristallines du composé binaire MoSi_2 , la phase $C40$ et la phase $C11_b$.

Afin d'étudier les propriétés de l'état fondamental des deux phases de composé binaire, les énergies totales ont été calculées comme suit : premièrement, le rapport (c/a) et z sont relaxés pour chaque volume afin d'obtenir la structure cristalline optimisée qui minimise l'énergie totale. Ensuite on fait varier le rapport (c/a) pour un volume donné. Le meilleur rapport avec le volume correspondant est celui qui minimise l'énergie totale. En principe, la coordonnée interne z doit être également relaxée et la meilleure valeur c'est celle qui minimise l'énergie totale. La variation de l'énergie totale en fonction du volume V pour les deux phases avec l'approximations GGA, est donnée dans les **Figure III.3** Les résultats sont regroupés dans le **Tableau III.1**.

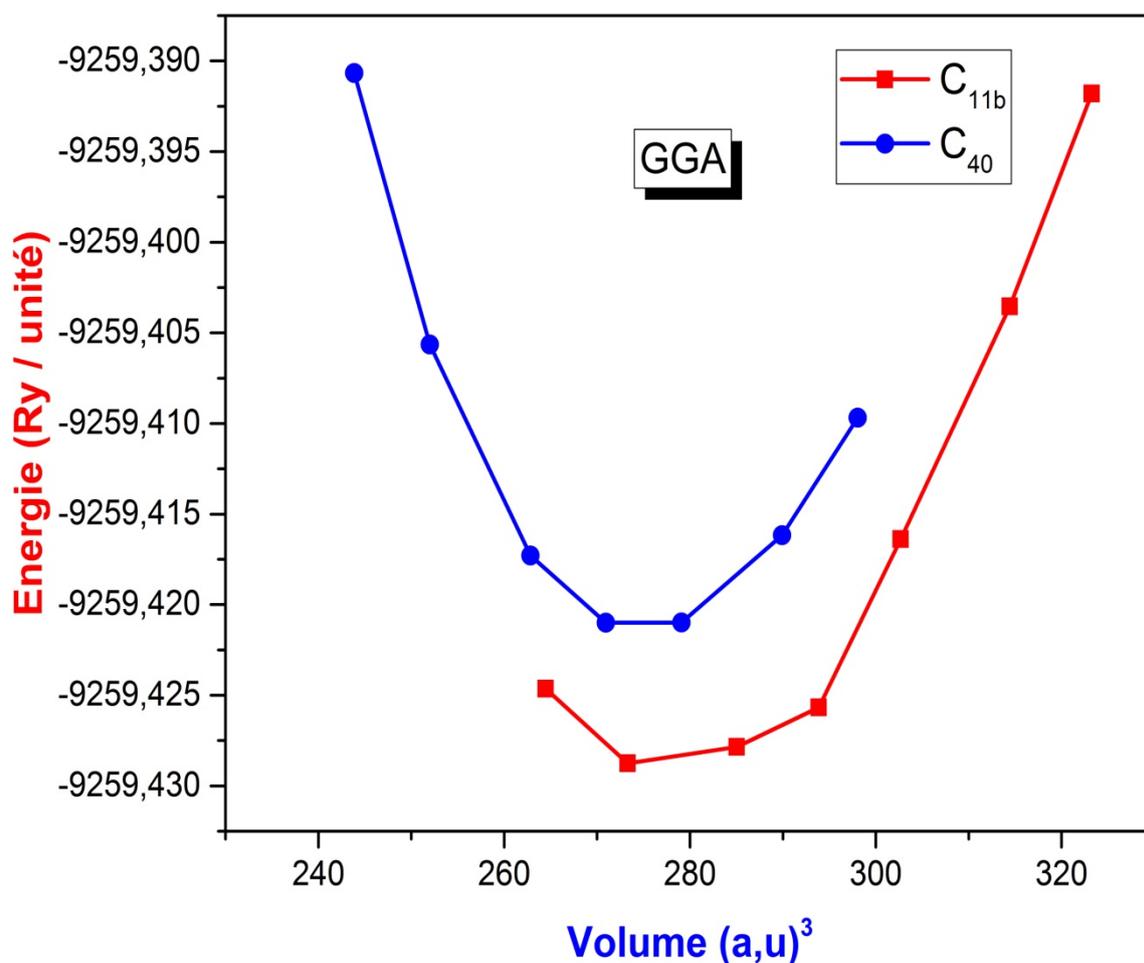


Figure III.3: la variation d'énergie en fonction de volume pour les deux phases de MoSi₂ avec l'approximation GGA.

Tableau III.1 : Constantes du réseau à l'équilibre (a , c en Å), module de compressibilité (B en GPa) et sa première dérivé (B'). Pour les deux phase de composé binaire $MoSi_2$

MoSi ₂	a	c	c/a	z	B	B'
C11_b						
GGA	3.22	7.90	2.45	0.3353	197.75	3.99
LDA	3.17	7.79	2.49	0.3349	207.54	3.66
EXPT[7,8]	3.20,3.21	7.84, 7.82	2.45,2.42	0.3354	-	-
Autre travaux[9]	3.22, 3.22	7.88, 7.88	2.42,7.44	0.3355	189	-
C40						
GGA	4.61	6.62	1.43	0.164	205.98	4.54
LDA	4.57	6.56	1.42	0.161	227.89	4.59
EXPT[6,10]	4.60, 4.59	6.57, 6.55	1.42,1.42	0.165	-	-
Autre travaux[9]	4.62, 4.61	6.64, 6.61	1.43,1.43	0.162	221	-

Comme indiqué dans ces figures, nous pouvons observer que la phase C11_b est la phase la plus stable. de plus, comme le montre le **Tableau III.1**, l'approximation LDA nous donne une sous-estimation des valeur a et c (paramètres de maille) et la GGA nous donne une surestimation dans ces valeurs (paramètres de maille), aussi, il est clair que nos résultats sont en accord avec les travaux théoriques et expérimentaux. D'autre part on peut remarquer que, les valeurs les plus proches des données expérimentales sont données par l'approximation GGA.

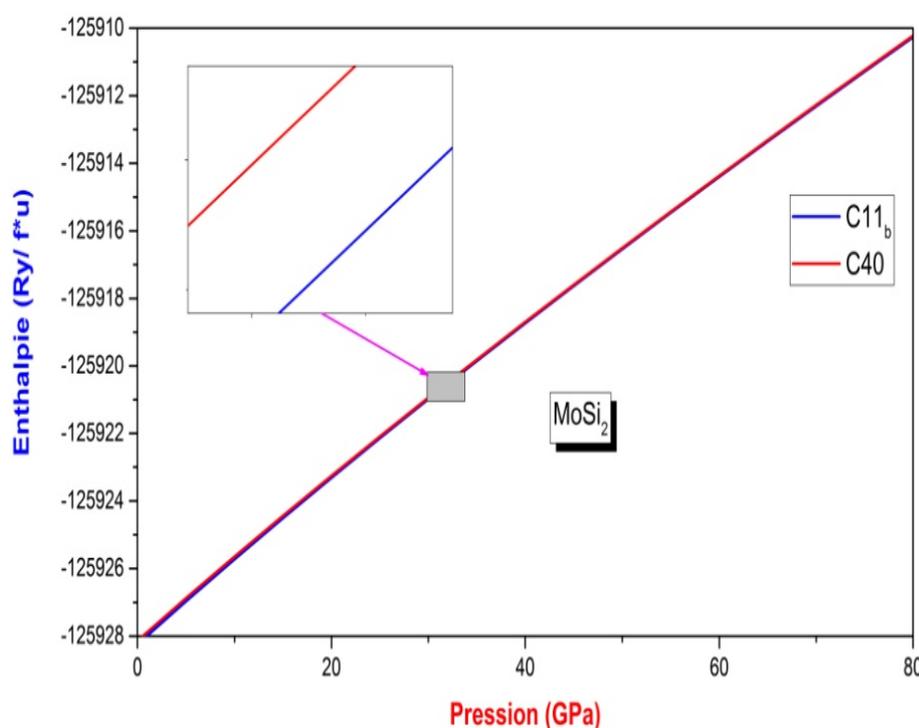


Figure III.4:
L'enthalpie en fonction de la pression avec l'approximation GGA pour les deux phases de $MoSi_2$.

Pour déterminer la pression de transition possible entre les deux phases, nous avons étudié l'évolution de l'enthalpie en fonction de la pression pour chaque phase. Pour cela, on a utilisé les paramètres de maille mesuré par l'approximation GGA pour les deux phases C11_b et C40. nos résultats sont donnés dans **Figure III.4**, à partir de cette figure nous pouvons conclure que y a pas une transition entre les deux phase cristalline de ce composé.

III.3.b. Les Propriétés élastiques

La détermination des constantes élastiques des cristaux a un double intérêt. Elle sert d'une part à vérifier la rigidité mécanique, la stabilité, la résistance, la dureté et le comportement à la fragilité ou à la ductilité des matériaux[11]et d'autre part à déduire les propriétés fondamentales des matériaux, par exemple les potentiels interatomiques, les spectres de phonons et l'équation d'état. Pour nos composés étudiés, ils possèdent six constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66}). Les constantes élastiques calculées pour la phase C11_b du MoSi₂, ainsi que les compliances élastiques S_{ij} , aussi les autres résultats obtenus pour la comparaisons, sont portées dans le **Tableau III.2**

Pour la structure tétragonale, les constantes élastiques doivent satisfaire aux critères de stabilité mécanique[12]:

$$\begin{aligned} (C_{11}-C_{12})>0; (C_{11}+C_{33}-2C_{13})>0; (2C_{11}+C_{33}+2C_{12}-4C_{13})>0; \\ C_{11}>0; C_{33}>0; C_{44}>0; C_{66}>0 \end{aligned} \quad (III.1)$$

Tableau III.2 :Les constantes élastiques calculées (en GPa) et les compliances élastiques pour phase C11_b du composé binaire MoSi₂

MoSi ₂	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
C_{11b}						
Nos.travail	412	125	86	507	205	196
Autre[13]	397	110	88	495	187	194
Expt[8]	404	116	83	514	204	193
	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{33}	S_{44}	S_{66}
$C_{11b}(* 10^{-3})$	2,95	-0,98	-0,37	2,05	5,48	6.56
Expt[8]	2,61	-0,58	-0,33	2,05	4,89	5.61

Comme il est illustré dans le **Tableau III.2**, les constantes élastiques C_{ij} de la phase C11b de MoSi₂ vérifient les conditions de stabilité mécanique, prouvant que ce composé est mécaniquement stable. On peut aussi noter que, cette phase a $C_{33} > C_{11}$, ce qui indique que la liaison selon les directions [100] et [010] est moins forte que la liaison selon la direction [001]. Par contre $C_{66} < C_{44}$ indique que le cisaillement [100] (010) est plus difficile que le cisaillement [100] (001).

De plus, les modules d'élasticité de cette phase sont calculés en utilisant les approximations de Voigt et Reuss [14,15]. Ainsi, les modules de compression et de cisaillement peuvent être écrits en fonction de C_{ij} comme suit :

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

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + C_{33} - 4C_{13}} \quad (\text{III.3})$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (\text{III.4})$$

$$G_R = \frac{15C\check{C}}{2\check{C}[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] + 3C[2C_{44}C_{66} + (C_{11} - C_{12})(C_{44} + 2C_{66})]} \quad (\text{III.5})$$

Avec,

$$C = C_{33}(C_{12} + C_{12}) - 22C_{13}^2, \quad \check{C} = (C_{11} - C_{12})C_{44}C_{66} \quad (\text{III.6})$$

Dans les équations ci-dessus, les indices V et R se réfèrent à la notation de Voigt et Reuss approches. Selon l'approximation de Hill [16], le module de compressibilité B_H , le module de cisaillement G_H , le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν peuvent être calculés en utilisant les relations suivantes:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{III.7})$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{III.8})$$

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (\text{III.9})$$

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (\text{III.10})$$

Les coefficients de Lamé μ et λ peuvent-êre écrit en fonction de E et ν comme suit :

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (\text{III.11})$$

$$\lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (\text{III.12})$$

Tableau III.3 : *Les propriétés mécaniques de MoSi₂ (B, G et H_V (la dureté de Vickers)).*

	MoSi ₂	B _V	B _R	B _H	G _H		
<i>Nos calc.</i>	213,8	213,3	213,6	190	191		
<i>Autre</i> [13]	207	205	206	180	179		
<i>expt</i> [8]	210	209	209	192	191		
	E	ν	B/G	H _V	μ	λ	
<i>Nos calc.</i>	440	0,16	1,11	28	189	89	
<i>Autre</i> [13]	417	0,16	1,14	27	179	84	
<i>expt</i> [8]	439	0,15	1,09	28	190	81	

Les résultats des propriétés mécaniques de la phase C11b pour le composé MoSi₂ sont illustrés dans le **Tableau III.3**. On constate que les modules obtenus dans notre calcul sont plus proche aux paramètres expérimentaux ce qui indique la ν .

Selon la règle de Pugh [17], la fragilité et la ductilité sont prédites par les valeurs de rapport B/G . Dans notre cas, cette valeur est inférieure à 1,75 pour cette phase, ce qui signifie qu'il est un comportement fragile. Alors que Frabstsevich [18] a proposé d'utilisation du coefficient de Poisson ν pour une telle distinction, on a classé les composés avec $\nu > 0,26$ comme ductiles et ceux ayant $\nu < 0,26$ comme fragiles. Comme le montre le **Tableau III.3**, la valeur du coefficient de Poisson pour la phase C11b de MoSi₂ est inférieure à 0,26,

indiquant une fois de plus le caractère fragile de cette phase, et est en bon accord avec l'estimation de (B/G) . Cependant le coefficient de Poisson est généralement utilisé pour avoir des informations sur la nature des forces de liaison. Pour les matériaux covalents, la valeur du coefficient de Poisson est faible ($\nu = 0,1$), tandis que pour les matériaux ioniques, la valeur de ν est égale à 0,25[19]. Le coefficient du Poisson calculé est 0,16 pour MoSi₂ dans la phase tétragonale. Par conséquent, le caractère covalent est dominant pour cette phase. Il est bien connu que la dureté d'un matériau est importante pour ses applications industrielles[20]. Plusieurs modèles semi-empiriques pour l'estimation de la dureté des matériaux polycristallins ont déjà été proposés. Pour ce matériau, nous avons utilisé deux modèles semi-empirique établi par le travail de Chen[21] basé sur dureté de Vickers: $H_V = 0.151G$ où G désigne le module de cisaillement. La valeur de la dureté calculée et qui est présentée dans le **Tableau III.3** indiquent que cette phase est dure.

Dans ce travail, les estimations des constantes élastiques indiquent que les propriétés élastiques des deux composés sont anisotropes. Dans ce contexte, il est utile de caractériser l'anisotropie élastique en utilisant des indices d'anisotropie tels que l'anisotropie universelle (A^U), l'anisotropie de compression A_B et l'anisotropie de cisaillement A_G , ainsi que les facteurs anisotropes de cisaillement (A_1, A_2 et A_3). Ces indices ont été calculés et présentés dans le **Tableau III.4**. Les indices anisotropes mécaniques peuvent être calculés comme suit :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0 \quad (\text{L'anisotropie universelle}) \quad (\text{III.13})$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (\text{L'anisotropie de compression}) \quad (\text{III.14})$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \quad (\text{L'anisotropie de cisaillement}) \quad (\text{III.15})$$

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (\text{III.16})$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (\text{III.17})$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (\text{III.18})$$

Tableau III.4 : L'indice d'anisotropie universel (A^U), l'indice d'anisotropie de compression (A_B), et L'indice d'anisotropie de cisaillement avec ces facteurs d'anisotropie de MoSi₂.

MoSi ₂	A_1^U	A_G	A_B	A_1	A_2	A_3
C_{11b}	0,107	0,010	0,001	1,097	1,097	1,36
	ρ	V_1 (km/s)	$(\text{km/s})V_r$	$(\text{km/s})V_m$	$(*10^{-2}\text{K})\theta$	
	6,20	8,395	5,126	5,660	7,11	

La valeur de zéro indique une isotropie élastique totale, tandis que la valeur de 100% correspond à la plus grande anisotropie élastique. D'après le **Tableau III.4**, on peut noter que A_G est plus grand que A_B pour cette phase de MoSi₂, ceci signifie que l'anisotropie est engendrée principalement par le cisaillement et partiellement par la compression.

Pour mieux étudier l'anisotropie des propriétés mécaniques, il est souhaitable d'utiliser le volume et non pas la surface. Pour une structure tétragonale, la dépendance directionnelle des modules B et E est exprimée par les relations suivantes :

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) + (2S_{13} + S_{33})l_3^2 \quad (\text{III.19})$$

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \quad (\text{III.20})$$

Dans ces équations, l_1, l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs par rapport aux axes x, y et z, les $S_{ij} = 1/C_{ij}$ sont les compliances. La **Figure III.5** représente la surface 3D des modules de compression, de cisaillement et de Young pour la phase C11b de MoSi₂. On précise qu'une structure isotrope, sa figure 3D doit avoir la forme d'une sphère. La déviation de la forme d'une sphère indique le degré d'anisotropie. Comme l'illustre **Figure III.5**, les formes des deux modules de cisaillement et de Young présentent un degré d'anisotropie plus prononcé

que celui illustré dans la forme du module de compressibilité pour le composé étudié; ce qu'est en accord avec les valeurs du **Tableau III.4**.

La température de Debye θ_D est un paramètre principal pour les propriétés thermodynamiques d'un solide en raison de sa relation directe avec les différents paramètres physiques tels que la dilatation thermique, la chaleur spécifique et les constantes élastiques, est donnée par la relation suivante[22]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III.21})$$

ici h et k_B sont respectivement les constantes de Plank et de Boltzmann, n étant le nombre d'atomes par unité de cellule, N_A étant le nombre d'Avogadro, M c'est la masse moléculaire. La vitesse moyenne du son v_m peut être écrite comme suit[23]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III.22})$$

$$v_l = \left(\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.23})$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.24})$$

Les résultats des deux paramètres (θ_D et v_m) pour le composé étudié sont présentés dans le **Tableau III.5**. La température de Debye a une relation étroite avec la conductivité thermique, lorsqu'elle a une valeur élevée ce la indique une grande conductivité thermique. Dans notre cas nos composé possède une grande conductivité thermique, d'autre part il y a une anisotropie dans la propagation des sons selon les différents axes.

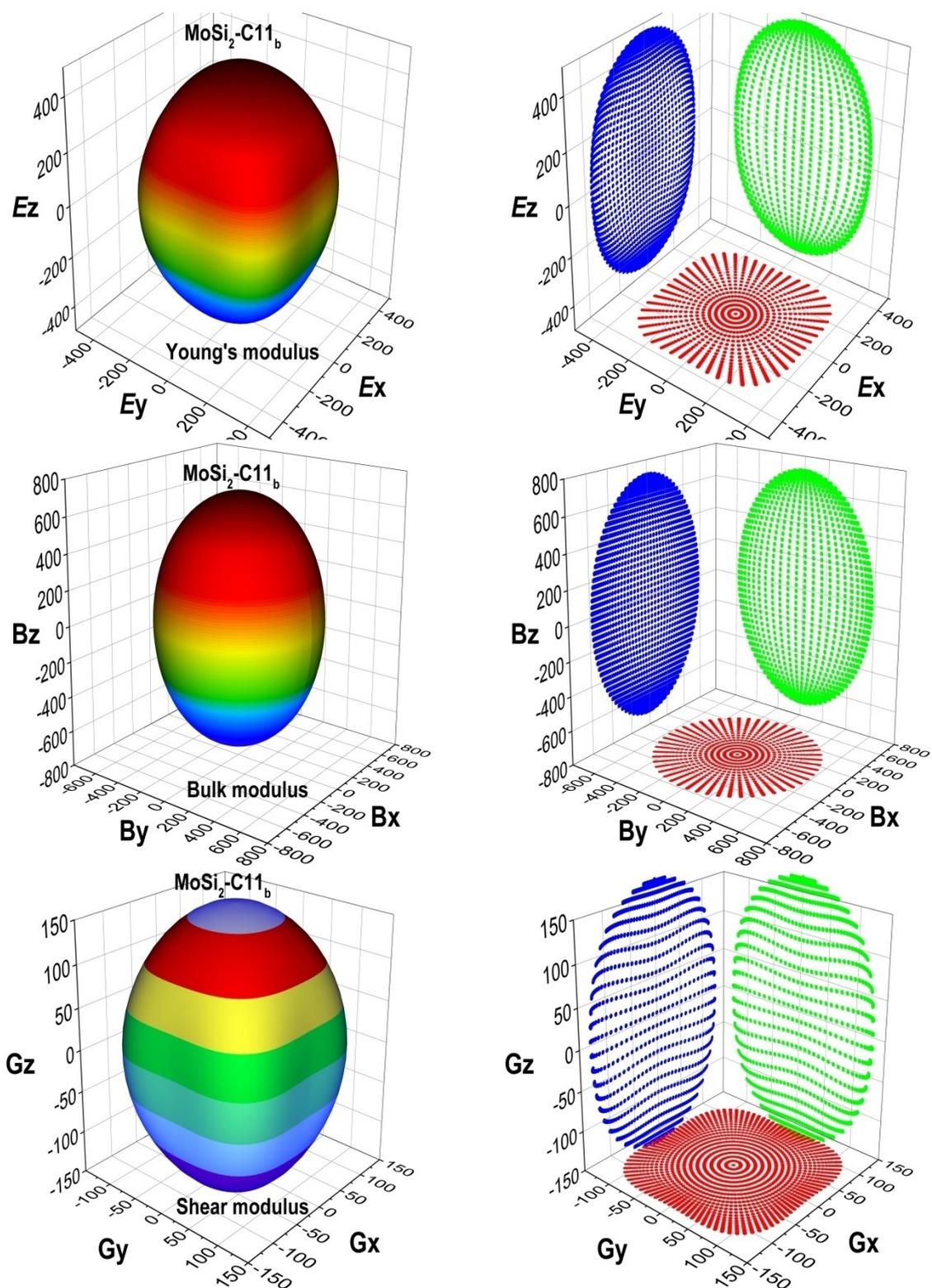


Figure III.5 : Représentation des surfaces des modules de compression B , de cisaillement G et d'Young E le composé binaire MoSi_2 dans la phase C11_b .

III.2.3. Les propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments qui entrent dans la composition de ce matériau, par la suite les différents phénomènes qui entrent en jeu pour la définition de ces propriétés physique. Ces propriétés comprennent la structure des bandes, les densités d'états, et les densités de charge électronique.

On a calculé la structure des bandes, les densités d'état électronique (DOS) et les densités de charge électronique de la phase la plus stable pour le composé binaire MoSi_2 à l'état fondamental.

A. La structure des bandes :

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

Nos résultats obtenus avec l'approximations GGA pour la phase C11_b pour notre composé sont illustrées dans les **Figure III.6**. Dans cette figure nous montrons les bandes d'énergie calculées pour le composé MoSi_2 à partir du bas des bandes de valence, à environ 12 eV en dessous du niveau de Fermi, à 5 eV au-dessus de E_F ($E_F = 0$). La bande de valence supérieure de ce composé présente un caractère dispersif, Dans cette phase, ce qui signifie que les électrons sont délocalisés. Ainsi, nous nous attendons que le caractère covalent soit dominant dans le matériau étudié. De l'autre côté, montre également que MoSi_2 est un matériau ayant un caractère semi-métallique car y a une densité d'états faible mais non nulle autour du niveau de Fermi.

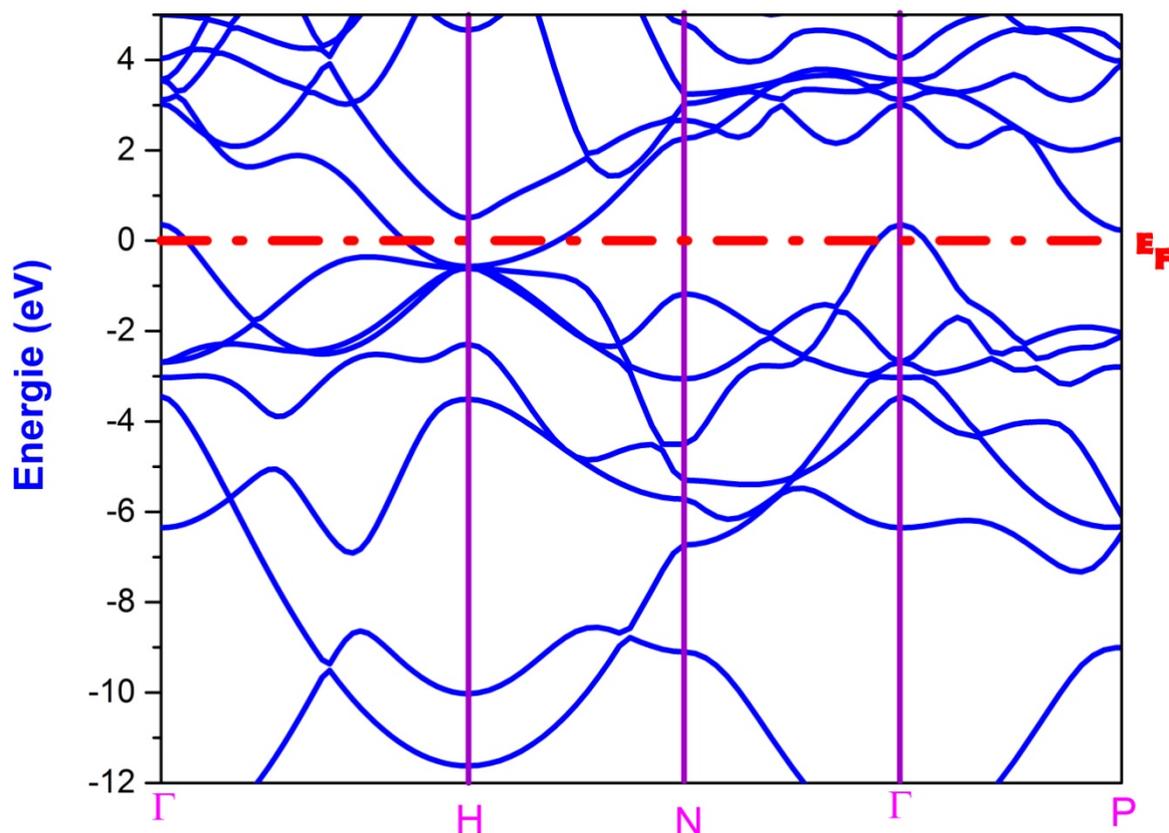


Figure III.6: la structure des bandes pour le composé binaire MoSi_2 dans la phase $C11_b$.

B. La densité des états

Afin d'avoir un aperçu de la nature électronique et de la liaison chimique Nos composé, les diagrammes de densités d'états décomposés en sites totaux et partielles (TDOS et PDOS) pour MoSi_2 ($C11_b$ -type) sont inclus dans la **Figure III.7**.

Les résultats obtenus de ce composé binaire seront discutés comme suit :

- i) Une région profonde, comprise entre -12 et -7 eV dominée principalement par la contribution des états s de l'atome Si .
- ii) La seconde région située entre -6 eV et -4.5 eV est due essentiellement aux états p de Si et l'état d de Mo .
- iii) la bande de valence supérieure située dans la région comprise entre -3.5 eV jusqu'à l'énergie de Fermi pour constituée principalement d'états d de Mo et l'état p de Si avec petite contribution de les états s , d de Si .

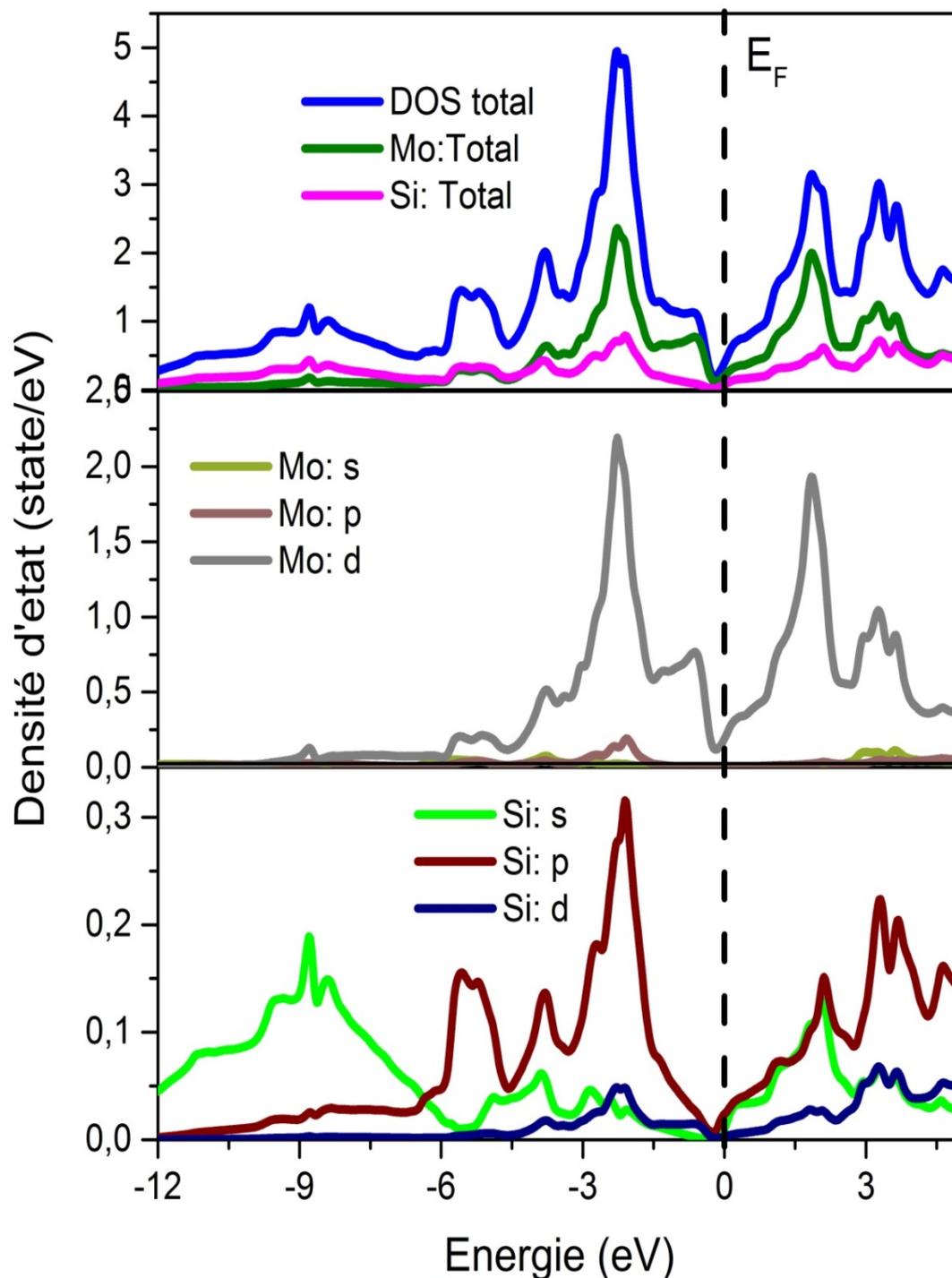


Figure III.7: les densités des états totales et partielles pour la phase C11b du composé binaire MoSi₂.

C. La densité de charge

Pour mieux comprendre la nature de liaison entre les atomes dans le composé étudié, nous avons tracé, sur **Figure III.8**, les cartes de contour des distributions de densité de charge le long du plan (111) pour la phase C11_b de composé binaire MoSi₂. D'après cette figure, il

est clair que l'image de liaison pour cette phase est de type mixte métallique et covalente, où un fort caractère covalent apparaît dans la liaison Mo-Si et une liaison métallique entre Mo-Mo, cette remarque nous conduit à dire que ce composé appartient à des matériaux intermétalliques.

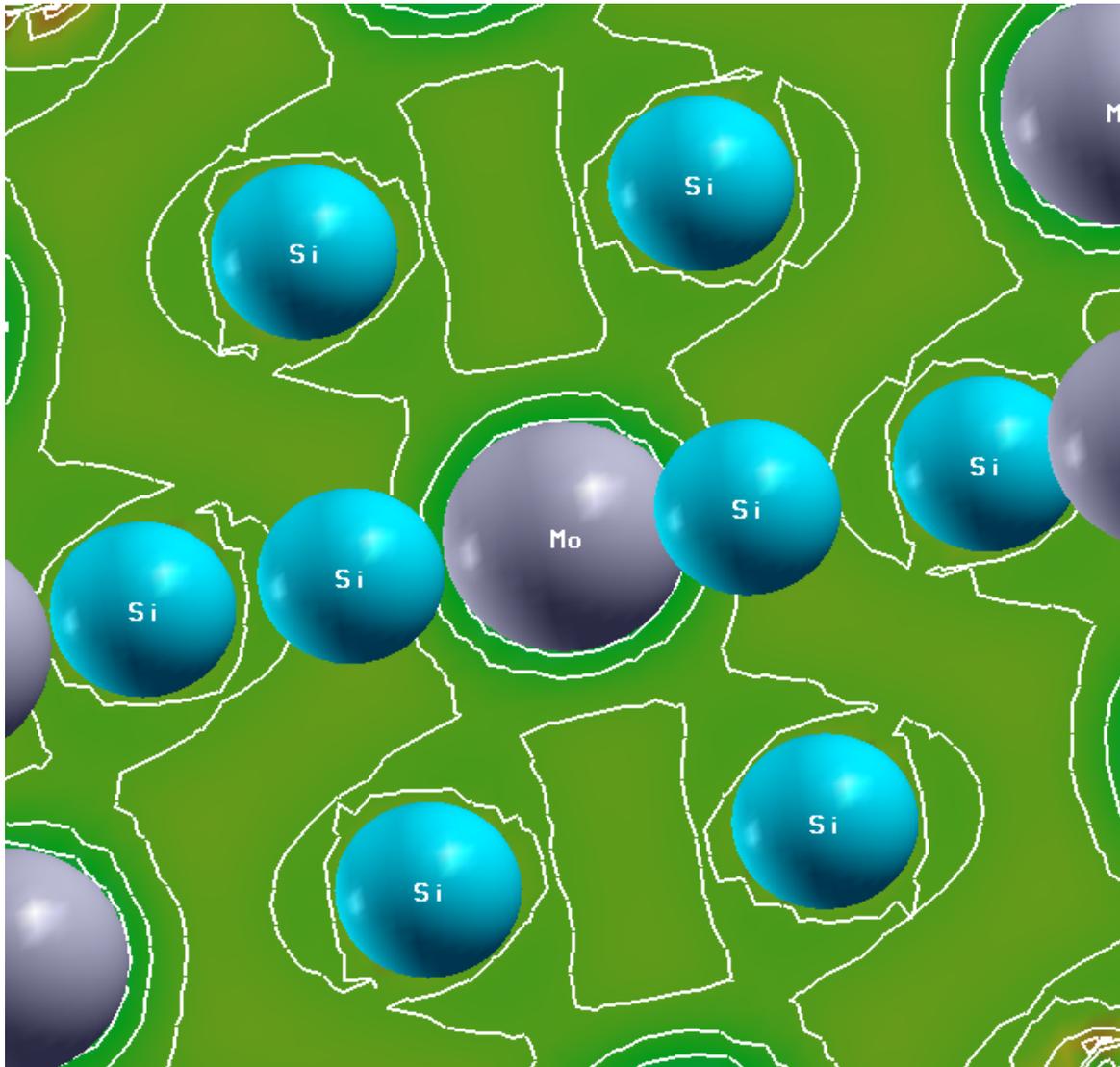


Figure III.8: *Les contours des densités des charges pour la phase C11b sur le plan cristallin (111) pour le composé binaire MoSi₂.*

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de la préparation de ce mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de composé binaire MoSi_2 . Le calcul a été effectué en utilisant la méthode linéaire des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW) implanté dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA) pour les propriétés structurales et pour les propriétés élastiques et électroniques on utilise seulement l'approximation GGA et les résultats étaient comme suivants :

✓ **Pour les propriétés structurales**

- En utilisant à la fois les approximations LDA et GGA, les paramètres structuraux ont été obtenus, et nous avons trouvé que nos résultats sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales.
- Les paramètres de maille (a) obtenus en utilisant l'approximation GGA sont surestimés, alors que celui obtenu par l'approximation LDA est sous-estimé, mais les valeurs les plus proches des données expérimentales sont les résultats donnés par l'approximation GGA
- La phase la plus stable est la phase C_{11b} , aussi, nous calculons les pressions de transition entre les deux phases et nous avons obtenu qu'il n'y a pas une pression de transition entre les deux phases car il n'y a pas une intersection dans les courbes d'enthalpie.

✓ **Pour les propriétés élastiques**

- Nous avons calculé les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66}) pour la phase C_{11b} de notre composé MoSi_2 avec l'approximation GGA, et nous avons trouvé que cette phase est mécaniquement stable.
- Les propriétés mécaniques telles que le rapport de B / G et le coefficient de Poisson indiquent que notre composé est fragile.

- La surface 3D de l'anisotropie des modules mécaniques a été faite, et nous informe que le module de masse et de Young ne nous donne aucune information sur l'anisotropie de notre composé, alors que le module de cisaillement met en évidence que notre composé a un degré d'anisotropie.
- ✓ **Pour les propriétés électroniques**
- Toutes les structures de bande, la densité d'état, la densité de charge de la phase C_{11b} de MoSi₂ ont été réalisées.
- Car il n'y a pas un gap entre la BV et BC on constate que notre composé ayant un caractère métallique et d'autre part la densité électronique est très faible au niveau de Fermi qui nous conduit à dire ce composé est un semi-métal.
- Notre composé est un bon exemple de mélange de nature de liaisons (liaisons covalentes + liaisons métallique) et ce phénomène nous donne un matériau intermétallique.

CHAPITRE I

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) 864–871. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. (1927) 457–484. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [3] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non - Coulomb Central Field . Part I . Theory, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 24 (1928) 89–110. [doi:10.1017/S0305004100011919](https://doi.org/10.1017/S0305004100011919).
- [4] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys. Rev. 81 (1935) 385–390. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.385>.
- [5] O. TRUMAN, Woodruff, On the orthogonalized plane wave method for calculating energy Eigenvalues in a periodic potential, in: California Institute of Technology, 1956: pp. 368–411.
- [6] C. Ambrosch-Draxl, Augmented Planewave Methods, Phys. Scr. T109 (2004) 48. [doi:10.1238/physica.topical.109a00048](https://doi.org/10.1238/physica.topical.109a00048).
- [7] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, The Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green Function Method I . Electronic Structure of Periodic Systems, 31 (2006).
- [8] Leningrad, V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems), (1930) 126–148.
- [9] R. Von I Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente., (1928) 73–79.
- [10] W. KOHN, L.J. SHAM, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 385 (1965).
- [11] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry . III . The role of exact exchange, 5648 (2001). [doi:10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, (1996) 3865–3868.
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B. 45 (1992) 244–249.

CHAPITRE II

- [1] J. C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Phys. Rev. 51 (1937) 846–851.
- [2] O.K. Andersen, October 1975, Weatherwise. 28 (1975) 276–283. [doi:10.1080/00431672.1975.9931783](https://doi.org/10.1080/00431672.1975.9931783).
- [3] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: Application to copper, J. Phys. F Met. Phys. 5 (1975) 2041–2054. [doi:10.1088/0305-4608/5/11/016](https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/11/016).
- [4] T. Takeda, J. Kubler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations, J. Phys. F Met. Phys. 9 (1979) 661–672. [doi:10.1088/0305-4608/9/4/013](https://doi.org/10.1088/0305-4608/9/4/013).

- [5] D. Singh, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991).
- [6] P. Novák, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, K. Schwarz, Electronic structure of the mixed valence system, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 235114. doi:10.1103/PhysRevB.63.235114.
- [7] D.D. Koelling, B.N. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations, *J. Phys. C Solid State Phys.* 10 (1977) 3107–3114. doi:10.1088/0022-3719/10/16/019.
- [8] W. Watkins, R. Singleton, T. Poulter, Comments on “spectral analysis of the calls of the male Killer Whale,” *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* 16 (1968) 523. doi:10.1109/TAU.1968.1162017.
- [9] A.D. McLaren, Optimal Numerical Integration on a Sphere, *Math. Comput.* 17 (2006) 361. doi:10.2307/2003998.
- [10] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien, Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108.

CHAPITRE III

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 195134. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.195134>.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien, Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108.
- [3] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.64.195134.
- [4] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 244–249.
- [5] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 13164–13174. doi:10.1103/PhysRevB.47.13164.
- [6] P.S. Frankiewicz, J.H. Perepezko, Phase stability of MoSi₂ in the C11b and C40 structures at high temperatures, *Mater. Sci. Eng. A.* 246 (1998) 199–206. doi:10.1016/s0921-5093(97)00747-8.
- [7] K. Tanaka, H. Onome, H. Inui, M. Yamaguchi, M. Koiwa, Single-crystal elastic constants of MoSi₂ with the C11b structure, *Mater. Sci. Eng. A.* 239–240 (1997) 188–194. doi:10.1016/s0921-5093(97)00580-7.
- [8] T.H. MORIHIKO NAKAMURA, SYOUJIRO MATSUMOTO, Elastic constants of MoSi₂ and WSi₂ single crystals, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 3309–3313.
- [9] J. Xu, J.D. Wu, D.H. Lai, Z.H. Xie, P. Munroe, Investigation on effect of alloying elements on mechanical properties of MoSi₂ by first principle calculation, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*. 28 (2012) 1337–1344. doi:10.1179/1743284712Y.0000000069.
- [10] T. Yamada, H. Yamane, Crystal structure and thermoelectric properties of β -MoSi₂, *Intermetallics*. 19 (2011) 908–912. doi:10.1016/j.intermet.2011.02.003.

-
- [11] M.J. Mehl, Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 2493–2500. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.2493>.
- [12] Z. Wu, E. Zhao, H. Xiang, X. Hao, X. Liu, J. Meng, Publisher's Note: Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles from first principles, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 59904. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.059904>.
- [13] S.P. Sun, X.P. Li, H.J. Wang, Y. Jiang, D.Q. Yi, Prediction on anisotropic elasticity, sound velocity, and thermodynamic properties of MoSi₂ under pressure, *J. Alloys Compd.* 652 (2015) 106–115. [doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.207](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.207).
- [14] W. Voigt, *Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluss der kristalloptik)*, B.G. Teubner, Leipzig; Berlin, 1928.
- [15] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle., *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. / Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech.* 9 (1929) 49–58. [doi:10.1002/zamm.19290090104](https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104).
- [16] R. Hill, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* 65 (1952) 349. <http://stacks.iop.org/0370-1298/65/i=5/a=307>.
- [17] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag. Ser. 7.* 45 (1954) 823–843. [doi:10.1080/14786440808520496](https://doi.org/10.1080/14786440808520496).
- [18] S.A.B. I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, I.N. Frant, Naukova Dumka, Kiev, 1983.
- [19] J. Haines, J. Leger, G. Bocquillon, SYNTHESIS AND DESIGN OF SUPERHARD MATERIALS, *ReAnnu. Rev. Mater. Rescherche.* 31 (2001) 1–23.
- [20] E. Irissou, J.G. Legoux, B. Arsenault, C. Moreau, Investigation of Al-Al₂O₃ cold spray coating formation and properties, *J. Therm. Spray Technol.* 16 (2007) 661–668. [doi:10.1007/s11666-007-9086-8](https://doi.org/10.1007/s11666-007-9086-8).
- [21] X.Q. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, *Intermetallics.* 19 (2011) 1275–1281. [doi:10.1016/j.intermet.2011.03.026](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026).
- [22] D. Music, A. Houben, R. Dronskowski, J.M. Schneider, Ab initio study of ductility in M₂AlC (M=Ti, V, Cr), *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 174102. [doi:10.1103/PhysRevB.75.174102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174102).
- [23] J. Feng, B. Xiao, C.L. Wan, Z.X. Qu, Z.C. Huang, J.C. Chen, R. Zhou, W. Pan, Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of Ln₂Zr₂O₇ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) pyrochlore, *Acta Mater.* 59 (2011) 1742–1760. [doi:10.1016/j.actamat.2010.11.041](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.041).