

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université El-Hadj Lakhder - BATNA -

THÈSE

Présentée au Département des Sciences de la matière
Faculté des Sciences
pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES EN PHYSIQUE
Option : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX

Par

Hichem BOUDERBA

Thème

COUPLAGE CALPHAD AB-INITIO POUR LE CALCUL DES DIAGRAMMES DE PHASES

soutenue le 21/05/2012. Membres du jury :

<i>Président :</i>	Eldjemai BELBACHA	Pr.	U. Batna
<i>Rapporteur :</i>	Aissa BELGACEM-BOUZIDA	Pr.	U. Batna
<i>Examineurs :</i>	Yassine DJABALLAH	MC A.	U. Batna
	Djamel RACHED	Pr.	U. SidiBelAbbes
	Zakaria BOUMERZOUG	Pr.	U. Biskra
	Abdelouahab BENTABET	MC A.	C.U. BorjBouArérij

Remerciements

Louanges à Allah, et prière et salut pour celui qu'Allah envoya par clémence et miséricorde et sur ses compagnons et ses frères jusqu'au jour de la résurrection.

Louanges à Allah qui, par sa bienfaisance, a permis et facilité la réalisation et l'achèvement de ce travail dans les meilleures conditions. Aussi, je souhaite faire ces remerciements en suivant les recommandations du prophète, que la paix et le salut soient sur lui, qui a dit : "Celui qui ne remercie pas les hommes ne remercie pas Allah".

Je tiens, en premier lieu, à remercier Monsieur Aissa BELGACEM-BOUZIDA, Professeur à l'université de Batna, pour avoir accepté de m'encadrer pour la préparation de cette thèse de doctorat. Je le remercie, et je tiens à témoigner de l'estime que j'ai pour toutes ses qualités aussi bien humaines que scientifiques.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Eldjemai BELBACHA, Professeur à l'université de Batna, qui a bien voulu accepter la responsabilité de président du jury de soutenance de cette thèse.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur Djamel RACHED, Professeur à l'université de SidiBelAbbes, Monsieur Zakaria BOUMERZOUG, Professeur à l'université de Biskra, et Monsieur, Abdelouahab BENTABET, Maître de conférence au centre universitaire de BorjBouArérij, Pour avoir accepté la tâche d'examineurs de cette thèse.

Je remercie beaucoup Yacine DJABALLAH pour son assistance sur tout les plans durant la réalisation de ce travail et plus particulièrement, sur le plan scientifique, dans la partie CALPHAD qui a été réalisée avec le code de calcul qu'il a développé.

Un grand merci à Raouf BEDDIAF pour les bons moments passés à discuter des questions de la physique et pour sa grande disponibilité pour aider les autres. Plus particulièrement, je me rappelle que les calculs de la partie la plus dure du travail ont été réalisés sur sa machine qu'il avait mis à mon entière disposition à un moment très critique pour le déroulement de ce travail. Qu'il en soit chaleureusement remercié.

Je remercie omar CHERGUI, Malik KHAMARI, Lokman BENSAKHRIA et Mohamed BELHOUCHE pour leur assistance inestimable chacun à sa manière. Merci messieurs.

Enfin je remercie tout les membres de ma famille, proches et lointains, qui m'ont soutenu ne serait-ce que par une invocation. Je remercie aussi tout ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Modélisation numérique et calculs ab-initio	1
1.2	Calculs ab-initio et digrammes de phases	2
1.3	Diagramme de phases du système Ca-Ge	4
I	Etude à température et pression nulles	7
2	Structure électronique dans le cadre de la DFT et la méthode PAW	9
2.1	Problème du système à N-électrons	9
2.1.1	Méthode de Hartree	11
2.1.2	Méthode de Hartree-Fock	11
2.2	Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	12
2.2.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
2.2.2	Électrons de Kohn-Sham	14
2.2.3	Approximations de l'énergie d'échange et de corrélation	17
2.3	La méthode (PAW)	18
3	Génération des données atomiques	23
3.1	Introduction	23
3.2	Détails du calcul	24
3.3	Résultats et discussion	25
3.4	Conclusion	27
4	Études des composés reportés dans le système Ca-Ge	29
4.1	Introduction	29
4.2	Méthodologie de Calcul	30
4.2.1	Calculs ab-initio	30
4.2.2	Calculs des coefficients de rigidité C_{ij}	31
4.3	Composés reportés dans le diagramme de phases	35
4.4	Composés suspectés	40
4.4.1	Composition Ca_5Ge_3	40
4.4.2	Composition Ca_3Ge_4	45

4.4.3	Composition $CaGe_2$	45
4.4.4	Composition Ca_3Ge	48
4.4.5	Compositions riches en Calcium	50
4.5	Conclusion	52
II Effet de la Température et de la Pression		53
5	Modélisation de la pression et de la température	55
5.1	Introduction	55
5.2	Énergie libre de Gibbs hors-équilibre	57
5.3	Énergie libre vibrationnelle	58
5.3.1	Approximation harmonique	58
5.3.2	Le modèle de Debye	62
5.3.3	Approximation quasi-harmonique	63
5.3.4	Modèle de Debye-Gruneisen	64
5.3.5	Calcul du coefficient de Poisson	65
5.4	Énergie libre électronique	67
6	Pression et température dans le système Ca-Ge	69
6.1	Introduction	69
6.2	Méthodologie de Calcul	70
6.2.1	Calcul ab-initio	70
6.2.2	Modèle de Debye-Gruneisen	70
6.2.3	Coefficients de rigidité	71
6.2.4	Énergie libre électronique	72
6.3	Résultats et discussion	72
6.3.1	Éléments purs	72
6.3.2	Composés $CaGe_2$	77
6.3.3	Composé Ca_3Ge_4	87
6.4	Conclusion	91
7	Modélisation CALPHAD	93
7.1	Introduction	93
7.2	Modèles thermodynamiques	94
7.2.1	Éléments purs	94

7.2.2 Composés intermétalliques	95
7.2.3 Liquide	95
7.3 Méthodologie d'optimisation	96
7.4 Résultats et discussion	97
7.5 Conclusion	101
8 Conclusion	103
A Les fichiers d'entrée utilisés dans le code Atompaw	105
B Minimisation manuelle et automatisée	109
Liste des tableaux	112
Table des figures	114
Bibliographie	115

Introduction

Sommaire

1.1 Modélisation numérique et calculs ab-initio	1
1.2 Calculs ab-initio et digrammes de phases	2
1.3 Diagramme de phases du système Ca-Ge	4

1.1 Modélisation numérique et calculs ab-initio

Dans la science des matériaux, et dans bien d'autres domaines, les investigations scientifiques sont généralement menées suivant les deux axes classiques : (i) recherche théorique et (ii) recherche expérimentale. Depuis l'apparition des ordinateurs et la puissance de calcul qu'ils offrent, un troisième axe a connu une grande expansion : c'est la modélisation numérique. Elle permet de décrire un système réel par le biais de modèles mathématiques ; le but étant que la description soit en mesure de reproduire les propriétés étudiées dans les limites de la précision souhaitée ce qui constitue une validation du modèle ; le modèle, ainsi validé, devient un outil prédictif en mesure d'enrichir le savoir scientifique en donnant des informations qui peuvent ne pas être accessibles ni par l'expérience ni par la théorie ; cet enrichissement ouvre le chemin vers d'autres investigations expérimentales et théoriques qui influenceront à leur tour la modélisation numérique ; ceci dénote la complémentarité qui s'établit entre les trois axes de recherche.

La modélisation numérique dépend de deux facteurs limitant : la *précision* numérique du modèle qui permet de juger de son domaine de fiabilité, et l'*efficacité* qui détermine les ressources de calculs nécessaires avec ce modèle. En d'autres termes, la valeur d'un modèle est déterminée par la qualité de ses résultats et à quel prix il sont obtenus.

À l'état solide, l'origine des propriétés macroscopiques, dans leur diversité, se trouve dans la nature des interactions à l'échelle atomique, et plus précisément, dans les conditions ordinaires, dans le comportement des électrons de valence dont la nature ondulatoire est caractérisée par des longueurs d'ondes de l'ordre des distances interatomiques

ce qui impose un traitement purement quantique. C'est pour cela que la modélisation, à cette échelle, trouvera rapidement ses limites tant que le problème de la structure électronique n'est pas considéré dans le cadre de la mécanique quantique. Ainsi, formellement, la structure électronique d'un système de noyaux atomiques avec leurs électrons est obtenue en passant par la solution de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, la solution analytique exacte n'est connue que pour l'atome d'hydrogène avec un seul électron, et déjà pour l'hélium avec deux électrons il n'y a pas de solution analytique ; c'est ce qu'on appelle le problème à n -corps (many body problem) où la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, t)$ est fonction de $3n$ variables qui représentent les coordonnées de chaque électron plus la variable du temps ; et même une solution numérique devient très vite prohibitive. En effet, si on considère une fonction d'onde d'un seul électron, qui est définie sur tout l'espace, on aurait besoin, pour une description numérique, d'une discrétisation qui nécessite m points, pour deux électrons la même discrétisation nécessite m^2 points et pour n électrons m^n points, un chiffre qui devient rapidement astronomique. Il est évident que cette difficulté est due au fait que la grandeur fondamentale dans l'équation de Schrödinger est la fonction d'onde ; cette difficulté est, en grande partie, évitée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité, qui est une reformulation de la mécanique quantique, où il est montré que la densité électronique de l'état fondamental est une grandeur tout aussi fondamentale que la fonction d'onde et dont la détermination permet, en principe, de déterminer toutes les propriétés du système étudié. On a, donc, plus besoin de trouver la fonction d'onde à n -corps, et le problème est remplacé par celui de trouver la densité électronique de l'état fondamental qui représente un champ scalaire qu'on peut discrétiser en fonction de quatre variables uniquement : x, y, z et t ; ce qui est un avantage évident du point de vue numérique. C'est cette grande simplification du problème à n -corps qui a fait que, de nos jours, il est possible de faire des calculs de grande qualité en partant uniquement du nombre atomique des atomes d'un système ; c'est ce qu'on appelle un calcul *ab-initio*.

1.2 Calculs *ab-initio* et digrammes de phases

Du point de vue thermodynamique, la topologie d'un diagramme de phases est complètement déterminée par des considérations énergétiques. Plus particulièrement, lorsque les variables considérées sont la température et la pression, c'est l'énergie libre de Gibbs¹, $G = U + PV - TS$, qui gouverne la stabilité d'une phase. Une phase stable

¹Dite aussi enthalpie libre.

est le résultat de la minimisation de cette énergie. C'est donc l'énergie libre de Gibbs qui détermine complètement le diagramme de phases par un processus de minimisation à température et pression constantes². Ainsi, les calculs ab-initio trouvent naturellement leur place dans la détermination des diagrammes de phases en permettant l'évaluation de l'énergie libre de Gibbs dans des conditions bien déterminées.

Le cas le plus simple est celui où la température et la pression sont nulles et la composition fixe. L'énergie libre de Gibbs se trouve alors confondue avec l'énergie interne $G = U$ qui est directement accessible par les calculs ab-initio si on néglige les vibrations résiduelles à 0 K. Dans la pratique, il est possible d'obtenir le volume d'équilibre d'une phase en minimisant cette énergie par rapport au volume³. La stabilité relative de deux phases est déterminée par la différence entre les énergies évaluées au minimum pour chaque phase. La phase la plus stable est celle qui assure le minimum d'énergie. L'introduction de la pression ajoute le terme PV et G devient confondue avec l'enthalpie $G = H = U + PV$. On peut alors voir que ce sont les phases qui réduisent le volume qui sont favorisées en augmentant la pression, à tel point qu'il devient possible d'inverser la stabilité relative entre deux phases en augmentant la pression. L'un des exemples illustratifs, prédisant une telle transition de phases, est celui du silicium qui subit une transformation à haute pression marquant le passage de la structure diamant à la structure β -Sn (Yin 1982). L'effet de la température introduit le terme $-TS$ qui favorise les phases qui montrent le plus de désordre (qui ont une plus grande entropie). Parmi les différentes formes que peut prendre le désordre dans un système on trouve les vibrations des atomes qui s'écartent de leur positions d'équilibre. Un exemple illustratif de cet effet est celui du système très bien connu Al-Cu. Dans ce système, il est très bien accepté que la phase stable à basse température est la phase θ -Al₂Cu alors que la phase θ' -Al₂Cu est métastable. Le résultat surprenant est que cet ordre est inversé par les calculs ab-initio à $T = 0$ K. L'introduction de l'entropie de vibration inverse ce résultat à $T \sim 150 - 200$ °C (Wolverton 2001) pour mettre fin à l'apparent désaccord entre l'expérience et le calcul.

²Notons que dans le cas des transformations de phases à l'état solide à pression atmosphérique le terme PV est négligeable. Il suffit, alors, de travailler avec l'énergie libre de Helmholtz (dite aussi énergie libre) $F = U - TS$. Évidemment, l'augmentation de la pression diminue de plus en plus la qualité de cette approximation.

³Et, éventuellement, tout autre paramètre autre que la pression et la température.

1.3 Diagramme de phases du système Ca-Ge

La détermination expérimentale d'un diagramme de phases est généralement un long processus demandant du temps et nécessitant des moyens expérimentaux assez conséquents. Dans ce processus, des difficultés multiples peuvent faire face à l'expérimentateur comme les problèmes de caractérisation ou de réactivité des différentes phases. Un exemple de ces difficultés est celui du système qui nous intéresse : le binaire Ca-Ge. En effet, le calcium, comme les autres métaux alcalino-terreux, est très réactifs et sa manipulation est très délicate (*Ferro 2008*). Une atmosphère inerte est alors nécessaire pour éviter les contaminations qui peuvent conduire à de fausses conclusions. La conséquence immédiate est que, jusqu'à présent, on a un diagramme de phases avec une topologie incertaine et vraisemblablement incomplète.

La figure (1.1) représente le diagramme de phases publié par Massalski (*Massalski 1990*). Une révision du même diagramme est présentée par Palenzona et al. (*Palenzona 2002*) sur la figure (1.2). Sur l'ancien diagramme on peut voir deux composés dans le côté riche en calcium, $Ca_{33}Ge$ et Ca_7Ge , reportés par Helleis et al. (*Helleis 1963*). Ces deux composés n'ont jamais été confirmés par la suite. À leur place un composé avec un rapport Ca/Ge proche de trois et contenant de l'oxygène est détecté par Palenzona et al. (*Palenzona 2002*). Ils suspectent une phase perovskite Ca_3GeO .

Tout près de la composition équiatomique, un nouveau composé Ca_7Ge_6 est découvert et ajouté au diagramme par Palenzona et al. (*Palenzona 2002*)(figure (1.2)). Cependant, Des calculs ab-initio, mené par Yang et al. (*Yang 2010*), montrent que ce composé est instable à 0 K. Enfin, les résultats d'analyse thermique différentielle (DTA) de Palenzona et al. (*Palenzona 2002*)(figure (1.2)) laissent apparaître deux effets thermiques inexplicables aux températures 1130 et 775 °C.

Pour éclaircir toutes ces zones d'ombres dans la littérature expérimentale et approfondir notre connaissance de ce système, on se propose, dans cette thèse, de mener une étude basée sur les calculs ab-initio. L'étude sera axée principalement sur les données thermodynamiques tout en évoquant les propriétés structurales et électroniques des différents composés dans ce système.

Le travail est subdivisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'étude ab-initio à 0 K et englobe trois chapitres. Dans le premier, on introduit les fondements théoriques du calculs ab-initio basé sur la DFT et la méthode PAW adoptées dans ce travail. Le chapitre suivant est consacré à la génération et la validation des données atomiques des éléments du système étudié. Le troisième chapitre regroupe toute l'étude à 0 K des

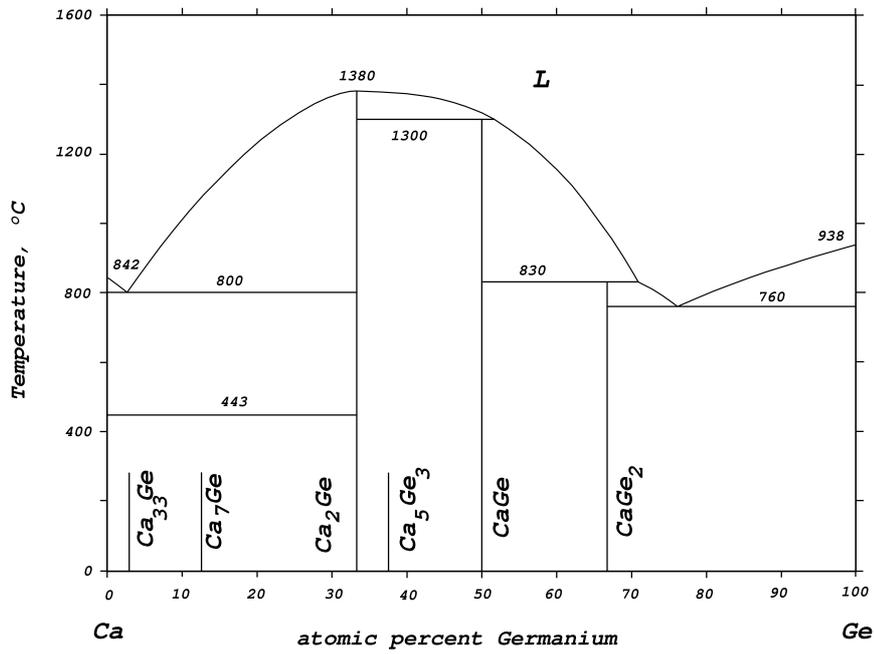


FIG. 1.1 – Diagramme de phases du système Ca-Ge d’après Massalski (*Massalski 1990*).

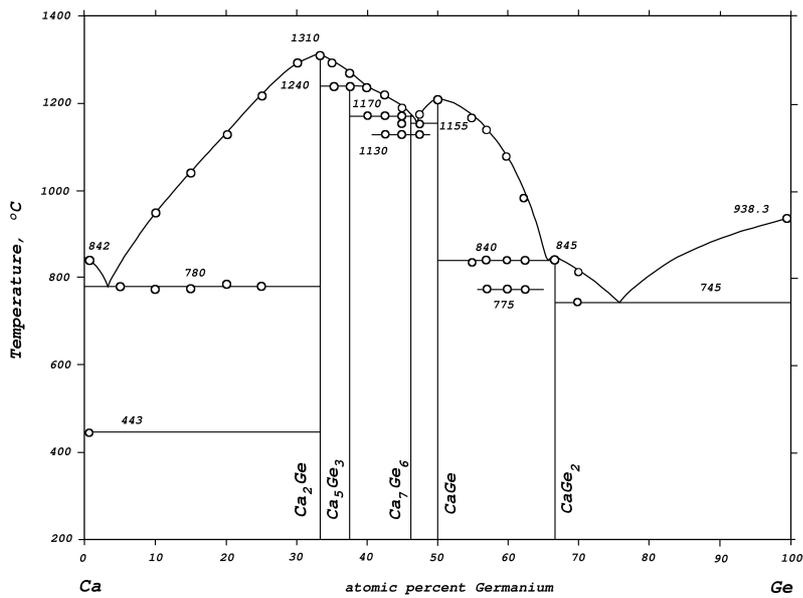


FIG. 1.2 – Diagramme de phases du système Ca-Ge d’après Palenzona et al. (*Palenzona 2002*).

composés de notre système. Dans la deuxième partie, organisée en trois chapitres, on introduit l'effet de la température et de la pression. Le premier chapitre expose l'approche théorique et son application est reportée dans le chapitre suivant. Dans le troisième chapitre, les résultats ab-initio sont exploités pour proposer une nouvelle topologie du diagramme de phase sous forme d'une modélisation Calphad. Le travail est achevé par une conclusion générale résumant les résultats les plus importants.

Première partie

**Etude à température et pression
nulle**

Structure électronique dans le cadre de la DFT et la méthode PAW

Sommaire

2.1	Problème du système à N-électrons	9
2.1.1	Méthode de Hartree	11
2.1.2	Méthode de Hartree-Fock	11
2.2	Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)	12
2.2.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	12
2.2.2	Électrons de Kohn-Sham	14
2.2.3	Approximations de l'énergie d'échange et de corrélation	17
2.3	La méthode (PAW)	18

2.1 Problème du système à N-électrons

L'équation de Schrödinger non-relativiste indépendante du temps d'un système d'électrons et d'ions s'écrit comme suit :

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E\psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \quad (2.1)$$

$\{\mathbf{r}\} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$ et $\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\}$ représentent les vecteurs positions des électrons et des ions respectivement ; \hat{H} est l'hamiltonien du système donné par l'expression suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad (2.2)$$

les différents opérateurs correspondant à (en adoptant les unités atomiques) :

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i} \quad \text{énergie cinétique des ions} \quad (2.3)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{énergie cinétique des électrons} \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad \text{interaction coulombienne électron-électron} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad \text{interaction coulombienne Noyau-Noyau} \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{e-N} = - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \quad \text{interaction coulombienne électron-Noyau} \quad (2.7)$$

l'approximation de Born-Oppenheimer permet de simplifier l'équation (2.1) en supposant que le mouvement des électrons peut être séparé du mouvement des noyaux. Ceci est justifié par la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux (de trois à cinq ordres de grandeurs) qui fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons qui s'ajustent pratiquement instantanément à un changement de la position des noyaux. Ainsi, les électrons sont toujours dans leur état fondamental et le problème quantique est remplacé par celui de trouver la solution de l'équation de Schrödinger des électrons dans un potentiel ionique, le tout dépendant *paramétriquement* de la position des noyaux qui sont traités classiquement¹ :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \right] \psi_{el}(\{\mathbf{r}\}) = E_{el} \psi_{el}(\{\mathbf{r}\}) \quad (2.8)$$

Cependant, le fait que la fonction d'onde dépend simultanément de la position de tout les électrons nous met dans l'impossibilité même de trouver une solution numérique exacte. Heureusement, une approche très intéressante, basée sur le principe variationnel (*Shankar 1994*), nous permet d'obtenir des solutions approximatives pour l'état fondamental. En effet, selon le principe variationnel un système décrit par un vecteur $|\psi\rangle$ aura une énergie moyenne E toujours supérieure ou, au mieux, égale à E_0 qui est la plus petite valeur propre de l'hamiltonien :

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad (2.9)$$

¹En effet, dans un même système d'électrons-ions la longueur d'onde de Debroglie des noyaux est beaucoup plus petite que celle des électrons à cause de la différence de masse. Si la longueur d'onde des électrons est de l'ordre des distances interatomique celle des noyaux sera beaucoup plus petite ce qui justifie le traitement classique des noyaux. Cependant, des exceptions peuvent survenir dans des conditions particulières notamment pour l'atome d'hydrogène.

Cela signifie que parmi tout les vecteurs appartenant à l'espace de Hilbert il n'y a que l'état fondamental qui minimise l'expression (2.9). dès lors, une idée pratique consiste à donner une certaine forme à la fonction d'onde solution du problème dépendant d'un certain nombre de paramètres et permettant de suivre une procédure de minimisation de l'énergie par rapport à ces paramètres. La solution obtenue sera d'autant plus proche de la solution exacte que la forme paramétrique choisie est plus flexible. Dans cette lignée s'inscrit la méthode de Hartree et Hartree-Fock

2.1.1 Méthode de Hartree

L'une des premières tentatives, proposée par Hartree, consiste à chercher la fonction d'onde solution du problème sous forme d'une multiplication d'orbitales à un électron indépendantes les unes des autres :

$$\psi_{Hartree}(\{\mathbf{r}\}) = \prod_i \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.10)$$

avec le principe variationnel cette forme d'équation d'onde permet d'obtenir un ensemble d'équations différentielles à un électron avec la même forme que l'équation de Schrödinger dépendant d'une variable à la fois :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{d\mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = E \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.11)$$

cette équation nous permet de voir que, dans cette approximation, chaque électron est en mouvement dans un *potentiel effectif* représentant l'attraction des noyaux et l'*effet répulsif moyen* des autres électrons (troisième terme); cette répulsion est la répulsion électrostatique de la densité de charge moyenne des autres électrons. Handicap important de cette formulation est le fait que les fonctions d'ondes ne sont pas antisymétriques et, ainsi, le principe d'exclusion de Fermi n'est pas satisfait. Une fonction d'onde qui vérifie l'antisymétrie doit changer de signe en intervertissant la position de deux électrons :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_n) = -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.12)$$

2.1.2 Méthode de Hartree-Fock

une autre approche, due à Fock, permet de pallier à ce défaut en imposant cette antisymétrie en choisissant une fonction d'onde qui est le résultat d'un déterminant de

Slater :

$$\psi_{Hartree-Fock}(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(\mathbf{r}_1) & \psi_\beta(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_\nu(\mathbf{r}_1) \\ \psi_\alpha(\mathbf{r}_2) & \psi_\beta(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_\nu(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_\alpha(\mathbf{r}_n) & \psi_\beta(\mathbf{r}_n) & \cdots & \psi_\nu(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

le principe variationnel, encore une fois, nous permet d'obtenir les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_j \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_\mu \int |\psi_\mu(\mathbf{r}_j)|^2 \frac{d\mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \psi_\lambda(\mathbf{r}_i) - \sum_\mu \left[\int \psi_\mu^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_\lambda(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right] \psi_\mu(\mathbf{r}_i) = E \psi_\lambda(\mathbf{r}_i) \quad (2.14)$$

On peut voir un terme (troisième terme) similaire au terme obtenu dans la formulation de Hartree qui représente l'interaction électrostatique de l'électron avec le champ moyen de la densité électronique. Le quatrième terme est un nouveau terme purement quantique qui découle directement de la contrainte d'antisymétrie (principe d'exclusion de Pauli). Un dernier terme, cependant, reste manquant dans cette approximation : c'est la corrélation entre les électrons. En effet, dans cette description, de l'électron indépendant qui ressent uniquement le champ électrostatique *moyen* des autres électrons, manque la corrélation entre les électrons qui fait que chaque électron tend à rester le plus loin possible des autres électrons *individuellement*. notant, enfin, que la méthode de Hartree-Fock devient rapidement prohibitive quand le nombre d'électrons augmente ce qui limite son usage en physique du solide.

2.2 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

2.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Du point de vue formel, la fonction d'onde qui décrit un système de N-électrons dans un potentiel externe² v_{ext} est, en principe, parfaitement déterminée. C'est la solution de l'équation de Schrödinger, et cette solution existe, le problème c'est qu'on ne sait pas la calculer. S'il nous était possible de calculer cette fonction d'onde à n-corps toutes les propriétés du système serait calculable par la suite, y-compris la densité de charge $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental du système. En d'autres termes, la densité de charge $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental (et toute autre propriété du système) est une fonctionnelle³

²le potentiel externe regroupe le potentiel coulombien des ions plus tout autre contribution qui n'est pas celle des électrons entre eux.

³une fonctionnelle est une fonction qui prend comme argument une autre fonction.

de v_{ext} et de N , puisque ces deux données déterminent, d'une manière unique, l'équation de Schrödinger qui détermine, d'une manière unique, l'équation d'onde. Hohenberg et Kohn (*Hohenberg 1964*) démontrèrent que la réciproque est, aussi, vraie. La densité de charge de l'état fondamental détermine d'une manière unique le potentiel externe (à une constante additive près). Deux densité différentes ne peuvent être le résultat d'un même potentiel de même que deux potentiels différents ne peuvent donner la même densité. Ce premier théorème s'énonce ainsi :

théorème 1 *Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe v_{ext} , le potentiel externe v_{ext} est déterminé, à une constante additive près, d'une manière unique par la densité de charge de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.*

Ce théorème permet de voir que la densité de charge de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$ est une donnée tout aussi fondamentale que la fonction d'onde du moment que, en principe, toutes les propriétés du système sont déterminés par cette densité. L'avantage incontestable est que la densité est une observable physique qui dépend des trois variables de position uniquement quelque soit le nombre de particules en interaction, alors que la fonction d'onde est une entité purement mathématique dont la complexité augmente très rapidement avec le nombre de particules puisqu'elle dépend de la position de chaque particule.

D'après ce premier théorème, il existe une fonctionnelle qui permet d'obtenir l'énergie du système à partir de la densité $n(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + v_{ext} | \psi \rangle \\ &= F[n(\mathbf{r})] + \int v_{ext} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$F[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \psi \rangle \quad (2.16)$$

\hat{H} est l'hamiltonien du système, \hat{T} est l'énergie cinétique des électrons et \hat{V}_{e-e} l'interaction coulombienne électron-électron. $F[n(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle indépendante du potentiel externe. Le second théorème de Hohenberg et Kohn (*Hohenberg 1964*) amène une nouvelle précision :

théorème 2 *La densité de charge de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$ minimise la fonctionnel de l'énergie $E[n(\mathbf{r})]$.*

une densité quelconque $n(\mathbf{r})$ qui n'est pas celle de l'état fondamental donnera toujours une énergie supérieur à l'énergie correspondant à la densité de l'état fondamental :

$$E [n(\mathbf{r})] > E [n_0(\mathbf{r})] \quad (2.17)$$

2.2.2 Électrons de Kohn-Sham

Jusqu'ici la théorie est formellement exacte, le seul problème est que la fonctionnelle universelle est inconnue. Pour essayer d'exploiter ces deux théorèmes, Kohn et Sham (*Kohn 1965*) proposèrent de remplacer le système électrons-potentiel externe par un autre système d'électrons fictifs qui sont les électrons de Kohn-Sham sous l'action d'un potentiel de Kohn-Sham. La condition étant que la densité de charge de l'état fondamental du nouveau système doit être la même que celle du système réel. La caractéristique principale des électrons de Kohn-Sham est qu'ils sont *indépendants*, et l'interaction électron-électron du système réel est remplacée par un potentiel *effectif* qui fait partie intégrante du potentiel de Kohn-Sham. Pour ce système de Kohn-Sham la fonctionnelle universelle peut être décomposée comme suit :

$$\begin{aligned} F [n(\mathbf{r})] &= T [n(\mathbf{r})] + E_H [n(\mathbf{r})] + E_{xc} [n(\mathbf{r})] \\ &= \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc} [n(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.18)$$

le premier terme $T [n(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham. Le second terme est la contribution coulombienne classique qui est la somme des interactions coulombiennes de la densité de charge du volume infinitésimal au point \mathbf{r}_1 et la densité de charge au point \mathbf{r}_2 , c'est l'énergie de Hartree E_H . Ces deux contributions sont calculables exactement pour les électrons de Kohn-Sham qui sont indépendants. La dernière contribution dans cette fonctionnelle est $E_{xc} [n(\mathbf{r})]$ reste inconnue et devra être traitée approximativement. Elle englobe toute la complexité du problème à n-corps. Elle compte l'énergie d'échange et de corrélation et une autre partie qui est la différence entre l'énergie cinétique des électrons indépendants de Kohn-Sham et celle du système réel. Le point très intéressant est qu'elle est relativement très petite comparée aux autres termes, ce qui signifie qu'une grande partie de la physique du système est déjà *exactement* prise en compte dans les premiers termes ce qui explique le grand succès de cette approche.

Le deuxième théorème nous offre un principe variationnel pour minimiser la fonctionnelle de l'énergie (2.18) sous la contrainte d'un nombre d'électrons fixe. La méthode

des multiplicateur de Lagrange permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
& \delta \left[E[n(\mathbf{r})] - \varepsilon \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \\
\Rightarrow & \delta \left[F[n(\mathbf{r})] + \int v_{ext} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \varepsilon \left(\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0 \quad (2.19) \\
\Rightarrow & \frac{\delta F[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\delta T[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon
\end{aligned}$$

où $v_{KS}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Kohn-Sham qui prend la forme suivante :

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

ce résultat est identique à l'équation obtenu pour un électron dans un potentiel effectif $v_{eff}(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta T[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) = \varepsilon \quad (2.21)$$

le problème se trouve réduit à résoudre N équations semblables à l'équation de Schrödinger d'un électron dans un potentiel effectif de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi^{(i)}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi^{(i)}(\mathbf{r}) \quad \text{et} \quad n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi^{(i)}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.22)$$

comme dans l'approche de Hartree, la solution $\psi^{(j)}(\mathbf{r})$ pour la particule j dépend du potentiel effectif $v_{KS}(\mathbf{r})$ qui dépend de la densité dépendant, à son tour, de cette orbitale $\psi^{(j)}(\mathbf{r})$ et de toutes les autres orbitales $\psi^{(i)}(\mathbf{r})$ en même temps. La solution dépend du potentiel effectif et le potentiel effectif dépend de la solution. C'est un problème self-consistant dans lequel, une fois résolu, le potentiel effectif utilisé pour résoudre les équations est égal au potentiel effectif obtenu par la solution. Dans la pratique, la solution est obtenue après plusieurs itérations en commençant par une densité initiale qui est modifiée au cours des itérations jusqu'au moment où on atteint la self-consistance.

Notons que l'hamiltonien de Kohn-Sham a la périodicité du réseau de Bravais. Le théorème de Bloch nous permet alors de chercher les vecteurs propres sous forme d'une onde plane multipliée par une fonction qui a la périodicité du réseau de Bravais :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{avec} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

si on remplace cette forme de l'équation d'onde dans une des équations de Kohn-Sham (2.22) on obtient une équation pour la partie périodique $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} :

$$\left[-\frac{1}{2} (\nabla_i + i\mathbf{k})^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

cette dernière équation est une équation aux valeurs propres mais avec l'avantage que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ a la périodicité du réseau et il devient possible de restreindre l'étude sur une maille

au lieu de travailler sur tout le cristal. Cette contrainte de périodicité nous permet de s'attendre à une quantification des valeurs propres ε_{nk} . Dans l'équation (2.24) on peut constater que le vecteur d'onde \mathbf{k} intervient d'une manière paramétrique, ce qui signifie qu'une variation continue de \mathbf{k} devrait produire une variation continue des énergies ε_{nk} pour donner un ensemble de fonctions $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ dont chacune décrit la variation d'un niveau énergétique en fonction de \mathbf{k} . Cet étalement de chaque niveau énergétique constitue une bande d'énergie.

En toute rigueur le vecteur \mathbf{k} est une variable continue et prend toutes les valeurs possibles dans \mathbb{C}^3 . Cependant, l'astuce mathématique des conditions aux limites périodiques nous donne la possibilité de discrétiser cette variable et l'astreindre aux valeurs réelles. Les conditions aux limites périodiques consistent à imposer aux vecteurs propres d'être périodiques sur un cristal composé de N_1 , N_2 et N_3 mailles dans les directions des vecteurs de la maille primitive \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 respectivement. Cela s'écrit :

$$\psi_{nk}(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi_{nk}(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

en remplaçant (2.23) dans cette dernière équation on trouve :

$$e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1 \quad (2.26)$$

la projection de \mathbf{k} sur les vecteurs de la maille primitive du réseau réciproque \mathbf{b}_i permet d'écrire $\mathbf{k} = \sum_i x_i \mathbf{b}_i$, en sachant que $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \delta_{ij}$, on obtient :

$$e^{2\pi i N_i x_i} = 1 \quad (2.27)$$

ce qui impose :

$$x_i = \frac{m_i}{N_i} \quad \text{avec } m_i \text{ entier.} \quad (2.28)$$

le vecteur d'onde \mathbf{k} aura alors des composantes réelles et discrètes et prend la forme :

$$\mathbf{k} = \sum_i \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad (2.29)$$

ce résultat laisse constater qu'à chaque vecteur \mathbf{k} correspond un volume dans l'espace réciproque :

$$\delta V = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) \quad (2.30)$$

$N = N_1 N_2 N_3$ est le nombre de mailles dans le cristal et $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ est le volume de la maille primitive dans le réseau réciproque. Cela signifie que le nombre de vecteurs \mathbf{k} dans la maille primitive du réseau réciproque est le nombre de mailles dans le cristal. En augmentant la taille du cristal, les valeurs discrètes des composantes de \mathbf{k} deviennent

de plus en plus proches les unes des autres, et tendent vers la limite des valeurs continues lorsque la taille du cristal tend vers le cristal idéal qui est infini. Cela signifie que le choix des conditions aux limites périodiques ne devrait pas avoir d'importance lorsque le cristal est suffisamment grand.

Alors que le vecteur d'onde \mathbf{k} peut prendre une infinité de valeurs dans \mathbb{R}^3 , sous la contrainte (2.30), il est possible de restreindre l'étude à la première zone de Brillouin qui est la maille de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque. En effet, tout vecteur \mathbf{k}' qui n'est pas dans la première zone de Brillouin peut toujours être écrit comme somme d'un vecteur \mathbf{G} du réseau réciproque et un vecteur \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}$. On peut alors écrire :

$$\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \right] \quad (2.31)$$

mais $u(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ a la périodicité du réseau de Bravais car, en exploitant la relation qui définit le réseau réciproque $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$, on peut écrire :

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

cela signifie que la fonction d'onde correspondant à \mathbf{k}' peut toujours être amené à une fonction d'onde avec le vecteur d'onde \mathbf{k} en multipliant la partie qui a la périodicité du réseau de Bravais par le facteur $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$. Donc, toute l'information est déjà présente dans la première zone de Brillouin et il est suffisant de se restreindre à cette zone. Dans la pratique, on discrétise les vecteurs d'ondes dans la première zone de Brillouin suivant un schéma d'échantillonnage donné avec une densité de point donnée. Plus la densité de points est grande plus en se rapproche du cristal idéal et plus les résultats sont précis. Une étude de convergence est alors nécessaire pour obtenir le meilleur compromis possible entre densité de points dans la zone de Brillouin et la précision du calcul.

2.2.3 Approximations de l'énergie d'échange et de corrélation

La dernière contribution dans le problème qui reste inconnue est la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc} [n(\mathbf{r})]$. Cependant, dans le cas particulier d'un gaz d'électrons libres cette contribution peut être calculer à n'importe quelle précision souhaitée pour toutes les densités. Kohn et Sham proposèrent l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle la densité de charge est divisée en volumes infinitésimaux avec une densité constante dans chaque volume. L'énergie d'échange et de corrélation de chaque élément de volume est alors calculée en considérant que c'est un gaz d'électrons libres.

L'énergie totale est la somme des énergies de ces éléments de volume :

$$E_{xc}^{LDA} [n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.33)$$

$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ étant l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres dont la densité est égale à la densité de charge $n(\mathbf{r})$ au point \mathbf{r} . Bien que cette approximation donne de très bon résultat dans beaucoup de cas, elle est conceptuellement fautive puisqu'elle considère que l'énergie d'échange et de corrélation d'une manière locale, alors qu'en réalité elle est hautement non-locale. Une tentative pour prendre en considération la non-localité est possible dans l'approximation des gradients généralisés (GGA) où l'énergie est calculée en considérant le gradient de la densité :

$$E_{xc}^{GGA} [n(\mathbf{r})] = \int f_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.34)$$

2.3 La méthode (PAW)

L'approche très pratique, et très populaire, pour résoudre les équations de Kohn-Sham est d'exprimer les fonctions d'ondes $|\psi\rangle$ comme combinaison linéaire d'ondes planes⁴ $|\phi_n\rangle$:

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad (2.35)$$

ce choix est motivé par le fait que, généralement, les fonctions d'ondes dans un solide sont délocalisées et leur décomposition en ondes planes est parfaitement adaptée, dans le sens où, une fonction délocalisée ne nécessite qu'un nombre très restreint d'ondes planes pour être exprimé avec une grande précision^{5,6}. Un autre atout est la simplicité du calcul analytique avec les ondes planes (par exemple l'évaluation du Laplacien et du gradient). Ainsi, l'équation de Kohn-Sham s'écrit :

$$\sum_n c_n \hat{H} |\phi_n\rangle = \sum_n E c_n |\phi_n\rangle \quad (2.36)$$

⁴Les ondes planes forment une base orthogonale et complète dans l'espace des fonctions d'ondes. C'est le fondement de l'analyse de Fourier.

⁵C'est ce qui permet de travailler avec un nombre fini d'ondes planes alors que, formellement, la base est de dimension infinie.

⁶Cette précision est relative à la propriété physique étudiée. Pour le même système le nombre d'ondes planes utilisées peut être suffisant pour une propriété et pas pour une autre qui, éventuellement, nécessiterait plus d'ondes planes. Quand on obtient la précision souhaitée on dit que le calcul a convergé par rapport au nombre d'ondes planes pour la propriété étudiée.

en multipliant l'équation par $\langle \phi_m |$ et exploitant l'orthogonalité des ondes planes, l'équation de Kohn-Sham devient :

$$\sum_n c_n \langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle = E c_m \quad (2.37)$$

les éléments de matrice $\langle \phi_m | \hat{H} | \phi_n \rangle$ étant connus, le problème est ainsi réduit à résoudre un simple système d'équation linéaire dont la solution détermine les coefficients c_n .

Par contre, d'un autre coté, la difficulté qui fait face aux ondes planes, est que les fonctions d'ondes des électrons de valence dans un solide ont une signature complètement différente dans la zone où se forme la liaison chimique, et la zone entourant le noyau. Dans la zone de liaison chimique la fonction d'onde est délocalisée, mais autour du noyau elle oscille fortement pour assurer l'orthogonalité avec les fonctions d'ondes des électrons du cœur qui sont localisés. La description de ces fortes variations autour du noyau nécessite un grand nombre d'ondes planes⁷ ce qui est un inconvénient majeur. Pour résoudre ce problème, la méthode PAW proposée par Blöchl (*Blöchl 1994*) définit une sphère d'augmentation autour des ions dans laquelle les ondes planes sont augmentées par des fonctions *localisées*. Ces fonctions d'augmentation permettent de définir une application linéaire inversible T qui relie la fonction d'onde réelle $|\psi\rangle$ à une pseudo-fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$:

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle \quad (2.38)$$

une propriété importante est que la pseudo-fonction $|\tilde{\psi}\rangle$ ne présente pas les coûteuses oscillations à l'intérieur des sphères d'augmentation, c'est une fonction « soft »⁸, mais à l'extérieur elle est identique à $|\psi\rangle$. Il est alors possible de faire des calculs peu coûteux avec la fonction $|\tilde{\psi}\rangle$ et remonter à la fonction d'onde réelle à travers la transformation T . Cette transformation doit modifier $|\tilde{\psi}\rangle$ uniquement à l'intérieur des sphères d'augmentation ce qui nous amène à l'exprimer comme une identité ($|\tilde{\psi}\rangle$ et $|\psi\rangle$ étant identique à l'extérieur des sphères) plus une somme de contributions localisées dans les sphères :

$$T = I + \sum_R S_R \quad (2.39)$$

où S_R est un terme local défini pour chaque sphère R qui ajoute à $|\tilde{\psi}\rangle$ la contribution nécessaire pour obtenir $|\psi\rangle$. A l'intérieur de chaque sphère on définit une base composée des fonctions « partielles » $|\phi_i\rangle$, ces fonctions sont généralement choisies comme étant la

⁷Cela découle directement du fait que la transformée de Fourier d'une fonction localisée est une fonction délocalisée et vice-versa.

⁸une fonction « soft » est aisément représentable comme combinaison linéaire d'ondes planes en ne nécessitant pas un grand nombre d'ondes planes.

solution de l'équation de Schrödinger de l'atome isolé. Pour chaque fonction partielle, on définit des pseudo-fonctions partielles⁹ $|\tilde{\phi}_i\rangle$ qui doivent être soft mais rejoignent les fonctions partielles $|\phi_i\rangle$ à la limite de la sphère d'augmentation. Si on définit dans une sphère R l'opérateur S_R :

$$S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.40)$$

on peut alors écrire :

$$\begin{aligned} |\phi_i\rangle &= |\tilde{\phi}_i\rangle + |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \\ &= |\tilde{\phi}_i\rangle + S_R|\tilde{\phi}_i\rangle \\ &= (I + S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \end{aligned} \quad (2.41)$$

d'un autre côté si la base $|\tilde{\phi}_i\rangle$ est complète on peut écrire dans chaque sphère :

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.42)$$

les coefficients c_i peuvent être déterminés en définissant les fonctions « projecteurs » $|\tilde{p}_i\rangle$ qui vérifient $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$, ce qui donne $I = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i |$ et permet d'écrire :

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}\rangle &= \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle \\ S_R|\tilde{\psi}\rangle &= \sum_i S_R|\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle \\ &= \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle \end{aligned} \quad (2.43)$$

L'indice i indexant les fonctions dans une même sphère. Les équations (2.43) et (2.39) nous donnent la transformation T comme suit :

$$T = I + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \quad (2.44)$$

et la fonction réelle $|\psi\rangle$ s'obtient de la pseudo-fonction $|\tilde{\psi}\rangle$ par :

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle \quad (2.45)$$

L'indice i parcourt les fonctions dans toutes les sphères. L'autre approximation employée dans la méthode PAW est celle du cœur gelé (frozen core approximation) (*Springborg 2000*). Dans cette approximation on considère que la configuration des électrons du cœur, fortement liés au noyau, est indépendante de l'environnement de l'atome et reste *gelée* en passant d'un atome libre à un solide par exemple. Le réarrangement de la structure électronique se faisant essentiellement au niveau des électrons de valence¹⁰. Comme conséquence, on peut s'attendre à ce que les énergies et la densité électronique des électrons du cœur dans le solide et l'atome isolé soit identiques. Cela réduit considérablement l'effort de calcul qui se focalise sur les électrons de valence.

⁹suivant un schéma de « pseudisation » choisi.

¹⁰Les fonctions d'ondes des électrons du cœur sont très localisées contrairement aux fonctions d'ondes

des électrons de valence qui sont étendues. Dans le passage d'un atome libre à un solide le chevauchement entre les fonctions d'ondes des électrons de valences est considérable tandis qu'il est négligeable pour les électrons du cœur ce qui les laisse pratiquement inchangées.

Génération des données atomiques

Sommaire

3.1 Introduction	23
3.2 Détails du calcul	24
3.3 Résultats et discussion	25
3.4 Conclusion	27

3.1 Introduction

Les données atomiques ont été générées avec le code *Atompaw* (*Holzwarth 2001*). Parmi les paramètres les plus importants à considérer lors de la génération on peut citer :

- Le choix des électrons de valence.
- Le choix des fonctions partielles.
- rayon de la sphère d'augmentation.

Dans la pratique, la qualité de l'approximation du cœur gelé dépend fortement du choix des électrons de valence et électrons du cœur. En effet, dans un atome, la validité de cette approximation est évidente pour les couches profondes. Le problème peut survenir lorsqu'on a des électrons suffisamment proches de la couche externe. Ces électrons, bien qu'ils ne participent pas directement dans la cohésion d'un composé du point de vue chimique, peuvent subir un réarrangement et s'écartent significativement de leur configuration dans un atome. La méthode PAW nous offre la possibilité d'inclure explicitement ces électrons dans le calcul en les considérant comme électrons de valence. De cette manière il devient possible d'obtenir la précision des calculs avec la méthode LAPW qui, pour sa part, permet de relaxer *tout* les électrons du cœur avec les électrons de valence tout en travaillant avec le vrai potentiel sans aucune approximation.

Comme pour les ondes planes, la base des fonctions partielles dans chaque sphère est tronquée. généralement, on garde une à deux fonctions partielles pour chaque moment

angulaire. Le choix le rayon de la sphère d'augmentation est le résultat d'un compromis délicat. Plus ce rayon est grand plus les calculs sont économiques car la fonction d'onde $|\tilde{\psi}\rangle$ est plus soft, mais en contre partie on perd de la précision et vice-versa.

3.2 Détails du calcul

Nous avons utilisé l'implémentation de la méthode PAW (*Torrent 2008*) dans le code Abinit (*Gonze 2005; Gonze 2009*) Pour les fonctionnelles d'échange et de corrélation nous avons adopté la LDA avec la paramétrisation de Perdew-Wang (*Perdew 1992*) des données de Ceperley et Alder (*Ceperley 1980*) et la GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (*Perdew 1996*).

Pour tester les données atomiques nous avons calculé les équations d'état $E(V)$ des éléments purs Calcium et Germanium. Les énergies sont obtenue avec des convergences similaires pour toutes les structures. La taille de la base d'ondes planes (caractérisée par l'énergie E_{cut}) varie d'un ensemble de données à un autre. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est fait de sorte à garder le résultat de la multiplication du nombre d'atomes dans la maille par le nombre de point-k supérieur à 6000. La convergence de l'intégration à travers la zone de Brillouin est accélérée par l'introduction d'une température fictive suivant le schéma analytique « cold smearing » de Marzari¹ (*Marzari 1996*) avec une énergie de 0.1 eV. Ces paramètres nous donnent des énergies *absolues* convergées à quelques meV.

Les énergies, ainsi obtenues, permettent de faire un fit de l'équation d'état de Murnaghan (*Murnaghan 1937*) qui donne le paramètre de maille à l'équilibre a_0 et le module de compressibilité B . L'énergie de cohésion E_{coh} est aussi calculée comme étant le gain d'énergie entre l'énergie d'un atome libre² et l'énergie de ce même atome dans la structure stable.

Les deux éléments de notre système sont le Calcium et le Germanium. La configuration électronique du calcium est la suivante : $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^6 4s^2$. Les électrons des deux orbitales 3s et 3p, qui sont des électrons du cœur du point de vu chimique, sont si proche des électrons 4s que leur configuration dans un solide s'écarte significativement de la configuration dans un atome (*Holzwarth 1997*). Pour tester cet effet, nous avons essayé de générer les données atomiques en gardant les orbitales 3s et/ou 3p dans le cœur ;

¹ Abinit permet de choisir ce schéma avec la variable `occopt=4`

² le calcul se fait pour un atome polarisé dans une boîte suffisamment grande pour que l'atome ne ressente pas ses images dues aux conditions aux limites périodiques.

malheureusement on a pas réussi à obtenir un ensemble de données qui fonctionne correctement ce qui nous a obligé à travaillé directement avec les électrons $3s^2 3p^6 4s^2$ comme électrons de valence. Notons que ce genre de difficultés a été rapporté par Holzwarth et al. (*Holzwarth 1997*). Le Germanium a la configuration électronique suivante : $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 4s^2 3d^{10} 4p^2$. On a spécifiquement testé l'effet de traiter les dix électrons de l'orbitale d comme électrons du cœur ou de les libérer avec les électrons de valence.

le rayon de la sphère d'augmentation est choisi de manière à éviter tout chevauchement entre les différentes sphères dans les structures étudiées³ tout en gardant une bonne précision. Pour cela, une valeur optimale $\simeq 2.2 \text{ a.u}$ est fixée pour le Calcium et $\simeq 2.27 \text{ a.u}$ pour le Germanium.

3.3 Résultats et discussion

Le tableau (3.1) regroupe les résultats obtenus pour différents ensembles de données atomiques. Les paramètres utilisés dans la génération de ces données sont présentés dans l'annexe A. À titre comparatif, on rapporte aussi, dans le tableau précédant, les résultats obtenus avec la méthode LAPW, les résultats obtenus avec le VASP qui est un code similaire à Abinit et les valeurs expérimentales.

Pour le Calcium on peut voir que l'ensemble PAW-1 permet de reproduire les résultats de calcul dans la littérature avec, en particulier, un très bon accord avec la méthode FP-LAPW. Les Deux autres ensemble PAW-2 et PAW-3 sont clairement de moindre qualité. Ceci dénote la nécessité d'inclure les deux ondes partielles pour le moment angulaire d sans lesquelles la base d'ondes partielles n'est pas assez flexible et se montre incomplète. cette remarque est valable pour la LDA et la GGA.

³le formalisme de la méthode PAW ne permet pas les chevauchements entre les sphères atomiques. Cependant, dans la pratique, un faible chevauchement peut très bien être toléré sans compromettre la précision des calculs. Cela a été le cas dans le calcul des équations d'état pour quelques structure des éléments purs avec la LDA qui a tendance à contracter les distances interatomiques.

TAB. 3.1 – Configurations électroniques des données atomiques du calcium et du Germanium. Les fonctions partielles $|\phi_i\rangle$ sont dénotées $n_i l_i$. n_i est le nombre quantique principal, l_i le moment angulaire. Le rayon où la pseudo-fonction partielle $|\tilde{\phi}_i\rangle$ rejoint la fonction $|\phi_i\rangle$ est de 2.2 u.a pour le Calcium et 2.25 u.a pour le Germanium. ϵ représente des états non-liés. Les paramètres calculés a_0 , B et E_{coh} sont ceux du Calcium *cf* et du Germanium diamant. $l_{V_{loc}}$ représente le moment angulaire utilisé pour le potentiel local. E_{cut} est l'énergie qui limite la taille de la base d'ondes planes. Les différents ensembles de données atomiques testés sont notés PAW-1, PAW-2 et PAW-3

	$n_i l_i$	$l_{V_{loc}}$	$a_0(\text{Å})$	B (GPa)	E_{coh} (eV)	E_{cut} (eV)
Calcium - LDA						
PAW-1	3s 4s 3p ϵp 3d ϵd	<i>f</i>	5.331	18.7	-2.27	520
PAW-2	3s 4s 3p ϵp	<i>d</i>	5.253	19.6	-2.33	760
PAW-3	3s 4s 3p ϵp	<i>f</i>	5.563	18.6	-1.85	520
LAPW ^a			5.33	19	2.20	
VASP ^b			5.34	18.5	-2.19	
Calcium - GGA						
PAW-1	3s 4s 3p ϵp 3d ϵd	<i>f</i>	5.525	17.3	-1.97	520
PAW-2	3s 4s 3p ϵp	<i>d</i>	5.465	16.8	-2.06	760
PAW-3	3s 4s 3p ϵp	<i>f</i>	5.710	16.5	-1.63	520
LAPW ^c			5.545			
VASP ^d			5.509	17.4		
Calcium - exp ^e			5.58	17.4	-1.84	
Germanium - LDA						
PAW-1	4s ϵs 4p ϵp 3d ϵd	<i>f</i>	5.620	71.4	-4.56	520
PAW-2	4s ϵs 4p ϵp	<i>d</i>	5.549	78.0	-4.76	240
LAPW ^f			5.625		-4.54	
VASP ^g			5.646	72		
Germanium - GGA						
PAW-1	4s ϵs 4p ϵp 3d ϵd	<i>f</i>	5.763	58.4	-3.73	520
PAW-2	4s ϵs 4p ϵp	<i>d</i>	5.689	63.9	-3.90	240
LAPW			5.757 ^f 5.763 ^k	60 ^f		
VASP			5.792 ^h	57.1 ^h	-3.73 ⁱ	
Germanium - exp ^j			5.657	77	-3.85	

^a WIEN2K, ref (Holzwarth 1997; Ozturk 2005).

^b ref (Kresse 1999).

^c ref (Ozturk 2005).

^d ref (Shang 2010).

^e ref (Cardarelli 2008) et (Kittel 1996).

^f ref (Filippi 1994).

^g ref (Choi 2010) calcul avec les électrons *d* dans le cœur.

^h ref (Stroppa 2011).

ⁱ ref (Csonka 2009).

^j ref (Juan 1993).

^k ref (Haas 2009).

L'accord avec la méthode FP-LAPW est aussi excellent pour le Germanium pour l'ensemble PAW-1. Notons que le fait de garder les dix électrons d dans le cœur avec l'ensemble PAW-2 détériore significativement les résultats. Cependant, cette détérioration ne semble pas être entièrement due au gèle des électrons d ; car l'ensemble PAW-2 est aussi moins complet que l'ensemble PAW-1 en perdant les deux fonctions partielles du moment angulaire d . Notre tentative de générer une base aussi complète que celle de l'ensemble PAW-1 mais avec les électrons d traité comme électrons du cœur est restée sans succès.

Comparé à l'expérience la LDA a un comportement bien connu qui est celui de sur-estimer l'énergie de cohésion du cristal ce qui produit une sous-estimation des distances interatomiques et, donc, du paramètre de maille. Ce comportement se vérifie pour le Calcium et le Germanium. L'énergie de cohésion du Calcium est sur-estimée de près de 23 % et de 18 % pour le Germanium. Le paramètre de maille est sous-estimé de près de 4.5 % pour le Calcium mais seulement de 0.6 % pour le Germanium.

La tendance général de la GGA est de sur-estimer le paramètre de maille sans être systématique dans ce sens. Cela se vérifie ici avec un paramètre de maille de 1.9 % plus grand que l'expérience pour le Germanium mais sous-estimé de 1 % pour le Calcium. Les énergies de cohésion, comparée aux résultats de la LDA, sont bien plus proches de l'expérience avec une sous-estimation de seulement 3.1 % pour le Germanium et une sur-estimation de 7 % pour le Calcium.

3.4 Conclusion

Parmi les ensembles de données atomiques générés les deux ensembles PAW-1 pour le Calcium et le Germanium se montrent d'une grande précision en reproduisant assez bien les résultats de la méthode FP-LAPW. Ce sont les deux ensembles PAW-1 qui seront utilisés par la suite. Notons que ces résultats confirment que la méthode PAW peut atteindre la précision d'un calcul avec tout les électrons tout en étant beaucoup plus économique en terme de ressources de calcul. Ceci fait de la méthode PAW une méthode de choix pour les systèmes avec un grand nombre d'atomes et nécessitant une grande précision.

Un point important est le fait que c'est la GGA qui permet d'obtenir des données énergétiques plus proche de l'expérience en comparaison avec la LDA.

Études des composés reportés dans le système Ca-Ge

Sommaire

4.1 Introduction	29
4.2 Méthodologie de Calcul	30
4.2.1 Calculs ab-initio	30
4.2.2 Calculs des coefficients de rigidité C_{ij}	31
4.3 Composés reportés dans le diagramme de phases	35
4.4 Composés suspectés	40
4.4.1 Composition Ca_5Ge_3	40
4.4.2 Composition Ca_3Ge_4	45
4.4.3 Composition $CaGe_2$	45
4.4.4 Composition Ca_3Ge	48
4.4.5 Compositions riches en Calcium	50
4.5 Conclusion	52

4.1 Introduction

Le plus récent diagramme de phases expérimental du système Ca-Ge est le résultat du travail de Palenzona et al. (*Palenzona 2002*)(figure (1.2)). Le diagramme comporte cinq composés intermédiaires qui ne présentent pas de solubilité appréciable et sont donc représentés par des lignes dans le diagramme. Dans ce qui suit, on présente les résultats des calculs pour les propriétés structurales et énergétiques de ces composés. Par ailleurs, on a adopté une méthodologie intuitive motivée par quelques données expérimentales dans le but de rechercher d'éventuel nouveaux composés dans ce diagramme. Cette méthodologie se base sur les similarités évidentes entre les diagrammes de phases des systèmes isoélectronique A-B (A = Ca, Sr, Ba ; B = Si, Sn, Pb, Ge). Tout ces systèmes présentent

des composés avec des stoechiométries et des structures comparables tout en gardant des différences plus ou moins prononcées. Certaines stoechiométries sont présentes dans un système et absentes dans les autres de même que certaines structures, pour la même stoechiométrie, sont présentes dans un des systèmes et absentes des autres. D'un autre côté, dans le système Ca-Ge des faits expérimentaux inexplicables soulèvent des soupçons sur l'éventuelle présence de nouvelles phases qui ne sont pas encore mises en évidence. Cela est le cas des résultats d'analyse thermique différentielle (DTA) de Palenzona et al. (Palenzona 2002) (figure (1.2)) aux températures 1130 et 775 °C. Ces deux faits peuvent très bien trouver une explication dans l'existence de nouvelles phases entre les composés Ca_5Ge_3 et $CaGe$ et les composés $CaGe$ et Ca_2Ge . Les structures suspectes sont alors celles présentes dans les systèmes similaires précédemment cités.

4.2 Méthodologie de Calcul

4.2.1 Calculs ab-initio

Les calculs sont réalisés avec les données atomiques PAW-1 présentés dans le chapitre (3) avec les mêmes paramètres. L'énergie E_{cut} est, cette fois, fixée à la valeur de 520 eV qui permet d'obtenir des différences d'énergie convergées à 1 meV (0.1 kJ/mol). Les structures sont optimisées en variant la position des atomes à l'intérieur de la maille et les paramètres de la maille de manière à minimiser l'énergie totale. Ce minimum est traduit par une structure dans laquelle les composantes du tenseur de contraintes de la maille et les forces agissant sur les atomes sont nulles. Il est alors possible de mener un processus de minimisation automatisé¹ basé sur les contraintes et les forces en même temps. Parmi les algorithmes de minimisation implémentés dans Abinit nous avons utilisé celui de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (Press 2007). Du point de vue numérique, on a considéré que les forces sont nulles lorsqu'on descend sous le seuil de² 0.01 eV/Å alors que les contraintes sont minimisées avec un seuil de³ 0.05 GPa.

À 0 K le critère de stabilité thermodynamique d'un composé est l'enthalpie de forma-

¹bien qu'il soit possible de faire une minimisation "à la main" l'automatisation est bien plus appropriée à plusieurs égards. voir l'annexe B pour plus de détails.

²correspondant à $\simeq 1.94 \times 10^{-4}$ Ha/a · u.

³correspondant à $\simeq 1.94 \times 10^{-6}$ Ha/a · u³.

tion⁴ $\Delta H_{A_p B_q}$; pour un composé $A_p B_q$ elle est définie comme suit :

$$\Delta H_{A_p B_q} = E_{A_p B_q} - \left(\frac{p}{p+q} E_A + \frac{q}{p+q} E_B \right). \quad (4.1)$$

$E_{A_p B_q}$, E_A et E_B sont les énergies (par atome) du composé $A_p B_q$ et des constituants A et B dans leur structure stable (cfc pour le Calcium et diamant pour le Germanium); chaque structure est dans sa géométrie d'équilibre (forces et contraintes nulles). C'est une manière d'exprimer le bilan énergétique en passant d'un cristal de p atomes A et un cristal de q atomes B à un cristal de $p+q$ atomes A et B dans la structure $A_p B_q$. Lorsqu'on gagne de l'énergie dans ce processus, le composé $A_p B_q$ est plus stable comparé aux éléments d'origines dans leur structure cristalline d'origine. Lorsqu'on perd de l'énergie le composé est alors instable.

4.2.2 Calculs des coefficients de rigidité C_{ij}

Si on applique une contrainte à un solide il subit une déformation. Cette déformation est dite *élastique* si, en relâchant la contrainte, le solide reprend sa forme d'origine. Si la déformation est suffisamment faible, elle sera linéairement proportionnelle à la contrainte, c'est la loi de Hooke. Exactement comme la force de rappel d'un ressort est linéairement proportionnelle à son étirement lorsque l'étirement est suffisamment faible. Dans le cas tridimensionnel du solide, les contraintes σ et les déformations e s'expriment par des tenseurs d'ordre deux. La proportionnalité linéaire s'écrit alors⁵ $e_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}$, ($i, j, k, l = 1, 2, 3$) les S_{ijkl} sont les coefficients d'élasticité qui forment un tenseur d'ordre quatre. Cette relation est inversible et prend la forme $\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl}$, les C_{ijkl} étant les coefficients de rigidité. Une notation matricielle permet de simplifier les notations et la loi de Hooke s'écrit alors $\sigma_i = C_{ij} e_j$, ($i, j = 1, 2, \dots, 6$). Des considérations de symétries, dont certaines dépendent du réseau de Bravais de la structure cristalline, permettent de réduire le nombre des coefficients C_{ij} indépendants. Ainsi, dans le cas particulier du réseau hexagonal, on reste avec cinq coefficients indépendants et on a (*Nye 1985*) :

⁴ à pression et température nulles l'énergie libre de Gibbs, $G = U + PV - TS$ et l'enthalpie $H = U + PV$ sont confondues avec l'énergie interne U .

⁵En notation tensorielle.

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

c'est cette équation qui sera utilisée par la suite dans ce chapitre car toutes les structures pour lesquelles on a calculé les coefficients de rigidité, ont un réseau de bravais hexagonal ou rhomboédrique qui a aussi été traité dans les axes hexagonaux.

Ce qui nous intéresse en premier lieu dans le calcul des C_{ij} est le fait que, une fois évaluées, les C_{ij} d'un matériau permettent de juger sa stabilité mécanique. Ainsi, un solide déformé élastiquement, tout en restant dans le régime linéaire, contient une certaine énergie élastique qu'il est possible d'exprimer comme une densité d'énergie élastique par maille avec la forme suivante (*Kittel 1996*) :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^6 \sum_{\mu=1}^6 \tilde{C}_{\lambda\mu} e_{\lambda} e_{\mu} \quad (4.3)$$

les coefficients \tilde{C}_{ij} sont reliés aux C_{ij} par :

$$C_{ij} = \frac{1}{2} (\tilde{C}_{ij} + \tilde{C}_{ji}) \quad (4.4)$$

cette forme quadratique de l'énergie, donnée par l'équation (4.3), doit être toujours positive pour que le cristal reste stable. Si on élimine les contraintes qui causent la déformation le cristal revient à l'équilibre en perdant l'énergie de la déformation élastique. Dans le cas contraire, Si la déformation produit une énergie négative cela provoque une diminution de l'énergie totale, ce qui signifie que la structure cristalline était dans un équilibre instable⁶. De cette condition, que doit vérifier l'énergie élastique, il est possible de démontrer que les coefficients de rigidité doivent satisfaire un ensemble de conditions nécessaires pour la stabilité du cristal⁷. Ainsi, pour un réseau de bravais hexagonal qui a

⁶Un équilibre stable est caractérisé par un minimum d'énergie et toute perturbation provoque une augmentation de l'énergie. Tandis qu'un équilibre instable ne représente pas un minimum et il existe, au moins, une perturbation qui provoque la diminution de l'énergie.

⁷Ces conditions découlent de la condition que la forme quadratique précédente 4.3 doit être positive. On peut démontrer que cela revient à imposer que les valeurs propres de la matrice C_{ij} doivent être positives. Voir par exemple la référence (*Shankar 1995*) p-274.

cinq coefficients indépendants, les conditions sont les suivantes (Nye 1985) :

$$C_{11} > 0 \quad (4.5)$$

$$C_{44} > 0 \quad (4.6)$$

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad (4.7)$$

$$(C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (4.8)$$

Pour calculer les C_{ij} nous avons adopté la méthode contrainte-déformation (stress-strain method). Dans cette méthode, après une déformation linéaire de la maille optimisée, on laisse les atomes évoluer⁸ vers leurs positions d'équilibre en annulant les forces, ensuite on calcul les contraintes qui sont le résultat de la déformation. C'est alors que l'équation (4.2) nous donne un système d'équations linéaires dont la solution nous permet d'obtenir les inconnus qui sont les coefficients C_{ij} . Cependant, il faut noter que la maille non-déformée, dont les paramètres sont le résultat d'une optimisation numérique, peut présenter des contraintes résiduelles même s'il sont inférieur au seuil imposé lors de l'optimisation (dans notre cas 0.016 GPa). Ces contraintes résiduelles $\sigma_i^{(0)}$ sont le résultat d'un tenseur de déformations résiduelles dont les composants indépendants $e_i^{(0)}$ sont inconnus. Si on applique les déformations e_i qui engendrent les contraintes σ_i pour calculer les C_{ij} , ces déformations s'ajoutent aux déformations résiduelles. La linéarité de la loi de Hooke nous permet alors d'écrire :

$$\sigma_i^{(1)} = \sigma_i + \sigma_i^{(0)} = C_{ij} (e_j + e_j^{(0)}) \quad (4.9)$$

si on applique un autre tenseur de déformation avec un signe contraire au premier on obtient :

$$\sigma_i^{(2)} = -\sigma_i + \sigma_i^{(0)} = C_{ij} (-e_j + e_j^{(0)}) \quad (4.10)$$

la soustraction de l'équation (4.10) de l'équation (4.9) nous permet d'éliminer les déformations résiduelles $e_i^{(0)}$ pour finir avec :

$$\frac{\sigma_i^{(1)} - \sigma_i^{(2)}}{2} = C_{ij} e_j \quad (4.11)$$

$\sigma_i^{(1)}$ et $\sigma_i^{(2)}$ sont les contraintes calculées en appliquant un tenseur de déformation et le tenseur de signe contraire respectivement. Notons enfin, que cette méthode s'applique parfaitement même si la maille n'est pas complètement optimisée en ayant des

⁸Comme dans l'optimisation d'une maille non-déformée, on laisse bouger uniquement les atomes qui ne sont pas fixés par les symétries du cristal. On note alors que, pour certaines déformations, la symétrie du cristal est réduite comparé au cristal non-déformé et on doit travailler avec un nouveau groupe d'espace de moindre symétrie. On essaye alors d'imposer des déformations qui gardent le plus possible de symétries.

contraintes supérieures au seuil accepté, la seule condition est qu'on doit toujours rester dans le régime linéaire dans lequel la loi de Hooke est valide.

Les vecteurs \mathbf{a}'_i définissant le réseau de Bravais de la maille déformée sont reliés à ceux de la maille non-déformée \mathbf{a}_i par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \\ \mathbf{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + e_1 & \frac{1}{2} e_6 & \frac{1}{2} e_5 \\ \frac{1}{2} e_6 & 1 + e_2 & \frac{1}{2} e_4 \\ \frac{1}{2} e_5 & \frac{1}{2} e_4 & 1 + e_3 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Dans le cas d'une structure hexagonale on obtient :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \\ \mathbf{a}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{2} a & -\frac{1}{2} a & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + e_1 & \frac{1}{2} e_6 & \frac{1}{2} e_5 \\ \frac{1}{2} e_6 & 1 + e_2 & \frac{1}{2} e_4 \\ \frac{1}{2} e_5 & \frac{1}{2} e_4 & 1 + e_3 \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

a et c sont les paramètres de la maille hexagonale ; e_1, e_2, \dots, e_6 sont les six composants indépendants du tenseur symétrique de déformation. Pour déterminer les cinq coefficients indépendants on a utilisé quatre tenseurs de déformation différents qui sont décrits dans le tableau (4.1)⁹. Les composants du tenseur sont exprimés sous forme paramétrique avec le paramètre δ prenant les valeurs ± 0.003 .

TAB. 4.1 – Les déformations utilisées pour calculer les coefficients de rigidité C_{ij} avec $\delta = \pm 0.003$.

composants du tenseur de déformation (non-spécifié $e_i = 0$)	combinaisons déterminées
$e_1 = e_2 = \delta$	$C_{11} + C_{12}$ C_{13}
$e_1 = -e_2 = \frac{\delta}{2}, e_6 = \sqrt{3}\delta$	$C_{11} - C_{12}$
$e_3 = \delta$	C_{33} C_{13}
$e_5 = \delta$	C_{44}

⁹Mathématiquement, un seul tenseur, avec les déformations adéquates, est suffisant pour résoudre les équations linéaires précédentes. Cependant, un tenseur quelconque peut sévèrement réduire les symétries du cristal. On utilise alors, plusieurs tenseurs en gardant toujours le plus de symétries possibles.

4.3 Composés reportés dans le diagramme de phases

Le diagramme de phases du système Ca-Ge contient cinq composés définis Ca_2Ge , Ca_5Ge_3 , Ca_7Ge_6 , $CaGe$ et $CaGe_2$. Les paramètres de leurs structures sont regroupés dans le tableau (4.2). Comme attendu, la LDA sous estime systématiquement les paramètres de mailles avec une erreur relative maximale de -5% et une valeur moyenne de l'erreur de -2.8% . La GGA, par contre, n'est pas aussi systématique en donnant des erreurs positives aussi bien que des erreurs négatives. Cependant, l'accord de la GGA avec les résultats expérimentaux est excellent avec une erreur maximale qui ne dépasse pas 1.4% et une moyenne des valeurs absolues des erreurs inférieur à 0.5% ce qui est beaucoup mieux que la LDA.

TAB. 4.2: Paramètres des structures des composés définis dans le système Ca-Ge calculés avec la LDA et la GGA et comparés avec les paramètres expérimentaux. Les paramètres de mailles expérimentaux sont ceux de la référence (Palenzona 2002). Les erreurs relatives des paramètres de mailles comparés aux résultats expérimentaux sont indiqués par le champ *err.* L'erreur maximale est notée en gras.

composé		positions atomiques				paramètres de maille (Å)		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Ca_2Ge								
		LDA						
prototype	Co_2Si	Ca_1 (4c)	0.841	1/4	0.076	7.333	4.750	8.815
sym. Pearson	$oP12$	Ca_2 (4c)	0.982	1/4	0.683	<i>err.</i> -5.0%	-1.7%	-2.8%
groupe d'espace	$Pnma$	Ge (4c)	0.249	1/4	0.102			
N°	62							
		GGA						
		Ca_1 (4c)	0.846	1/4	0.075	7.659	4.856	9.080
		Ca_2 (4c)	0.980	1/4	0.677	<i>err.</i> -0.7%	0.5%	0.1%
		Ge (4c)	0.247	1/4	0.105			
		exp. ¹⁰						
		Ca_1 (4c)	0.845	1/4	0.074	7.715	4.832	9.067
		Ca_2 (4c)	0.978	1/4	0.676			
		Ge (4c)	0.245	1/4	0.107			
Ca_5Ge_3								
		LDA						
prototype	B_3Cr_5	Ca_1 (4c)	0	0	0	7.519		14.352
sym. Pearson	$tI32$	Ca_2 (16l)	0.181	$x + 1/2$	0.144	<i>err.</i> -2.5%		-3.7%
groupe d'espace	$I4/mcm$	Ge_1 (4a)	0	0	1/4			

suite en page suivante ...

¹⁰Référence (Pearson 1958).

... suite du tableau (4.2)

composé		positions atomiques				paramètres de maille (Å)		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
N°	140	<i>Ge</i> ₁ (8 <i>h</i>)	0.382	<i>x</i> + 1/2	0			
		GGA						
		<i>Ca</i> ₁ (4 <i>c</i>)	0	0	0	7.727		14.828
		<i>Ca</i> ₂ (16 <i>l</i>)	0.178	<i>x</i> + 1/2	0.140	err. 0.2%		-0.5%
		<i>Ge</i> ₁ (4 <i>a</i>)	0	0	1/4			
		<i>Ge</i> ₂ (8 <i>h</i>)	0.382	<i>x</i> + 1/2	0			
		exp. ¹¹						
		<i>Ca</i> ₁ (4 <i>c</i>)	0	0	0	7.708		14.907
		<i>Ca</i> ₂ (16 <i>l</i>)	0.178	<i>x</i> + 1/2	0.140			
		<i>Ge</i> ₁ (4 <i>a</i>)	0	0	1/4			
		<i>Ge</i> ₂ (8 <i>h</i>)	0.382	<i>x</i> + 1/2	0			
<i>Ca</i>₇<i>Ge</i>₆								
		LDA						
prototype	<i>Ca</i> ₇ <i>Sn</i> ₆	<i>Ca</i> ₁ (8 <i>d</i>)	0.9844	0.16259	0.8209	7.218	21.792	7.869
sym. Pearson	<i>oP</i> 52	<i>Ca</i> ₂ (8 <i>d</i>)	0.1479	0.14350	0.3185	err. -2.6%	-2.7%	-3.2%
groupe d'espace	<i>Pnma</i>	<i>Ca</i> ₃ (8 <i>d</i>)	0.3350	0.51920	0.1770			
N°	62	<i>Ca</i> ₄ (4 <i>c</i>)	0.3148	1/4	0.0159			
		<i>Ge</i> ₁ (8 <i>d</i>)	0.0024	0.05497	0.0434			
		<i>Ge</i> ₂ (8 <i>d</i>)	0.1825	0.59800	0.4732			
		<i>Ge</i> ₃ (4 <i>c</i>)	0.1911	1/4	0.6053			
		<i>Ge</i> ₄ (4 <i>c</i>)	0.4246	1/4	0.3750			
		GGA						
		<i>Ca</i> ₁ (8 <i>d</i>)	0.9844	0.16281	0.8215	7.431	22.449	8.093
		<i>Ca</i> ₂ (8 <i>d</i>)	0.1479	0.14387	0.3180	err. 0.3%	0.3%	-0.4%
		<i>Ca</i> ₃ (8 <i>d</i>)	0.3343	0.51876	0.1780			
		<i>Ca</i> ₄ (4 <i>c</i>)	0.3156	1/4	0.0169			
		<i>Ge</i> ₁ (8 <i>d</i>)	0.0031	0.05478	0.0420			
		<i>Ge</i> ₂ (8 <i>d</i>)	0.1827	0.59780	0.4730			
		<i>Ge</i> ₃ (4 <i>c</i>)	0.1910	1/4	0.6055			
		<i>Ge</i> ₄ (4 <i>c</i>)	0.4248	1/4	0.3757			
		exp. ¹²						
		<i>Ca</i> ₁ (8 <i>d</i>)	0.9835	0.16317	0.8213	7.409	22.391	8.129
		<i>Ca</i> ₂ (8 <i>d</i>)	0.1490	0.14271	0.3176			
		<i>Ca</i> ₃ (8 <i>d</i>)	0.3366	0.51890	0.1772			

suite en page suivante ...

¹¹référence (*Leon-escamilla 2001*)¹²référence (*Palenzona 2002*)

... suite du tableau (4.2)

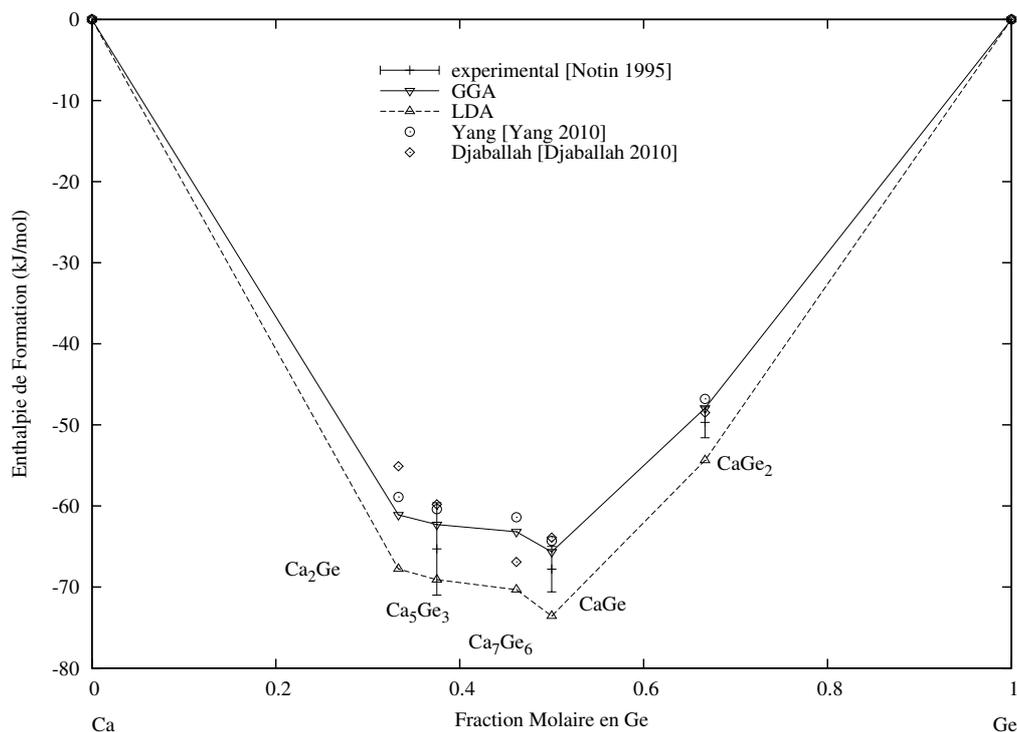
composé	positions atomiques			paramètres de maille (Å)				
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
	<i>Ca</i> ₄ (4 <i>c</i>)	0.3162	1/4	0.0181				
	<i>Ge</i> ₁ (8 <i>d</i>)	0.0026	0.05448	0.0409				
	<i>Ge</i> ₂ (8 <i>d</i>)	0.1835	0.59760	0.4714				
	<i>Ge</i> ₃ (4 <i>c</i>)	0.1907	1/4	0.6033				
	<i>Ge</i> ₄ (4 <i>c</i>)	0.4255	1/4	0.3764				
<i>CaGe</i>								
		LDA						
prototype	<i>CrB</i>	<i>Ca</i> (4 <i>c</i>)	0	0.363	1/4	4.430	10.587	3.919
sym. Pearson	<i>oC8</i> ¹³	<i>Ge</i> (4 <i>c</i>)	0	0.077	1/4	err. -3.2%	-2.4%	-2.1%
groupe d'espace	<i>Cmcm</i>							
N°	63	GGA						
		<i>Ca</i> (4 <i>c</i>)	0	0.363	1/4	4.565	10.890	4.027
		<i>Ge</i> (4 <i>c</i>)	0	0.076	1/4	err. -0.2%	0.4%	0.6%
		exp. ¹⁴						
		<i>Ca</i> (4 <i>c</i>)	0	0.362	1/4	4.576	10.847	4.004
		<i>Ge</i> (4 <i>c</i>)	0	0.076	1/4			
<i>CaGe₂</i>								
		LDA						
prototype	<i>CaSi₂</i>	<i>Ca</i> ₁ (6 <i>c</i>)	0	0	0.080	3.945		29.376
sym. Pearson	<i>hR18</i>	<i>Ge</i> ₁ (6 <i>c</i>)	0	0	0.185	err. -1.0%		-3.9%
groupe d'espace	<i>R$\bar{3}m$</i>	<i>Ge</i> ₂ (6 <i>c</i>)	0	0	0.351			
N°	166							
		GGA						
		<i>Ca</i> ₁ (6 <i>c</i>)	0	0	0.081	4.043		30.475
		<i>Ge</i> ₁ (6 <i>c</i>)	0	0	0.185	err. 1.4%		-0.5%
		<i>Ge</i> ₂ (6 <i>c</i>)	0	0	0.350			
		exp. ¹⁵						
		<i>Ca</i> ₁ (6 <i>c</i>)	0	0	0.081	3.988		30.638
		<i>Ge</i> ₁ (6 <i>c</i>)	0	0	0.185			
		<i>Ge</i> ₂ (6 <i>c</i>)	0	0	0.350			

¹³Notons que *oC8* signifie qu'on a un réseau orthorhombique à une face centrée. Cette notation est une ancienne notation qui est remplacée à présent par *oS8* pour "side centered faces" (*Ferro 2008*).

¹⁴référence (*Villars 1996*)

¹⁵référence (*Tobash 2007*)

FIG. 4.1 – Enthalpies de formation des composés du système Ca-Ge.



TAB. 4.3 – Enthalpies de formation des composés du système Ca-Ge.

Composé	Enthalpies de formation (kJ/mol)				exp. ^c
	LDA	GGA		optimisés ^b	
		abinit (PAW)	USPP ^a		
Ca ₂ Ge	-67.8	-61.1	-58.9	-55.1	
Ca ₅ Ge ₃	-69.1	-62.3	-60.4	-59.8	-65.3±5.7
Ca ₇ Ge ₆	-70.3	-63.2	-61.4	-66.9	
CaGe	-73.6	-65.7	-64.3	-63.9	-67.8±2.8
CaGe ₂	-54.4	-47.9	-46.8	-48.5	-49.7±1.9

^a Calculés par la méthode des pseudopotentiels ultrasoft. référence (Yang 2010).

^b Optimisation CALPHAD. référence (Djaballah 2010).

^c Méthode potentiométrique (emf) à 1000 K. ref (Notin 1995).

Les enthalpies de formation sont présentés dans le tableau (4.3) et la figure (4.1). Les résultats de la LDA et de la GGA sont comparés avec les résultats expérimentaux et les résultats calculés avec la méthode des pseudopotentiels ultrasoft (USPP). Nos résultats présentent un bon accord avec les mesures expérimentales avec des différences de seulement quelques kJ/mol. Comme pour les paramètres de maille, les valeurs de la GGA

sont en meilleur accord avec l'expérience comparés à la LDA et sont dans les limites des erreurs expérimentales. La LDA surestime les enthalpies de formation ce qui est consistant avec la sous-estimation des paramètres de mailles et confirme la tendance de cette approximation dans le système Ca-Ge. La GGA sous estime légèrement les enthalpies de formation tout en étant meilleur que les résultats de Yang et al. (Yang 2010) qui ont utilisés les pseudopotentiels ultrasoft.

Comparés aux éléments purs, les composés présentent une stabilité appréciable. Cependant, il est clairement visible que la ligne reliant les composés n'est pas convexe en incluant le nouveau composé Ca_7Ge_6 . Son enthalpie de formation est à 1.9 kJ/mol au dessus de la ligne reliant le $CaGe$ au Ca_5Ge_3 avec la LDA et à 1.4 kJ/mol avec la GGA. Cet écart significatif, signifie que, du point de vue énergétique à 0 K, le Ca_7Ge_6 doit se décomposer en $CaGe$ et Ca_5Ge_3 . Cependant, il est possible d'expliquer la présence du Ca_7Ge_6 dans le diagramme expérimental en évoquant la possibilité de la stabilisation d'origine entropique¹⁶ qui peut survenir au delà d'une certaine température. D'un autre coté, il faut noter que la détermination de cette température de transition peut être problématique. En effet, Palenzona et al. (Palenzona 2002) ont proposé un diagramme de phases dans lequel le Ca_7Ge_6 est présent jusqu'à 200 °C. Mais ceci n'est pas complètement justifié expérimentalement, car l'échantillon examiné par Palenzona et al. (Palenzona 2002) par rayon X à été recuit à la température de 1150 °C pour obtenir le Ca_7Ge_6 . En abaissant la température, si le composé devient instable en faveur des autres composés, il est possible que la température ne soit plus suffisante pour assurer une transformation qui nécessite une diffusion thermiquement activée. On peut ajouter à cela le fait que, même à haute température, ils ont reportés des difficultés à reproduire l'effet thermique dénotant la formation du Ca_7Ge_6 .

Notons que, jusqu'ici, les résultats, aussi bien pour les éléments purs que pour les composés, favorisent clairement la GGA au dépend de la LDA. La GGA se montrant très proche de l'expérience que ce soit pour les énergies ou pour les paramètres de structures. On considère donc que la GGA est plus appropriée pour la description de ce système. En conséquence, dans la suite, on utilisera principalement la GGA. La LDA sera seulement utilisée pour vérifier son accord qualitatif avec la GGA dans certaines situations.

¹⁶Qui peut être vibrationnelle à laquelle peut même s'ajouter l'entropie électronique si le Ca_7Ge_6 est un métal.

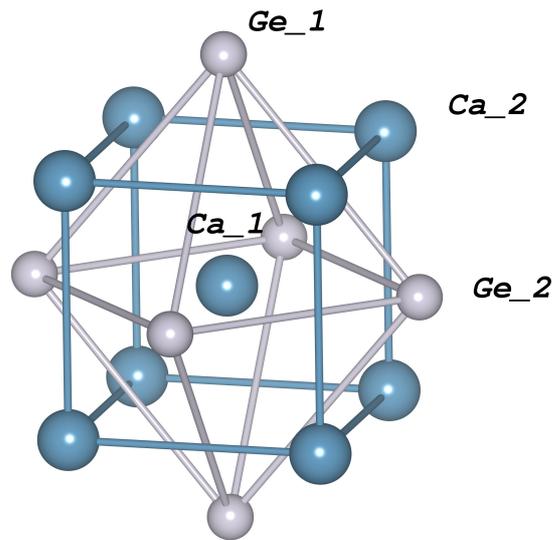


FIG. 4.2 – une partie de la maille du composé Ca_5Ge_3 avec le groupe d'espace $I4/mcm$ (la structure α dans le texte)

4.4 Composés suspectés

En plus des structures présentes dans le diagramme Ca-Ge, on a on considéré plusieurs structure et plusieurs compositions observées dans d'autres systèmes isoélectrique au système Ca-Ge. les systèmes choisis sont A-B (A = Ca, Sr, Ba ; B = Si, Sn, Pb, Ge).

Les enthalpies de formation des structures étudiés sont rassemblés dans le tableau (4.4) et les figures (4.3) et (4.4) présentent le graphique des ces données correspondant à la GGA et la LDA respectivement. Remarquons sur les deux figures que le composé Ca_7Ge_6 ne fait plus partie de la ligne de l'état fondamental. Plusieurs points intéressants son notables dans ces résultats énergétiques en terme de stabilité thermodynamique.

4.4.1 Composition Ca_5Ge_3

Dans la littérature, une seule structure est reportée avec la composition Ca_5Ge_3 dans le système Ca-Ge. Elle cristallise avec un réseau de Bravais tétragonal centré et présente les symétries du groupe d'espace $I4/mcm$ (N° . 140) (structure α). Elle a l'enthalpie de formation la plus négative dans cette composition parmi toutes les autres structures observées dans les autres systèmes (voir tableau (4.4)). Cependant, deux autres structures donnent la même enthalpie de formation avec la GGA et la LDA. La première (structure β), est une structure observée dans le système Ba-Si. Elle a un réseau de Bravais tétragonal pri-

mitif avec les symétries du groupe d'espace $P4/ncc$. La seconde (structure γ), est observée dans le système Sr-Si avec un réseau de Bravais tétragonal centré et les symétries du groupe d'espace $I4cm$. Les paramètres calculés de ces trois structures sont présentés dans le tableau (4.5). Les paramètres de la maille tétragonale des trois structures sont pratiquement les mêmes. Les différences sont dans la disposition des atomes dans les mailles. Cependant, un examen attentif révèle que même les positions atomiques et les distances interatomiques sont très proche dans les trois structures. En effet, les structure β et γ sont en réalité des variantes légèrement distordues de la structure α (Leon-escamilla 2001). Pour illustrer cette similarité, on a représenté une partie de la maille de la structure α dans la figure (4.2)¹⁷. Dans cette structure, les atomes $Ca1$ dans la position de Wyckoff (4a) sont exactement dans le plan horizontal défini par les atomes $Ge2$ occupant les positions (8h). Ces mêmes atomes sont à 0.0015 Å en dessous du plan dans la structure β alors que cette distance dans la structure distordue Ba_5Si_3 est de 0.248 Å (Villars 1996). Dans la structure γ , les atomes $Ca1$ sont à 0.0042 Å au-dessus du plan comparé 0.110 Å dans la structure Sr_5Si_3 (Villars 1996). Aussi, dans la structure α , les atomes $Ca1$ sont équidistant du haut et du bas de l'octaèdre défini par les atomes $Ge1$ et $Ge2$ alors que, dans la structure β , il sont plus proche du sommet de 0.0034 Å comparé à 0.496 Å dans Ba_5Si_3 (Villars 1996). Cette distorsion est plus prononcée dans la structure γ mais est encore très modérée par rapport à 0.220 Å dans la structure du composé Sr_5Si_3 (Villars 1996).

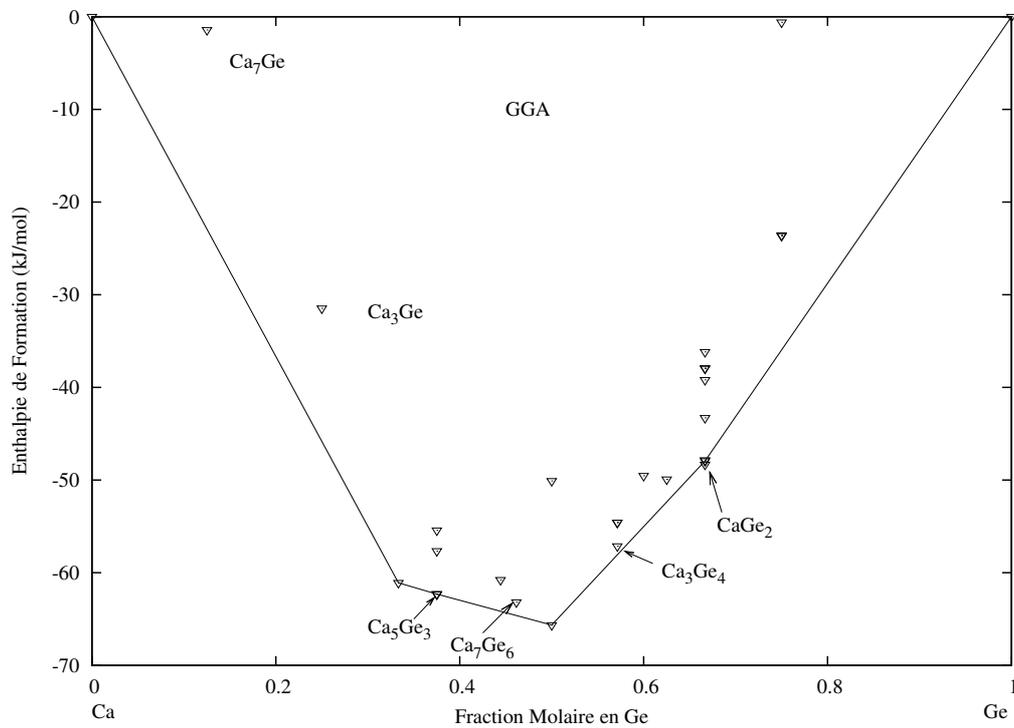
Par ailleurs, le détermination des symétries par Abinit, qui déclare un ensemble d'atomes reliés par un élément de symétrie lorsque leurs coordonnées réduites sont en accord avec les positions idéales dans la limite d'une tolérance choisie, donne les trois structures avec le même groupe d'espace $I4/mcm$ si on augmente la tolérance jusqu'à 0.0003 avec β et 0.002 avec γ . Cela signifie que les atomes, dans les structures distordues, bougent en allant vers la structure α , qui est de plus grande symétrie, sans pour autant atteindre exactement cette structure. Cependant, ces écarts des positions atomiques dans les deux structures β et γ par rapport à la structure α , ne sont pas suffisant pour provoquer un écart des enthalpies de formations des deux structures distordues par rapport à la structure α . Cela signifie que, du point de vu cristallographique, ont a une seule et même structure et les écarts de positions sont négligeables dans les limites de la précision avec laquelle on évalue les enthalpies de formation.

¹⁷L'image est produite par le logiciel VESTA (Momma 2008).

TAB. 4.4 – Enthalpies de formation est structures des différents composés suspectés. Les structures reportés dans le diagramme de phases expérimental sont en caractère gras.

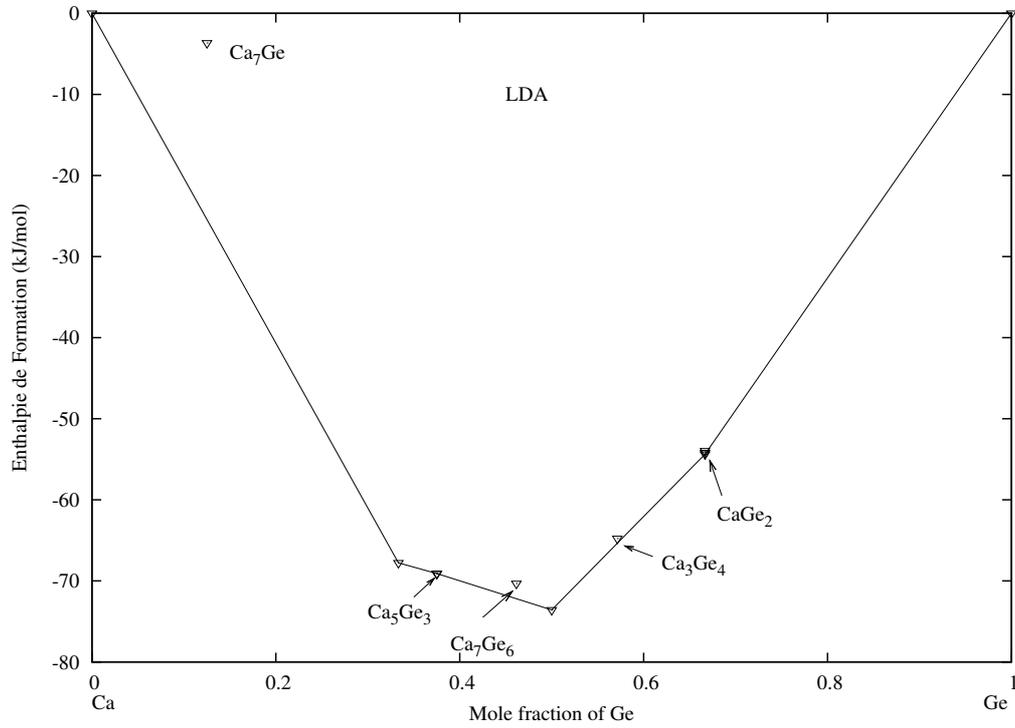
Composition	Système	Prototype	Sym. Pearson	Groupe d'espace	N°.	$\Delta H_{A_p B_q}$ (kJ/mol)	
						GGA	LDA
<i>Ca₇Ge</i>	Ca-Ge	<i>Ca₇Ge</i>	<i>cF32</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	225	-1.4	-3.6
<i>Ca₃Ge</i>	Ca-Pb	<i>AuCu₃</i>	<i>cP4</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	221	-31.5	-
Ca₂Ge	Ca-Ge	Co₂Si	oP12	Pnma	62	-61.1	-67.8
Ca₅Ge₃	Ca-Ge	B₃Cr₅	tI32	I4/mcm	140	-62.3	-69.1
	Ba-Si	<i>Ba₅Si₃</i>	<i>tP32</i>	<i>P4/ncc</i>	130	-62.3	-69.1
	Sr-Si	<i>Sr₅Si₃</i>	<i>tI32</i>	<i>I4cm</i>	108	-62.3	-69.1
	Ca-Pb	<i>Ca₅Pb₃</i>	<i>hP48</i>	<i>P6₃/mc</i>	186	-57.7	-
	Ca-Pb	<i>Mn₅Si₃</i>	<i>hP16</i>	<i>P6₃/mcm</i>	193	-55.4	-
<i>Ca₅Ge₄</i>	Sr-Pb	<i>Sm₅Ge₄</i>	<i>oP36</i>	<i>Pnma</i>	62	-60.8	-
Ca₇Ge₆	Ca-Ge	Ca₇Sn₆	oP52	Pnma	62	-63.2	-70.3
CaGe	Ca-Ge	CrB	oC8	Cmcm	63	-65.7	-73.6
	Ca-Pb	<i>AuCu</i>	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	123	-50.1	-
<i>Ca₃Ge₄</i>	Ca-Si	<i>Ca₃Si₄</i>	<i>hP42</i>	<i>P6₃/m</i>	176	-57.1	-64.8
	Ba-Si	<i>Ba₃Si₄</i>	<i>tP28</i>	<i>P4₂/mnm</i>	136	-54.6	-
	Ba-Ge	<i>Ba₃Ge₄</i>	<i>oC56</i>	<i>Cmmm</i>	65	-54.6	-
<i>Ca₂Ge₃</i>	Sr-Pb	<i>Sr₂Pb₃</i>	<i>tP10</i>	<i>P4/mbm</i>	127	-49.5	-
<i>Ca₃Ge₅</i>	Ba-Pb	<i>Pu₃Pd₅</i>	<i>oC32</i>	<i>Cmcm</i>	63	-49.9	-
CaGe₂	Ca-Ge	CaSi₂	hR18	R$\bar{3}m$	166	-47.95	-54.39
	Ca-Ge	–	<i>hP6</i>	<i>P6₃mc</i>	186	-47.85	-54.19
	Ca-Si	<i>N₂W</i>	<i>hR9</i>	<i>R$\bar{3}m$</i>	166	-48.32	-53.97
	Ca-Si	<i>Si₂Th</i>	<i>tI12</i>	<i>I4₂/amd</i>	141	-39.2	-
	Ba-Si	<i>AlB₂</i>	<i>hP3</i>	<i>P6/mmm</i>	191	-37.9	-
	Ba-Si	<i>BaSi₂</i>	<i>oP24</i>	<i>Pnma</i>	62	-43.3	-
	Ba-Si	<i>CdI₂</i>	<i>hP3</i>	<i>P$\bar{3}m1$</i>	164	-38.0	-
	Sr-Si	<i>Si₂Sr</i>	<i>cP12</i>	<i>P4₃32</i>	212	-36.2	-
<i>CaGe₃</i>	Ca-Sn	<i>AuCu₃</i>	<i>cP4</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	221	-23.6	-
	Sr-Pb	<i>AuCu</i>	<i>tP4</i>	<i>P4/mmm</i>	123	-23.7	-
	Sr-Pb	<i>BaPb₃</i>	<i>hR36</i>	<i>R$\bar{3}m$</i>	166	-0.6	-

FIG. 4.3 – Enthalpies de formation des composés du système Ca-Ge et des composés isoélectronique calculés avec la GGA.

TAB. 4.5 – Paramètres de la structure du composé Ca_5Ge_3 dans trois structures différentes.

atoms	positions			cell parameters (Å)	
	x	y	z	a	c
<i>I4/mcm</i>					
Ge1 (4a)	0	0	1/4	7.727	14.828
Ca1 (4c)	0	0	0		
Ge2 (8h)	0.3817	$x + 1/2$	0		
Ca2 (16l)	0.1782	$x + 1/2$	0.1399		
<i>P4/ncc</i>					
Ca1 (4c)	0	1/2	0.2501	7.728	14.826
Ge1 (4c)	0	1/2	0.0000		
Ge2 (8f)	0.3818	x	1/4		
Ca2 (16g)	0.1780	0.1781	0.1099		
<i>I4cm</i>					
Ca1 (4a)	0	0	0.0011	7.727	14.826
Ge1 (4a)	0	0	0.2507		
Ca2 (8c)	0.1782	$x + 1/2$	0.8609		
Ca3 (8c)	0.1781	$x + 1/2$	0.1409		
Ge2 (8c)	0.3817	$x + 1/2$	0.0008		

FIG. 4.4 – Enthalpies de formation des composés du système Ca-Ge et des composés isoélectronique calculés avec la LDA.

TAB. 4.6 – Paramètres calculés de la structure du composé Ca_3Ge_4 .

composé	positions atomiques			paramètres de maille (Å)			
	x	y	z	a	b	c	
Ca_3Ge_4							
		LDA					
prototype	Ca_3Si_4	Ca_1 (12i)	0.425	0.334	0.101	8.530	14.809
sym. Pearson	$hP42$	Ca_2 (2c)	1/3	2/3	1/4		
groupe d'espace	$P6_3/m$	Ca_3 (2b)	0	0	0		
N°	176	Ca_4 (2a)	0	0	1/4		
		Ge_1 (12i)	0.089	0.344	0.103		
		Ge_2 (6h)	0.370	0.055	1/4		
		Ge_3 (4f)	1/3	2/3	0.051		
		Ge_4 (2d)	2/3	1/3	1/4		
		GGA					
		Ca_1 (12i)	0.426	0.335	0.100	8.777	15.250
		Ca_2 (2c)	1/3	2/3	1/4		
		Ca_3 (2b)	0	0	0		
		Ca_4 (2a)	0	0	1/4		
		Ge_1 (12i)	0.089	0.345	0.104		
		Ge_2 (6h)	0.368	0.056	1/4		
		Ge_3 (4f)	1/3	2/3	0.051		
		Ge_4 (2d)	2/3	1/3	1/4		

4.4.2 Composition Ca_3Ge_4

Parmi tout les systèmes binaire considérés, le système Ca-Si est celui qui présente le plus de similarités avec le Ca-Ge. Cela est probablement le résultat de la forte ressemblance du Germanium avec le Silicium du point de vu chimique. Toutes les compositions présentes dans le Ca-Ge sont présentes dans le Ca-Si à l'exception de la nouvelle composition Ca_7Ge_6 . Aussi, Toutes ces compositions stabilisent les mêmes structures dans les deux systèmes. Cela nous amène à considérer que toute structure présente dans un système devient un candidat potentiel dans l'autre. Ceci est le cas de la structure du composé Ca_3Si_4 récemment identifiée dans le système Ca-Si par Manfrinetti et al. (Manfrinetti 2000). Les paramètres calculés de cette structure $hP42$ sont présentés dans le tableau (4.6). Son enthalpie de formation est très proche de la ligne de l'état fondamental dans les deux approximations GGA et LDA (voir le tableau (4.4) et les figures (4.3) et (4.3)). Cette enthalpie n'est qu'à 0.9 kJ/mol au dessus de la ligne reliant le $CaGe_2$ et le $CaGe$ avec la GGA, et est encore plus proche avec la LDA en étant à seulement 0.6 kJ/mol au dessus de cette même ligne. Ces écarts énergétiques sont mêmes plus compétitifs que l'écart du Ca_7Ge_6 qui est pourtant observé expérimentalement. En effet, comme notés précédemment, le Ca_7Ge_6 est à 1.4 kJ/mol et 1.9 kJ/mol au dessus de la ligne de l'état fondamental avec la GGA et la LDA respectivement. Si on peut évoquer la possibilité d'une stabilisation entropique du Ca_7Ge_6 cette possibilité peut être encore plus pertinente dans le cas du Ca_3Ge_4 . On peut alors fortement suspecter que le Ca_3Ge_4 soit un nouveau composé dans le système Ca-Ge, d'autant plus que ce nouveau composé peut parfaitement expliquer l'effet thermique à 775 °C (voir le diagramme de la figure (1.2)) reporté par (Palenzona 2002) et qui reste sans explication.

Pour tester la stabilité mécanique de ce composé hypothétique nous avons calculés ses coefficients de rigidité C_{ij} . Ces coefficients sont présentés dans le tableau (4.7) et on peut constater que les conditions de stabilité données par les inégalités (4.5-4.8) sont satisfaites.

TAB. 4.7 – Coefficients de rigidité du composé Ca_3Ge_4 (GPa).

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
93.9	27.2	23.2	95.4	28.8

4.4.3 Composition $CaGe_2$

Dans le diagramme de phases du système Ca-Ge, le composé $CaGe_2$ reporté cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec une maille rhomboédrique contenant six atomes ce

qui correspond au symbole de Pearson $hR18$. Récemment, Tobash et al. (Tobash 2007) ont identifié un nouveau polymorphe, qu'il ont considéré comme métastable, avec une maille hexagonale correspondant au groupe d'espace $P6_3mc$ (No. 186) et le symbole de Pearson $hP6$. Les paramètres calculés de cette structure sont regroupés dans le tableau (4.8). La métastabilité de ce composé est confirmée avec la GGA et la LDA en donnant une enthalpie de formation très légèrement inférieure en valeur absolue à celle du composé $hR18$. Quantitativement, $hR18$ est plus stable que $hP6$ avec une différence de 0.1 kJ/mol avec la GGA et 0.2 kJ/mol avec la LDA. L'augmentation de la taille de la base d'ondes planes en augmentant E_{cut} jusqu'à la valeur de 680 eV qui permet d'obtenir des énergies absolues convergées à 1 meV et des différences convergées à bien mieux que 1 meV, n'amène aucun changement dans les valeurs des enthalpies de ces deux structures. Cela confirme la métastabilité de la phase $hP6$ et la bonne convergence des résultats obtenus avec le E_{cut} de 520 eV.

Un résultat intéressant concerne la structure du prototype N_2W observée, encore une fois, dans le système Ca-Si (Villars 1996). Cette structure est dénotée par le symbole de Pearson $hR9$ ¹⁸. Les paramètres de cette structure sont présentés dans le tableau (4.8). Son enthalpie de formation dénote une plus grande stabilité avec la GGA en comparaison avec la structure $hR18$ présente dans le diagramme de phases (voir le tableau (4.4)). La différence entre les deux enthalpies est de 0.37 kJ/mol en faveur de la structure $hR9$. Ce résultat est inversé par la LDA qui donne la structure $hR18$ plus stable que $hR9$ avec une différence de 0.42 kJ/mol. Comme précédemment, l'augmentation de la taille de la base d'ondes planes avec un E_{cut} de 680 eV confirme le résultat numérique et le désaccord qualitatif entre la LDA et la GGA. Ce résultat constitue un nouveau cas de figure du désaccord qualitatif dans la stabilité relative entre la LDA et la GGA qui est plutôt rare dans les éléments non-magnétiques. Cependant, si on considère que les résultats précédents démontrent que c'est la GGA qui est en meilleur accord avec les résultats expérimentaux, on peut alors évoquer la possibilité que le composé $hR9$ soit un nouveau composé dans le système Ca-Ge tout en étant le plus stable à 0 K dans cette composition. D'un autre côté, les faibles différences énergétiques laissent prévoir que l'entropie de ces

¹⁸Notons, que pour les structures rhomboédriques notées par hR il est possible de reporter le nombre d'atomes dans la maille primitive rhomboédrique ou bien le nombre d'atomes dans la maille triple-primitive correspondant aux axes hexagonaux (Ferro 2008). Ainsi, notre structure qui contient neuf atomes dans la maille triple-primitive et trois atomes dans la maille rhomboédrique primitive peut être noté alternativement $hR9$ ou $hR3$. Dans notre travail on adopte la notation $hR9$ correspondant à une maille triple-primitive.

composés doit jouer le rôle déterminant dans leurs stabilités relatives en introduisant l'effet de la température.

TAB. 4.8 – Paramètres calculés des structures des polymorphes *hR9* et *hP6* avec la composition $CaGe_2$.

composé		positions atomiques				paramètres de maille (Å)		
		x	y	z	a	b	c	
<i>CaGe₂</i>								
prototype	N_2W	LDA						
sym. Pearson	<i>hR9</i>	<i>Ca</i> (3a)	0	0	0	3.904	15.353	
groupe d'espace	$R\bar{3}m$	<i>Ge</i> (6c)	0	0	0.203			
N°	166	GGA						
		<i>Ca</i> (3a)	0	0	0	4.010	15.778	
		<i>Ge</i> (6c)	0	0	0.202			
<i>CaGe₂</i>								
prototype	–	LDA						
sym. Pearson	<i>hP6</i>	<i>Ca</i> (2b)	1/3	2/3	0.2917	3.941	9.837	
groupe d'espace	$P6_3mc$	<i>Ge₁</i> (2b)	1/3	2/3	0.6066	err. –1.4%	–3.7%	
N°	186	<i>Ge₂</i> (2a)	0	0	0.9987			
		GGA						
		<i>Ca</i> (2b)	1/3	2/3	0.2922	4.043	10.177	
		<i>Ge₁</i> (2b)	1/3	2/3	0.6057	err. 1.1%	–0.3%	
		<i>Ge₂</i> (2a)	0	0	0.9990			
		exp ^a						
		<i>Ca</i> (2b)	1/3	2/3	0.2927	3.9966	10.211	
		<i>Ge₁</i> (2b)	1/3	2/3	0.60431			
		<i>Ge₂</i> (2a)	0	0	0.0000			

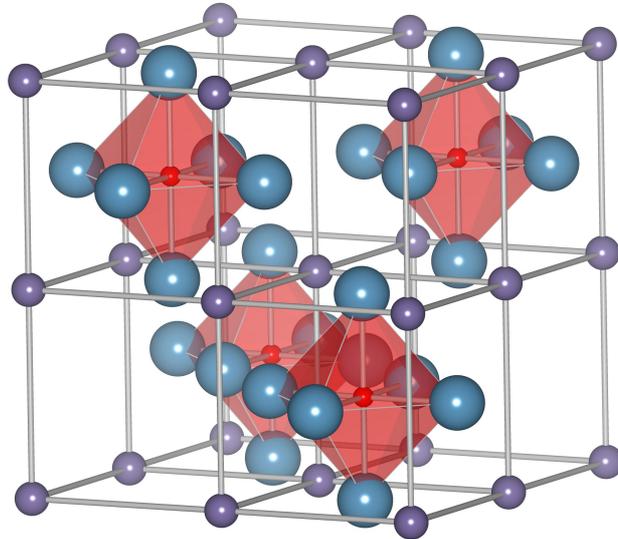
^a référence (*Tobash 2007*).

Les constantes de rigidités de ces trois polymorphes sont présentées dans le tableau (4.9). Ils démontrent qu'ils sont mécaniquement stable car ces constantes vérifient les conditions (4.5-4.8) des structures hexagonales.

TAB. 4.9 – Constantes de rigidité calculés des polymorphes *hR18*, *hP6* et *hR9* dans la composition $CaGe_2$ (GPa).

structure	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
<i>hR18</i>	98.0	32.0	27.8	77.8	36.9
<i>hP6</i>	93.8	37.7	27.8	79.4	37.2
<i>hR9</i>	103.4	24.0	22.7	108.5	37.4

FIG. 4.5 – Super-maille ordonnée contenant $2 \times 2 \times 2$ mailles perovskites Ca_3GeO qui représente une des configuration possibles d'une phase perovskite dont l'occupation du site de l'atome d'oxygène est égale à $1/2$.



4.4.4 Composition Ca_3Ge

Aucun composé n'est reporté avec cette composition dans notre système. Cependant, Palenzona et al. (Palenzona 2002) ont mentionné la présence d'un composé cubique avec un paramètre de maille $a = 4.812 \text{ \AA}$ contenant de l'oxygène et présentant une proportion Ca/Ge proche de trois. Ils ont évoqué la possibilité d'une nouvelle phase perovskite Ca_3GeO . En réalité, cette phase perovskite a déjà été identifiée par Röhr et al. (Röhr 1995) mais avec un paramètre de maille $a = 4.728 \text{ \AA}$. Notre calcul est en bon accord avec cette valeur en donnant un paramètre $a = 4.735 \text{ \AA}$ avec la GGA. Ce résultat défavorise la possibilité que le composé identifié par Palenzona et al. (Palenzona 2002) puisse correspondre à cette phase perovskite car son paramètre de maille est significativement plus grand. Pour éclaircir ce point, nous avons examiné l'effet de l'oxygène dans cette structure sur le paramètre de maille. La structure perovskite présente les symétries du groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (No. 221). Ainsi, le composé Ca_3GeO se forme avec un atome de Germanium dans chaque coin du cube et occupe donc la position $(1a) : 0, 0, 0$. L'atome de Calcium se positionne au milieu de chaque face du cube ce qui correspond à la position $(3c) : 0, 1/2, 1/2$. L'oxygène occupe alors le centre du cube qui est la position $(1b) : 1/2, 1/2, 1/2$. Dans cette structure, si on enlève l'atome d'oxygène on obtient la structure $AuCu_3$ qui est observée dans le système Ca-Pb. Son enthalpie de formation, cependant, est bien au dessus de la ligne de l'état fondamental (voir figure (4.3)) et donne un paramètre de maille $a = 4.869 \text{ \AA}$

avec la GGA toujours. On peut voir clairement que l'introduction de l'oxygène dans cette structure provoque une contraction du paramètre de maille qui passe de $a = 4.869 \text{ \AA}$ à $a = 4.728 \text{ \AA}$. On peut alors tout à fait concevoir que si le site (1b) n'est pas complètement occupé par les atomes d'oxygène, ce qui correspond à une occupation inférieure à un, on peut s'attendre à un paramètre de maille entre le paramètre de la structure perovskite et la structure $AuCu_3$. Pour illustrer ce raisonnement, on a généré une super-maille cubique ordonnée constituée de $2 \times 2 \times 2$ mailles perovskites. Ces huit mailles perovskites contiennent huit atomes d'oxygène. Si on enlève deux atomes d'oxygène de la diagonale des quatre cubes supérieurs et deux autres de la diagonale opposée des quatre cubes inférieurs, on obtient une maille avec une fraction d'occupation des atomes d'oxygène égale à $1/2$. Cette maille peut en réalité être décrite par un réseau de bravais cubique à face centré et les symétries du groupe d'espace $F23$ (No. 196) avec les positions atomiques résumées dans le tableau (4.10). Une vue schématique de cette maille est représentée sur la figure (4.5). Dans cette structure, les atomes de calcium forment des octaèdres et entourent les atomes d'oxygène. Avant la relaxation, les atomes de calcium sont situés exactement dans les faces des huit cubes formant la super-maille ce qui se traduit par un degré de liberté x égal à zéro dans leur position. En relaxant le cristal, les atomes de calcium commencent à bouger et se rapprochent vers l'atome d'oxygène. En même temps, le paramètre de maille diminue. Une fois le cristal relaxé, le paramètre x se stabilise à une valeur de 0.003 et le paramètre de maille à une valeur de $a = 4.813 \text{ \AA}$ qui est, comme attendu, intermédiaire entre la structure perovskite et la structure $AuCu_3$. On peut même constater que cette valeur est très proche de la moyenne des deux paramètres des deux structures parfaite égale à 4.802 \AA ce qui laisse penser que la diminution du paramètre de maille en fonction de la teneur en oxygène ne doit pas être loin de l'évolution linéaire communément décrite par la loi de Vegard. Enfin, ce résultat permet de voir que le composé identifié par Palenzona et al. (*Palenzona 2002*) avec un paramètre $a = 4.812 \text{ \AA}$ peut très bien être une phase perovskite avec une occupation des sites de l'oxygène inférieure à un et très proche de un demi.

TAB. 4.10 – Positions atomiques dans la super-maille ordonnée constituée de $2 \times 2 \times 2$ mailles perovskites Ca_3GeO qui donne une occupation de $1/2$ des sites des atomes d'oxygène. Le groupe d'espace est $F23$ (No.196). Notons le degré de liberté x des atomes de Calcium.

atome	Position de Wyckoff	coordonnées		
		x	y	z
O	(4c)	1/4	1/4	1/4
Ge1	(4a)	0	0	0
Ge2	(4b)	1/2	1/2	1/2
Ca	(24g)	x	1/4	1/4

4.4.5 Compositions riches en Calcium

Dans le coté riche en Calcium deux composés ont été reportés anciennement, le Ca_7Ge et le $Ca_{33}Ge$, et n'ont cependant jamais été confirmés dans les travaux récents. Le Ca_7Ge a été reporté par Helleis et al. (Helleis 1963) avec une structure cubique à faces centrées $cF32$ et un paramètre de maille $a = 9.45 \text{ \AA}$. Les résultats du calcul montrent que son enthalpie de formation est clairement au dessus de la ligne de l'état fondamental aussi bien avec LDA qu'avec la GGA (Figures (4.3) et (4.4)). Le paramètre de maille calculé est lui aussi significativement loin de la valeur expérimental. La GGA donne un paramètre $a = 10.51 \text{ \AA}$ et la LDA donne une valeur $a = 10.13 \text{ \AA}$. Comparées à l'expérimental, même la LDA, qui sous-estime les longueurs, sur-estime ce paramètre par plus de 6 %. On peut donc conclure que, structuralement et énergétiquement, le composé reporté par Helleis et al. (Helleis 1963) ne peut correspondre au supposé Ca_7Ge .

Le $Ca_{33}Ge$ est un autre composé hypothétique reporté aussi par Helleis et al. (Helleis 1963). On lui attribue une structure cubique $cF48$ avec un paramètre de maille $a = 10.19 \text{ \AA}$. Expérimentalement, Aucune confirmation de ce composé n'est reportée. Sa structure présente une occupation aléatoire d'un de ses sites ce qui peut nécessiter le recours à une super-maille pour un calcul énergétique qui devient hors de portée avec nos moyens de calcul. Cependant, on peut avoir une idée de son paramètre de maille de la manière suivante. La structure a les symétries du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (No. 227) dont laquelle la position (32e) : x, x, x est complètement occupée par des atomes de Calcium et la position (16c) : $1/8, 1/8, 1/8$ occupée aléatoirement par des atomes de Calcium et de Germanium avec un taux d'occupation égal à 0.13 (Villars 1996). Cela signifie que, dans une maille conventionnelle, parmi les seize positions équivalente du site (16c), uniquement deux positions sont occupées en moyenne, l'une par un atome de Calcium et l'autre

par un atome de Germanium. On obtient alors la composition $Ca_{33}Ge$. Normalement, si la distribution des atomes est aléatoire on doit trouver toutes les configurations possibles dans l'occupation de cette position (16c) pourvu que la moyenne donne la composition correcte $Ca_{33}Ge$. On peut alors avoir des configurations dans lesquelles toutes les positions (16c) sont occupées ou, au contraire, complètement inoccupées. Mais le fait que la moyenne doit donner un taux d'occupation de 0.13 signifie que la plupart des configurations doivent présenter une plus grande proportion de vide. Ainsi, pour avoir une idée du paramètre de maille de la plupart des configurations nous avons considéré deux cas limites. Le premier, correspond à une structure dans laquelle la distance entre les deux atomes de Calcium et de Germanium est la plus petite possible. Le second, correspond à une structure où les deux atomes sont éloignés le plus possible l'un de l'autre. Le calcul avec la GGA donne approximativement la même valeur du paramètre de maille $a = 11.3 \text{ \AA}$ ce qui suggère qu'il est pratiquement indépendant de la configuration puisque toutes les autres configurations sont intermédiaires entre ces deux configurations limites. Comparée à l'expérience avec $a = 10.19 \text{ \AA}$, la valeur calculée est de 10 % plus grande ce qui est largement au delà des écarts trouvés entre l'expérimental et le calcul dans notre système. L'écart le plus important ne dépassant pas 1.4 % (voir tableau 4.2). Encore une fois, pour ce composé aussi, le calcul suggère que le paramètre de maille reporté par Helleis et al. (*Helleis 1963*) ne peut correspondre au supposé $Ca_{33}Ge$.

Enfin il est concevable d'évoquer la possibilité que les échantillons de Helleis et al. (*Helleis 1963*) pouvaient être contaminés par l'oxygène ce qui peut apparaître très vraisemblable. En effet, Dans la structure Ca_3Ge on a vu que l'introduction de l'oxygène dans la position interstitielle (1b) provoquait la diminution du paramètre de maille. Il se peut alors que la contamination du Ca_7Ge et du $Ca_{33}Ge$ puisse être à l'origine du grand désaccord entre l'expérience et le calcul. Il se trouve que cette possibilité n'est pas consistante avec l'analyse des échantillons de Helleis et al. (*Helleis 1963*) qui ne montre aucune indication de présence d'oxygène. L'analyse donne 87.7 at.% Ca et 12.4 at.% Ge pour le Ca_7Ge et 97.1 at.% Ca with 2.9 at.% Ge pour le $Ca_{33}Ge$. Par ailleurs, l'addition de l'oxygène dans le Ca_3Ge réduit le paramètre de maille de 2.7 % ce qui est significativement insuffisant pour la réduction de près de 10 % nécessaire dans le cas du Ca_7Ge et du $Ca_{33}Ge$ pour combler la différence entre l'expérimental et le calcul. Cela peut être confirmé de la manière suivante dans le cas du Ca_7Ge qui a les symétries du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (No. 225). Dans cette structure la position la plus évidente pour accommoder un atome d'oxygène est la position (8c) : $1/4, 1/4, 1/4$. Si on occupe complètement cette position pour obtenir

un composé Ca_7GeO_2 on trouve un paramètre de maille $a = 10.00 \text{ \AA}$ qui est toujours plus grand que la valeur expérimentale de près de 6 % avec la GGA. Ceci confirme la conclusion précédente qui est que les paramètres expérimentaux ne peuvent correspondre aux composés Ca_7Ge et $Ca_{33}Ge$ et cela même en supposant une contamination en oxygène.

4.5 Conclusion

Les propriétés structurales et énergétiques du système Ca-Ge sont très bien reproduites par la GGA qui s'est avérée être plus précise que la LDA. Les résultats montrent que :

- i. Le Ca_7Ge_6 ne fait pas partie des composés de l'état fondamental ce qui confirme le résultat de (Yang 2010).
- ii. Un nouveau polymorphe $hR9$ du composé $CaGe_2$ est prédit par la GGA comme étant le plus stable à 0 K. Ce résultat est en désaccord qualitatif avec la LDA qui confirme que le composé $hR18$ accepté dans le diagramme de phases est le plus stable à 0 K. Cela constitue un nouveau cas où l'ordre de stabilité de deux composés est inversé en considérant les corrections des gradients dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation.
- iii. La nouvelle structure $hP42$ du composé Ca_3Si_4 se montre très compétitive énergétiquement dans le système Ca-Ge et des indications montrent qu'elle peut correspondre à un nouveau composé dans ce système.
- iv. Les paramètres de maille reportés expérimentalement attribués aux composés Ca_7Ge et $Ca_{33}Ge$ ne correspondent très probablement pas à ces composés qui ne doivent donc pas figurer sur le diagramme de phases.
- v. Les constantes de rigidité montrent que tous les composés compétitifs énergétiquement sont stables mécaniquement.
- vi. Bien qu'étant très simple, la stratégie de recherche de nouveaux composés adoptés dans ce travail s'est montrée fructueuse.

Enfin, on peut voir que l'introduction de l'effet de la température devrait avoir un rôle décisif dans la détermination des stabilités relative au-delà de 0 K. C'est cet effet, et celui de la pression, qui sera traité par la suite.

Deuxième partie

**Effet de la Température et de la
Pression**

Modélisation de la pression et de la température

Sommaire

5.1	Introduction	55
5.2	Énergie libre de Gibbs hors-équilibre	57
5.3	Énergie libre vibrationnelle	58
5.3.1	Approximation harmonique	58
5.3.2	Le modèle de Debye	62
5.3.3	Approximation quasi-harmonique	63
5.3.4	Modèle de Debye-Gruneisen	64
5.3.5	Calcul du coefficient de Poisson	65
5.4	Énergie libre électronique	67

5.1 Introduction

Le point de départ pour inclure explicitement l'effet de la température et la pression dans le calcul est l'énergie libre de Gibbs $G = U + PV - TS$. L'effet de la pression sur la stabilité d'une phase se trouve explicitement dans le terme PV ; la minimisation de ce terme favorise les phases à faible volume. L'effet de la température est, par contre, plus compliqué car intimement lié à l'entropie du système à travers le terme $-TS$. Ainsi, l'entropie contrôle la variation de l'énergie libre de Gibbs lors de la variation de la température à pression constante à travers :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (5.1)$$

L'augmentation de la température d'un système, à pression constante, provoque la diminution de l'énergie libre de Gibbs avec un taux égal à $-S$. C'est alors les phases qui

présentent une plus grande entropie qui minimisent le plus l'énergie libre de Gibbs en augmentant la température.

Du point de vu microscopique et statistique, l'entropie est une mesure du nombre de configurations que le système peut visiter. Une phase qui présente un plus grand nombre de configurations que le système peut visiter dans l'espace des phases aura plus de chance d'être visiter ce qui se traduit par une plus grande stabilité. Ainsi, dans le cas des vibrations, à 0 K les atomes ne bougent pas¹, ce qui correspond à une certaine configuration, quand les atomes commencent à bouger en augmentant la température, de nouvelles configurations deviennent possibles pour les atomes ce qui correspond à une augmentation de l'entropie. L'évaluation de l'entropie passe alors par le décompte des configurations possibles d'un système, la relation entre les deux étant :

$$S = k \ln W \quad (5.2)$$

où k est la constante de Boltzman et W le nombre de configurations. Dans un solide l'augmentation de l'entropie peut se manifester sous plusieurs formes. Parmi ces formes on peut citer : les vibrations des atomes qui s'éloignent de leurs positions d'équilibre ; les électrons qui passent d'un niveau électronique à un autre plus élevé ou changent de spin (dans une phase magnétique) ; l'occupation aléatoire des sites cristallographique dans un alliage désordonnés ; l'introduction de défauts dans la structure. Toutes ses formes peuvent contribuer à l'entropie du système. Cependant, dans la pratique, certaines formes peuvent avoir un effet dominant comparé aux autres dans des conditions bien définies. En effet, à titre illustratif, considérant par exemple le cas de l'augmentation de la température d'un métal à volume constant. Le système gagne de l'énergie à un taux contrôlé par la capacité calorifique à volume constant C_V :

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (5.3)$$

cette énergie peut être utilisée pour augmenté l'énergie cinétique des ions qui commencent à vibrer autour de leur position d'équilibre, comme elle peut être utilisée pour faire passer des électrons au delà du niveau de Fermi dans un métal. On trouve alors, à basse température, que la capacité calorifique est la somme d'un terme linéaire en T du aux électrons, et un terme en T^3 du aux vibrations du réseau (*Ashcroft 1976*). La domination du terme linéaire lorsque T tend vers zéro dénote la domination de la contribution électronique. La situation s'inverse complètement en augmentant la température et déjà à la température ambiante le contribution électronique devient négligeable. Cet

¹Pour la simplicité on ne considère pas les vibrations résiduelles à 0 K

exemple dénote l'importance d'identifier les excitations qui contribuent dans l'absorption de l'énergie. C'est alors ces excitations qu'il faut considérer dans l'évaluation de l'entropie du système. Dans notre cas, les composés qui nous intéressent ne sont pas magnétiques et ont une composition et une structure bien définies, on considère aussi qu'il sont sans défauts. On doit donc considéré l'entropie d'origine vibrationnelle et électronique dans les composés métalliques.

5.2 Énergie libre de Gibbs hors-équilibre

L'énergie libre de Gibbs qui contrôle la stabilité d'une phase dépend de la température et de la pression $G(P, T)$. D'un autre coté, à une pression et température constantes, G dépend des différents paramètres qui décrivent la structure cristalline. Ces paramètres sont le volume de la maille, les paramètres de maille² et les positions atomiques à l'intérieur de la maille. Pour décrire la maille on peut garder le volume V et regrouper tous les autres paramètres sous forme d'un vecteur \mathbf{x} . L'énergie libre de Gibbs hors-équilibre s'écrit alors $G^*(\mathbf{x}, V; P, T)$ dont la minimisation par rapport à \mathbf{x} et V , à pression et température constantes, nous donne la géométrie d'équilibre et l'énergie libre de Gibbs d'équilibre (*Otero-de-la-Roza 2011*) :

$$G(P, T) = \min_{\mathbf{x}, V} G^*(\mathbf{x}, V; P, T) \quad (5.4)$$

en prenant en considération l'énergie libre électronique et vibrationnelle on peut écrire³ :

$$G^*(\mathbf{x}, V; P, T) = E_{sta}(\mathbf{x}, V) + PV + F_{vib}^*(\mathbf{x}, V; T) + F_{el}^*(\mathbf{x}, V; T) \quad (5.5)$$

où E_{sta} est l'énergie statique qui est l'énergie totale donnée par le calcul ab-initio, F_{vib}^* et F_{el}^* sont les énergies libres vibrationnelle et électronique hors-équilibre. Pour éviter la difficulté de calculer $G^*(\mathbf{x}, V; P, T)$ pour toutes les variables indépendantes (\mathbf{x}, V) , la simplification d'usage est de restreindre l'évaluation de G^* uniquement pour l'ensemble des valeurs \mathbf{x}_{opt} qui minimisent $E_{sta}(\mathbf{x}, V)$ à chaque volume. On obtient :

$$E_{sta}(V) = E_{sta}(\mathbf{x}_{opt}(V), V) = \min_{\mathbf{x}} E_{sta}(\mathbf{x}, V) \quad (5.6)$$

l'équation (5.5) prend alors la forme :

$$G(\mathbf{x}_{opt}(V), V; P, T) = E_{sta}(\mathbf{x}_{opt}(V), V) + PV + F_{vib}(\mathbf{x}_{opt}(V), V; T) + F_{el}(\mathbf{x}_{opt}(V), V; T) \quad (5.7)$$

²Si la maille est définie avec n paramètres on doit garder uniquement $n - 1$ puisqu'on a choisi le volume comme paramètre indépendant.

³L'additivité des énergies libres vibrationnelles et électroniques dénote le fait qu'on néglige l'interaction électron-phonon.

dans la pratique cela revient à calculer l'équation d'état $E_{sta}(V)$ par pas successifs sur un intervalle de volume. Pour chaque volume on minimise l'énergie totale en laissant évoluer les positions atomiques et en variant les paramètres de maille tout en gardant un volume constant. Cette procédure permet d'obtenir une maille avec une pression hydrostatique⁴. Il reste alors à minimiser $G^*(\mathbf{x}_{opt}(V), V; P, T)$ par rapport au volume pour obtenir le volume d'équilibre pour lequel on a :

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = \frac{\partial E_{sta}}{\partial V} + P + \frac{\partial F_{vib}^*}{\partial V} + \frac{\partial F_{el}^*}{\partial V} = 0 \quad (5.8)$$

le premier terme correspond à la pression statique $-P_{stat}$ obtenue directement de l'équation d'état. Le terme P correspond à la pression appliquée au système. Les deux derniers termes peuvent être assimilés à une pression thermique $-P_{th}$. L'équilibre est alors atteint lorsque la pression appliquée au système est balancée par la pression statique et la pression thermique :

$$P = P_{stat} + P_{th} \quad (5.9)$$

généralement la contribution électronique n'amène qu'une très faibles contribution à la pression thermique qui est alors dominée par la contribution vibrationnelle.

5.3 Énergie libre vibrationnelle

5.3.1 Approximation harmonique

Le traitement le plus simple des vibrations des atomes d'un cristal se fait dans l'approximation harmonique. Lorsque l'amplitude du mouvement vibratoire des atomes, par rapport à leurs positions d'équilibres dans le cristal, est suffisamment petite on peut considérer, en première approximation, que le mouvement est harmonique. Le développement en séries de Taylor de l'énergie totale au voisinage de l'équilibre nous donne une énergie potentielle avec la forme quadratique suivante :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha \\ m\beta}} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{n\alpha} \partial R_{m\beta}} S_{n\alpha} S_{m\beta} \quad (5.10)$$

$R_{n\alpha}$ est la composante α ($\alpha = x, y, z$) du vecteur position de l'atome i dans la maille n . E est l'énergie totale qui dépend des positions de tout les atomes R_{ni} . $S_{n\alpha}$ est la composante α de l'écart de atome i se trouvant dans la maille n . Le premier terme du développement, qui est une constante, peut être annuler en le considérant comme le zéro des énergies. Le

⁴une pression hydrostatique est obtenue lorsque les trois contraintes axiales sont égales $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -P$, et les contraintes de cisaillement nulles $\sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$.

second terme contient les premières dérivées partielles de l'énergie par rapport aux positions atomiques qui sont nulles puisqu'on considère que les atomes vibrent autour d'une position d'équilibre qui doit donc représenter un minimum de l'énergie. Le mouvement des ions sera décrit par l'équation suivante :

$$M_i \frac{d^2 S_{ni\alpha}}{dt^2} = - \sum_{\substack{ni\alpha \\ mj\beta}} F_{mj\beta}^{ni\alpha} S_{mj\beta} \quad \text{avec} \quad F_{mj\beta}^{ni\alpha} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_{ni\alpha} \partial R_{mj\beta}} \quad (5.11)$$

les $F_{mj\beta}^{ni\alpha}$ définissent la matrice des constantes de forces car elle relie la force qui agit sur l'atome i dans la maille n aux déplacements des atomes j dans les mailles m . On faisant une transformation de variable $\sqrt{M_i} S_{ni\alpha} = \tilde{u}_{ni\alpha}$ on obtient :

$$\frac{d^2 \tilde{u}_{ni\alpha}}{dt^2} = - \sum_{\substack{ni\alpha \\ mj\beta}} \tilde{D}_{mj\beta}^{ni\alpha} \tilde{u}_{mj\beta} \quad (5.12)$$

$$\tilde{D}_{mj\beta}^{ni\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} F_{mj\beta}^{ni\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{ni\alpha} \partial R_{mj\beta}} \quad (5.13)$$

la matrice $\tilde{D}_{mj\beta}^{ni\alpha}$ est dite matrice dynamique. Dans cette dernière équation (5.13) on peut voir que cette matrice dépend de la dérivée seconde de l'énergie. Cette dérivée seconde doit avoir la périodicité du cristal. Cela signifie qu'une translation des positions $R_{ni\alpha}$ et $R_{mj\beta}$ suivant le même vecteur \mathbf{R} du réseau de Bravais ne doit pas changer l'élément de matrice $\tilde{D}_{mj\beta}^{ni\alpha}$ qui doit donc dépendre uniquement de la distance relative $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$. On peut donc réécrire (5.12) comme suit :

$$\frac{d^2 \tilde{u}_{ni\alpha}}{dt^2} = - \sum_{\substack{ni\alpha \\ mj\beta}} \tilde{D}_{j\beta}^{i\alpha}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \tilde{u}_{mj\beta} \quad (5.14)$$

La périodicité du réseau de Bravais nous suggère d'essayer une solution de la forme d'ondes progressives :

$$\tilde{u}_{ni\alpha} = u_{i\alpha} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n - \omega t)} \quad (5.15)$$

en remplaçant dans (5.14) on obtient :

$$\omega^2 u_{i\alpha} = \sum_{j\beta} D_{j\beta}^{i\alpha}(\mathbf{k}) u_{j\beta} \quad (5.16)$$

$$D_{j\beta}^{i\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \tilde{D}_{j\beta}^{i\alpha}(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = \sum_n \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \frac{\partial^2 V}{\partial S_{ni\alpha} \partial S_{0j\beta}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (5.17)$$

dans (5.17) la dérivée seconde de V est obtenue en dérivant (5.10) deux fois par rapport à $S_{ni\alpha}$ et $S_{0i\alpha}$ (en prenant l'atome $n = 0$ comme référence).

L'équation (5.16) est une équation aux valeurs propres et la matrice $D_{j\beta}^{i\alpha}(\mathbf{k})$ est de dimension $3\nu \times 3\nu$, ν étant le nombre d'atomes dans la maille primitive. La diagonalisation de cette matrice détermine les 3ν modes propres de vibration $\omega_{\mathbf{k}}^{(l)}$ que le cristal

peut avoir, l est un indice qui prend 3ν valeurs. Pour chaque valeur du vecteur d'onde \mathbf{k} on a une équation aux valeurs propres dont la solution donne 3ν fréquences de vibrations. La variation continue de \mathbf{k} produit alors 3ν branches de fréquences. Normalement le paramètre \mathbf{k} est continu, mais comme dans le cas des électrons, il est possible d'imposer les conditions aux limites périodiques aux déplacements des atomes pour provoquer une discrétisation des valeurs de \mathbf{k} . Les mêmes arguments utilisés dans le cas des électrons peuvent aussi être évoqués pour restreindre le vecteur d'ondes à la première zone de Brillouin. Un cristal de N mailles primitives correspond alors à N vecteurs d'ondes \mathbf{k} dans la zone de Brillouin ce qui donne un nombre total de $3\nu N$ modes propres. Le vecteur déplacement d'un atome i dans la maille \mathbf{R}_n sera donné par :

$$S_{nia}^{(l)}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_{kia}^{(l)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n - \omega_{\mathbf{k}}^{(l)} t)} \quad (5.18)$$

Chaque mode propre de vibration représente un mouvement vibratoire collectif des atomes avec une certaine fréquence $\omega_{\mathbf{k}}^{(l)}$ se propageant dans le cristal suivant un vecteur d'onde \mathbf{k} en imposant aux atomes un mouvement suivant un vecteur de polarisation $u_{kia}^{(l)}$. Dans le cas le plus général, le déplacement d'un atome i sera une combinaison linéaire des modes propres du cristal :

$$S_{nia}^{(l)}(t) = \sum_{l, \mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{(l)} \frac{1}{\sqrt{M_i}} u_{kia}^{(l)} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n - \omega_{\mathbf{k}}^{(l)} t)} \quad (5.19)$$

Une particularité importante des modes propres de vibrations est qu'il sont découplés et indépendants. Cela permet de traiter les $3\nu N$ modes propres comme $3\nu N$ oscillateurs harmoniques indépendants qui, du point de vu de la mécanique quantique, doivent avoir des énergies quantifiées :

$$E_{\mathbf{k}}^{(l)} = \left(n_{\mathbf{k}}^{(l)} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{k}}^{(l)} \quad (5.20)$$

il est alors possible d'utiliser une terminologie corpusculaire qui fait que chaque mode de vibration avec une énergie $\left(n_{\mathbf{k}}^{(l)} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\mathbf{k}}^{(l)}$ correspond à $n_{\mathbf{k}}^{(l)}$ phonons avec une énergie $\hbar \omega_{\mathbf{k}}^{(l)}$. Chaque niveau d'énergie aura une population de $n_{\mathbf{k}}^{(l)}$ phonons. Contrairement aux niveaux électroniques, qui ne peuvent être occupés que par deux électrons, le nombre $n_{\mathbf{k}}^{(l)}$ des phonons dans chaque niveau est illimité ce qui veut dire que les phonons sont des bosons. L'état vibratoire du système peut alors être parfaitement déterminé en spécifiant le nombre de chaque phonon dans le système.

La fonction de partition d'un seul oscillateur avec la fréquence ω_i est alors⁵ :

$$Z_i = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{si}}{kT}} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{(s+\frac{1}{2})\hbar\omega_i}{kT}} = e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{s\hbar\omega_i}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}} \quad (5.21)$$

⁵Le k dans les formules est la constante de Boltzman à ne pas confondre avec le vecteur d'onde \mathbf{k} .

ce qui nous donne la contribution de cet oscillateur à l'énergie libre :

$$F_i = -kT \ln Z_i = \frac{1}{2} \hbar \omega_i + kT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{kT}} \right) \quad (5.22)$$

en négligeant l'interaction phonon-phonon, l'énergie libre de tout les modes de vibration du cristal est simplement la somme des énergies libres de vibration de chaque oscillateur :

$$F_{vib} = \sum_{i=1}^{3\nu N} F_i = \sum_{i=1}^{3\nu N} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i + kT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{kT}} \right) \right] \quad (5.23)$$

il est possible de remplacer la somme précédente par une intégrale en définissant la densité d'états des phonons qui est une distribution des fréquences $g(\omega)$ de sorte à ce que le nombre de modes entre ω et $\omega + d\omega$ soit donné par $Ng(\omega) d\omega$. Comme le nombre total des modes de vibration est $3\nu N$ on doit avoir la condition de normalisation suivante :

$$\int_0^{\infty} g(\omega) d\omega = 3\nu \quad (5.24)$$

l'énergie libre prend alors la forme suivante :

$$F_{vib} = \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + kT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{kT}} \right) \right] g(\omega) d\omega \quad (5.25)$$

la densité d'états des phonons devient l'entité principale à évaluer pour obtenir l'énergie libre des vibrations. Pour cela deux méthodes sont généralement utilisées pour calculer le spectre des phonons en se basant sur les calculs ab-initio. La première méthode est la méthode de la super-maille (*Wei 1992*) (supercell method) dans laquelle l'interaction entre les atomes est modélisée par des ressorts entre l'atome i et tous les autres atomes j . Des écarts sont imposés à certains atomes de leurs positions d'équilibre ce qui produit des forces entre les atomes de la structure. Ces forces sont calculables directement par un calcul ab-initio ce qui permet de faire un fit pour calculer les constantes des ressorts. Le grand inconvénient de cette méthode est qu'il est nécessaire de travailler avec un cristal suffisamment grand pour : (i) prendre en compte tous les ressorts qui ont encore une contribution significative en s'éloignant de l'atome i , et (ii) éviter l'interaction entre un atome et son image due aux conditions aux limites périodiques. Cela restreint l'usage de cette méthode aux mailles de petites dimensions tout en nécessitant des ressources de calcul assez conséquentes. La deuxième méthode, est la méthode de la réponse linéaire qui est un traitement perturbatif de l'état fondamental électronique en considérant les écarts des atomes de leurs positions d'équilibre comme perturbations (*Gonze 1992*). Cette méthode nécessite le calcul du spectre des phonons par le traitement perturbatif pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} de la grille des points dans la zone de Brillouin ce qui la rend

assez coûteuse mais en restant plus économique que la première méthode. Dans le cas où les ressources de calcul ne permettent pas l'usage de ces deux méthodes, il est possible d'opter pour un traitement approximatif.

Notons enfin que l'approximation harmonique permet d'obtenir des résultats de qualité dans beaucoup de solides à faibles et moyennes températures (*Bozzolo 2007*). Malheureusement, elle ne permet pas de rendre compte de certaines propriétés physiques importantes comme la dilatation thermique et les phénomènes de transport. Elle prédit un coefficient de dilatation thermique nul et une conductivité thermique infinie (*Ashcroft 1976*). Ce défaut est intrinsèque car ces propriétés dépendent entièrement des termes au delà du terme harmonique dans le développement de Taylor de l'énergie.

5.3.2 Le modèle de Debye

Le modèle de Debye (*Girifalco 2000*) représente une approche approximative du spectre des phonons fréquemment utilisée. Il ignore la nature corpusculaire discontinue du solide et le considère comme un milieu élastique isotrope et continu. Dans un tel milieu, c'est des ondes acoustiques qui se propagent et ne souffrent pas de dispersion. Les fréquences sont linéairement proportionnelles au vecteur d'onde. Les 3ν branches de phonons sont alors remplacés par trois branches acoustiques avec la même relation $\omega = C_D k$, C_D est la vitesse du son dans le solide considéré. Le nombre total des modes de vibrations doit être égal à $3\nu N$ ce qui impose un vecteur d'onde limite k_D qui est le rayon d'une sphère qui contient exactement νN vecteur d'ondes. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est alors remplacé par un échantillonnage de cette sphère. La densité d'états des phonons prend alors une forme quadratique :

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} \left(\frac{9\nu}{\omega_D^3}\right) \omega^2 & \text{pour } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{pour } \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (5.26)$$

et la fréquence de Debye ω_D est donnée par :

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2\nu}{V}\right)^{\frac{1}{3}} C_D \quad (5.27)$$

V étant le volume de la maille primitive. Cette densité d'états produit une énergie libre vibrationnelle qui, en définissant la température de Debye Θ_D vérifiant $k\Theta_D = \hbar\omega_D$, s'écrit :

$$F_{vib} = \frac{9}{8} \nu k \Theta_D + 3\nu k T \ln(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}}) - \nu k T D \left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad (5.28)$$

$D(x)$ est l'intégrale de Debye :

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (5.29)$$

il suffit alors de déterminer la température de Debye pour obtenir l'énergie libre vibrationnelle. Pour cela on peut passer par l'équation (5.27) qui nécessite le calcul de la vitesse du son C_D . Dans un solide isotrope on peut démontrer que la vitesse de Debye est donnée par (*Grimvall 1999; Otero-de-la-Roza 2011*) :

$$C_D = f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{\rho}} \quad (5.30)$$

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{\frac{2}{3}} + \left(\frac{1(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (5.31)$$

ρ est la masse volumique, σ est le coefficient de Poisson et B_S est le module de compressibilité adiabatique :

$$B_S = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \quad (5.32)$$

alors que B_S dépend du volume et de la température il est possible d'introduire une approximation pour ne garder que le volume :

$$B_S \simeq B_{sta} = V \left(\frac{d^2 E_{sta}(V)}{dV^2} \right) \quad (5.33)$$

finalemt on peut écrire :

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \left(6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} \nu \right)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{sta}}{M}} \quad (5.34)$$

M est la somme des masses des atomes d'une maille primitive.

5.3.3 Approximation quasi-harmonique

Dans l'approximation harmonique les fréquences des modes propres ne dépendent pas du volume. Cela est similaire au fait que la fréquence de vibration d'une masse suspendu à un ressort ne dépend pas de l'amplitude quand l'amplitude est suffisamment petite. En réalité, la fréquence de vibration d'un mode propre ω_i dépend du volume $\omega_i(V)$. Qualitativement, cela s'explique par le fait que, lorsque les atomes se rapprochent les uns des autres, on peut s'attendre à ce que les forces d'interaction augmentent ce qui augmente la fréquence de vibration. Cette dépendance est généralement décrite par le paramètre de Gruneisen γ_i du mode i :

$$\gamma_i = -\frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} \quad (5.35)$$

Dans l'approximation quasi-harmonique on introduit la dépendance précédente des fréquences en fonction du volume mais on gardant un traitement harmonique à chaque volume. On peut alors obtenir une densité d'états des phonons en fonction du volume ce qui permet de calculer l'énergie libre vibrationnelle en fonction du volume.

5.3.4 Modèle de Debye-Gruneisen

On peut utiliser le modèle de Debye dans l'approximation quasi-harmonique en introduisant une dépendance de la température de Debye en fonction du volume en passant par le paramètre de Gruneisen. Pour cela on introduit une simplification supplémentaire on supposant que tout les modes propres ont le même paramètre de Gruneisen ce qui permet réécrire l'équation (5.35) en définissant le paramètre γ_D :

$$\gamma_D = -\frac{\partial \ln \omega_D}{\partial \ln V} \quad \text{ce qui donne} \quad \gamma_D = -\frac{\partial \ln \Theta_D}{\partial \ln V} \quad (5.36)$$

en utilisant l'équation (5.34) et (5.36) et en supposant que le coefficient de Poisson est indépendant du volume on trouve :

$$\gamma_D = \gamma_S = -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \frac{d \ln B_{sta}}{d \ln V} \quad (5.37)$$

cette approximation du paramètre de Gruneisen est due à Slater (*Slater 1939*). Dans le modèle de Debye-Gruneisen le paramètre de Gruneisen est choisie avec le forme approximative suivante :

$$\gamma = a - b \frac{d \ln B_{sta}}{d \ln V} \quad (5.38)$$

cette relation nous donne l'évolution de la température de Debye en fonction du volume :

$$\Theta_D(V) = \Theta_D(V_0) \frac{\left(\frac{B_{sta}}{B_0}\right)^b}{\left(\frac{V}{V_0}\right)^a} \quad (5.39)$$

$\Theta_D(V_0)$ est la température de Debye évaluée au volume d'équilibre V_0 par l'équation (5.34) et B_0 est le module de compressibilité au volume d'équilibre. Le coefficient de Poisson σ peut être évalué à partir des constantes de rigidité (cela sera décrit dans la sous-section suivante)

l'approximation de Slater est alors un cas particulier avec les paramètres $a = -1/6$ et $b = 1/2$. L'approximation de Dugdale-McDonald, qui s'appuie sur la supposition que toutes les constantes de forces ont la même dépendance du volume, correspond à $a = -1/2$ et $b = 1/2$ (*Dugdale 1953*). Celle de Vaschenko-Zubarev correspond à $a = -5/6$ et $b = 1/2$ et celle du volume libre moyen avec $a = -0.95$ et $b = 1/2$ (*Vocadlo 2000*).

Une fois la température de Debye déterminée par l'expression (5.34) et sa dépendance du volume par l'expression (5.39), il devient possible d'exprimer l'énergie libre vibrationnelle hors-équilibre en fonction du volume dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique :

$$F_{vib}(\mathbf{x}_{opt}(V), V; T) = \frac{9}{8} \nu k \Theta_D + 3\nu k T \ln(1 - e^{-\frac{\Theta_D}{T}}) - \nu k T D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (5.40)$$

avec la température de Debye qui dépend du volume $\Theta_D(\mathbf{x}_{opt}(V), V)$. Notons que cette énergie libre vibrationnelle contient explicitement la contribution des vibrations résiduelles à 0 K représentée par le premier terme $\frac{9}{8} \nu k \Theta_D$. Ainsi, même à 0 K on a une énergie vibrationnelle responsable d'une pression thermique *résiduelle* qui fait que, même à 0 K, cette pression contribue toujours avec la pression statique pour balancer la pression exercée. Une conséquence directe, est que si une transition de phase induite par la pression à 0 K se produit à une certaine pression P avec la contribution statique uniquement se produira à une pression différente en incluant les vibrations. Cela découle directement de la condition d'équilibre (5.9).

5.3.5 Calcul du coefficient de Poisson

Le coefficient de Poisson peut être obtenu à partir des constantes de rigidité. En effet, un solide polycristallin dont les grains ne présentent pas d'orientations préférentielles et n'est donc pas texturé, peut être considéré statistiquement comme un solide isotrope. Dans un tel solide on peut garder uniquement deux constantes d'élasticités linéairement indépendantes. On peut garder le module de compressibilité B et le module de cisaillement G . Le coefficient de Poisson est alors déduit de ces deux paramètres (*Grimvall 1999*) :

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (5.41)$$

les deux approximations de Voigt et de Reuss permettent d'obtenir la limite supérieure et la limite inférieure respectivement des deux modules. L'approximation de Voigt se base sur la supposition des déformations uniformes et l'approximation de Reuss se base sur la supposition des contraintes uniformes à travers l'échantillon. Ces deux limites peuvent

être obtenue à partir des constantes d'élasticités. Ainsi pour le système hexagonal on a :

$$B_V = \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (5.42)$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (5.43)$$

$$G_V = \frac{1}{30} [12C_{66} + 12C_{44} + M] \quad (5.44)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left[\frac{C_{44}C_{66}C^2}{(C_{44} + C_{66})C^2 + 3B_VC_{44}C_{66}} \right] \quad (5.45)$$

en sachant que dans le système hexagonal $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$. Les modules auxiliaires C et M prennent les valeurs suivantes :

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (5.46)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (5.47)$$

Les estimations de Voigt et Reuss étant des limites des valeurs réelles, Hill proposa de prendre les moyennes arithmétiques de ces deux estimations ce qui correspond à l'approximation de Voigt-Reuss-Hill :

$$B_{VRH} = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (5.48)$$

$$G_{VRH} = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (5.49)$$

On peut alors calculer le coefficient de Poisson avec l'équation (5.41) en utilisant cette approximation de Voigt-Reuss-Hill.

Pour le système cubique, on a :

$$B_V = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (5.50)$$

$$B_R = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (5.51)$$

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (5.52)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (5.53)$$

Dans le système orthorhombique on utilise la forme générale :

$$B_V = \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \quad (5.54)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (5.55)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15} (C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{5} (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (5.56)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15} (S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \frac{4}{15} (S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \frac{3}{15} (S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (5.57)$$

Les S_{ij} sont les coefficients d'élasticité qui permettent d'obtenir les déformations en fonction des contraintes.

5.4 Énergie libre électronique

Dans une structure métallique, l'énergie thermique peut être absorbée par les électrons qui passent aux états électronique disponibles juste au dessus du niveau de Fermi. Dans un isolant les électrons ne peuvent absorber cette énergie car ils ne trouvent pas des états électroniques à occuper suffisamment proches du niveau de Fermi. Dans le cadre de la DFT, il est possible de prendre en compte ces excitations en considérant que la densité de charge et la densité d'états sont indépendantes de la température et en permettant une occupation partielle des états électroniques en fonction de la température (*Mermin 1965*). Dans ce formalisme, l'énergie libre est alors donnée par :

$$F_{el} = E_{el} - TS_{el} \quad (5.58)$$

$$E_{el} = \int f \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon - \int^{E_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5.59)$$

$$S_{el} = -k \int g(\varepsilon) [f \ln f + (1-f) \ln(1-f)] d\varepsilon \quad (5.60)$$

k est la constante de Boltzmann, $g(\varepsilon)$ est la densité d'états électroniques, ε les valeurs propres des énergies, E_F l'énergie de Fermi et f est la distribution de Fermi :

$$f(\varepsilon, V, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu(T, V)}{kT}\right)} \quad (5.61)$$

$\mu(T, V)$ est le potentiel chimique qui est la solution de l'équation suivante :

$$\int f(\varepsilon, V, T) g(\varepsilon) d\varepsilon = n_e \quad (5.62)$$

qui exprime la condition de conservation du nombre des électrons n_e dans le système à chaque température et volume. Lorsque la densité d'états $g(\varepsilon)$ varie lentement aux alentours du niveau de Fermi, l'énergie libre prend alors une forme approximative qui correspond au modèle de Sommerfeld (*Ashcroft 1976*) :

$$F_{el}(T) = -\frac{\pi^2}{6} k^2 T^2 g(E_F) \quad (5.63)$$

$g(E_F)$ étant la densité d'états au niveau de Fermi à 0 K.

L'intégration de cette contribution dans l'énergie libre de Gibbs dans le modèle quasi-harmonique se fait en évaluant l'énergie libre électronique aux différents volumes constituant l'équation d'état statique. Notons que, contrairement à la contribution vibrationnelle, à 0 K l'énergie libre électronique s'annule.

Pression et température dans le système Ca-Ge

Sommaire

6.1 Introduction	69
6.2 Méthodologie de Calcul	70
6.2.1 Calcul ab-initio	70
6.2.2 Modèle de Debye-Gruneisen	70
6.2.3 Coefficients de rigidité	71
6.2.4 Énergie libre électronique	72
6.3 Résultats et discussion	72
6.3.1 Éléments purs	72
6.3.2 Composés $CaGe_2$	77
6.3.3 Composé Ca_3Ge_4	87
6.4 Conclusion	91

6.1 Introduction

Le travail réalisé jusqu'à présent dénote l'intérêt du traitement de la température. En effet, le traitement de la température sous forme de vibration du réseau peut amener des énergies qui peuvent inverser des stabilités relatives très rapidement. Dans l'exemple, déjà mentionné, du système Al-Cu (*Wolverton 2001*) une stabilité relative de 15 meV est inversée à moins de 200 K. Dans notre cas, on a des stabilités relatives encore moins importantes. Ainsi, plusieurs phases ont des énergies très proches les unes des autres comme dans le cas des composés $CaGe_2$ où une fourchette de quelques meV regroupe trois phases. Aussi, l'hypothétique nouvelle phase Ca_3Ge_4 ne se trouve qu'à une dizaine de meV de la ligne de l'état fondamental.

D'un autre coté, nos résultats confirment la grande ressemblance entre les deux systèmes Ca-Si et Ca-Ge qui est le résultat directe de la ressemblance chimique entre le Silicium et le Germanium. Cela nous laisse suspecter l'existence de nouvelles phases à haute pression dans le système Ca-Ge. En effet, le système Ca-Si, qui a été beaucoup plus étudié que le système Ca-Ge, présente des phases à haute pression. Deux polymorphes à haute pression $hP3 - AlB_2$ et $hP3 - EuGe_2$ (Bordet 2000; Imai 2003) et un polymorphe $tI12$ à haute pression et haute température (Imai 2003).

Dans ce qui suit, on traite l'effet de la pression à travers les équation d'état $E(V)$ à 0 K. L'effet de la température est traité dans le cadre du modèle de Debye-Gruneisen présenté dans le chapitre précédent.

6.2 Méthodologie de Calcul

6.2.1 Calcul ab-initio

Les données atomiques dénotés PAW-1 utilisés jusqu'à présent seront remplacées par les ensembles PAW-4 (voir l'annexe A). Ces nouveaux ensembles donnent pratiquement les mêmes résultats numériques mais permettent de travailler à un E_{cut} de 500 eV tout en gardant la même précision et permettent un plus grand rapprochement entre les sphères atomiques ce qui peut s'avérer nécessaire pour traiter certaines phases qui peuvent avoir un volume atomique d'équilibre réduit. Cela est surtout le cas des phases à haute pression. Donc, dans ce qui suit les mêmes paramètres adoptés précédemment seront utilisés à l'exception du E_{cut} qui prend cette fois la valeur de 500 eV et l'échantillonnage de la zone de Brillouin est réalisé de sorte à ce que le produit du nombre des atomes dans une maille par le nombre de point-k soit au delà de dix milles.

6.2.2 Modèle de Debye-Gruneisen

Les calculs ont été réalisés en utilisant l'implémentation du modèle de Debye-Gruneisen dans le code Gibbs2 (Otero-de-la-Roza 2011). Les équations d'état $E_{sta}(V)$ à 0 K sont obtenues en imposant des déformations par pas successifs pour atteindre une déformation maximale de l'ordre de $\pm 10\%$, et parfois plus, du volume à l'équilibre. Dans la plupart des cas cet intervalle est subdivisé de sorte à obtenir quinze points ou plus. Dans le cas du composé Ca_3Ge_4 qui nécessite un temps de calcul considérable on a calculé les énergies pour dix points. Les valeurs des énergies obtenues sont alors "fitter" à une forme analytique correspondant à l'équation d'état de Birch-Murnaghan au quatrième ordre. La

température de Debye au volume d'équilibre est obtenue avec l'équation (5.34). Dans le modèle de Debye-Slater, c'est cette même équation qui est utilisée pour calculer la température en fonction du volume ce qui signifie que, implicitement, le coefficient de Poisson est indépendant du volume. Dans le modèle de Debye-Gruneisen, qui est plus général, une fois la température de Debye calculée avec l'équation (5.34), l'évolution de cette température en fonction du volume est supposée avoir une forme approximative donnée par l'équation (5.39). Les différentes approximations considérées dans la suite sont celle de slater, de Dugdale-McDonald et celle du volume libre moyen. Cette dernière approximation étant la plus rigoureusement déduite (*Vocadlo 2000*).

6.2.3 Coefficients de rigidité

Pour le calcul des coefficients de rigidité on adopte toujours la méthode contrainte-déformation (stress-strain method) décrite dans le chapitre (4). Les systèmes cristallins considérés sont le système cubique, le système hexagonal et le système orthorhombique. Les coefficients de rigidité indépendants pour le système hexagonal ont déjà été présentés, ceux du système cubique et orthorhombique sont présentés dans ce qui suit avec les éléments des tenseurs de déformation utilisés pour les calculer (tableau (6.1)).

$$\begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} \text{cubique} \\ \left(\begin{array}{cccccc} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{array} \right) \end{array} &
 \begin{array}{c} \text{orthorhombique} \\ \left(\begin{array}{cccccc} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{array} \right) \end{array}
 \end{array} \quad (6.1)$$

TAB. 6.1 – Descriptions des déformations utilisées pour la détermination des constantes de rigidité. Le paramètre δ prend les valeurs ± 0.003 dans tout les cas à l'exception du Calcium pur pour lequel $\delta = \pm 0.007$.

Système Cristallin	Eléments des tenseurs de déformation	C_{ij} déterminés
Cubique	$e_3 = \delta$	$C_{11} \ C_{12}$
	$e_6 = \delta$	C_{44}
Orthorhombique	$e_1 = \delta$	$C_{11} \ C_{12} \ C_{13}$
	$e_2 = \delta$	$C_{12} \ C_{22} \ C_{23}$
	$e_3 = \delta$	$C_{13} \ C_{23} \ C_{33}$
	$e_4 = \delta$	C_{44}
	$e_5 = \delta$	C_{55}
	$e_6 = \delta$	C_{66}

TAB. 6.2 – Constantes de rigidité du Calcium et du Germanium comparées aux valeurs expérimentales. Les propriétés dérivées dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill sont aussi obtenues avec les constantes calculées et les constantes expérimentales. Les grandeurs sont en GPa à l'exception du coefficient de Poisson qui est sans unité. Le champ *err.* dénote l'erreur dans les résultats calculés comparés à l'expérimental.

structure	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B_{VRH}	G_{VRH}	σ
Ca						
calcul	22.07	15.16	13.66	17.46	7.92	0.303
exp. ^a	22.8	16.0	14	18.27	8.00	0.310
<i>err.</i>	-3.2 %	-5.2 %	-2.4 %	-4.2%	-1.0%	-3.2%
Ge						
calcul	103.1	36.8	53.1	58.9	44.0	0.201
exp. ^a	129	48.3	67.1	75.2	54.7	0.207
<i>err.</i>	-20.1 %	-23.8 %	-20.9 %	-21.7 %	-19.6%	-2.9%

^a référence (*Martienssen 2005*).

6.2.4 Énergie libre électronique

L'énergie libre électronique est calculée en utilisant la densité d'état électronique par les équations (5.58-5.62). Les deux quantités F_{el} et $-TS_{el}$ sont alors "fitter" à la forme polynomiale suivante en fonction de la température :

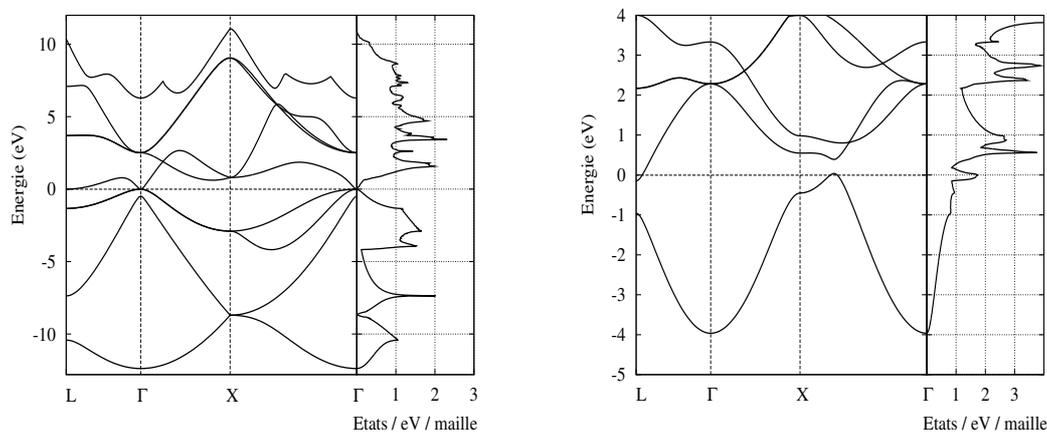
$$aT + bT^2 + cT^3 + dT^4 \quad (6.2)$$

6.3 Résultats et discussion

6.3.1 Éléments purs

Le tableau (6.2) présente les constantes de rigidité calculées pour le Calcium et le Germanium comparées aux valeurs expérimentales. Ces constantes permettent de calculer le coefficient de Poisson pour un solide polycristallin dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill. Pour le Calcium, les coefficients de rigidité sont très proches des résultats expérimentaux avec une erreur qui ne dépasse pas -5.2 %. Dans le cas du Germanium, en remarque un écart qui est de l'ordre de -20 %. Cet écart est prévisible si on considère que le module de compressibilité évalué dans le chapitre 3 présente un écart de près de -25 % ce qui dénote la sous-estimation des forces inter-atomiques par la GGA-PBE. Cependant, ce qui nous intéresse c'est l'évaluation du coefficient de Poisson qui, malgré ces écarts dans les constantes de rigidité, est très proche du coefficient évalué par les constantes expérimentales. Cela résulte du fait que la sous-estimation des constantes de rigidité est

FIG. 6.1 – Diagramme de bande des états électronique du Germanium (à gauche) et du Calcium (à droite) avec les densités d'états à droite de chaque diagramme. Le zéro des énergies correspond au sommet de la bande de valence (correspondant au point Γ) pour le Germanium alors que pour le Calcium il matérialise le niveau de Fermi. Notons que, pour le Germanium, le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont confondu ce qui réduit le gap à zéro et donne une densité d'état nulle pour cette énergie.



systematique pour les trois constantes et est pratiquement avec la même ampleur, et le coefficient de poisson est un rapport entre deux combinaisons de ces constantes ce qui produit une certaine compensation des erreurs et atténue considérablement l'erreur. Ainsi, l'erreur dans le coefficient de Poisson n'est que de l'ordre de -3 % pour les deux éléments. On peut alors s'attendre à une telle situation dans l'évaluation du coefficient de Poisson pour les composés qu'on doit traiter dont on ne dispose pas de données expérimentales.

Parmi les propriétés thermodynamiques, on a calculé la capacité calorifique à pression constante C_p , l'entropie S et l'enthalpie ¹ $H - H_{298,15}$ des éléments purs. Ces résultats sont présentés sur la figure (6.2) et comparés aux résultats expérimentaux. La prise en considération de la dilatation thermique correspondant au modèle quasi-harmonique est notée par "qh" avec l'approximation du volume libre moyen pour le paramètre de Gruneisen. La contribution électronique est notée par "el". Ainsi, "qh+el" correspond au modèle de Debye-Gruneisen avec la contribution électronique. Cette contribution est évaluée uniquement pour le Calcium qui est métallique. Cela est clairement visible sur la figure (6.1) qui représente la structure de bande du Calcium et le Germanium avec les densités d'états leur correspondant. Pour le Calcium, on voit une structure de bande typique d'un métal avec une bande de conduction qui chevauche le haut de la bande de valence. Sans ce chevauchement, le Calcium qui est divalent aurait été un isolant car les deux électrons

¹ en prenant comme référence la valeur de l'enthalpie à la température 298.15 K. Ceci est une pratique courante dans la communauté CALPHAD.

FIG. 6.2 – Propriétés thermodynamiques calculées et comparés aux résultats expérimentaux (*Barin 1995*) pour le Calcium (a), (b) et (c) et le Germanium (d), (e) et (f). "qh" correspond au modèle quasi-harmonique avec le paramètre de Gruneisen du volume libre moyen. "qh+el" représente le modèle quasi-harmonique avec la contribution électronique. Cette contribution est ajoutée pour le Calcium qui est métallique et ignorée pour le Germanium qui est semi-conducteur.

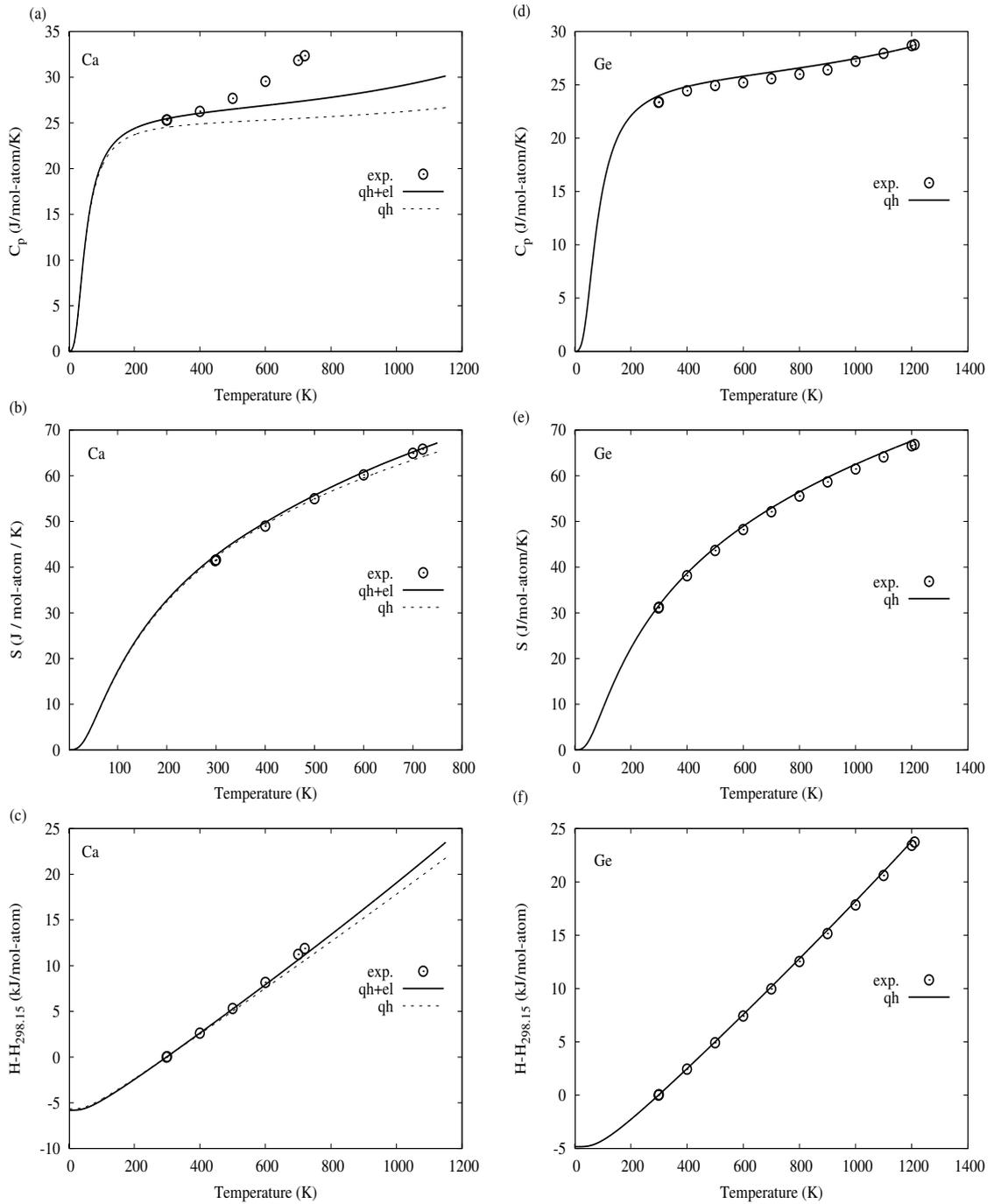
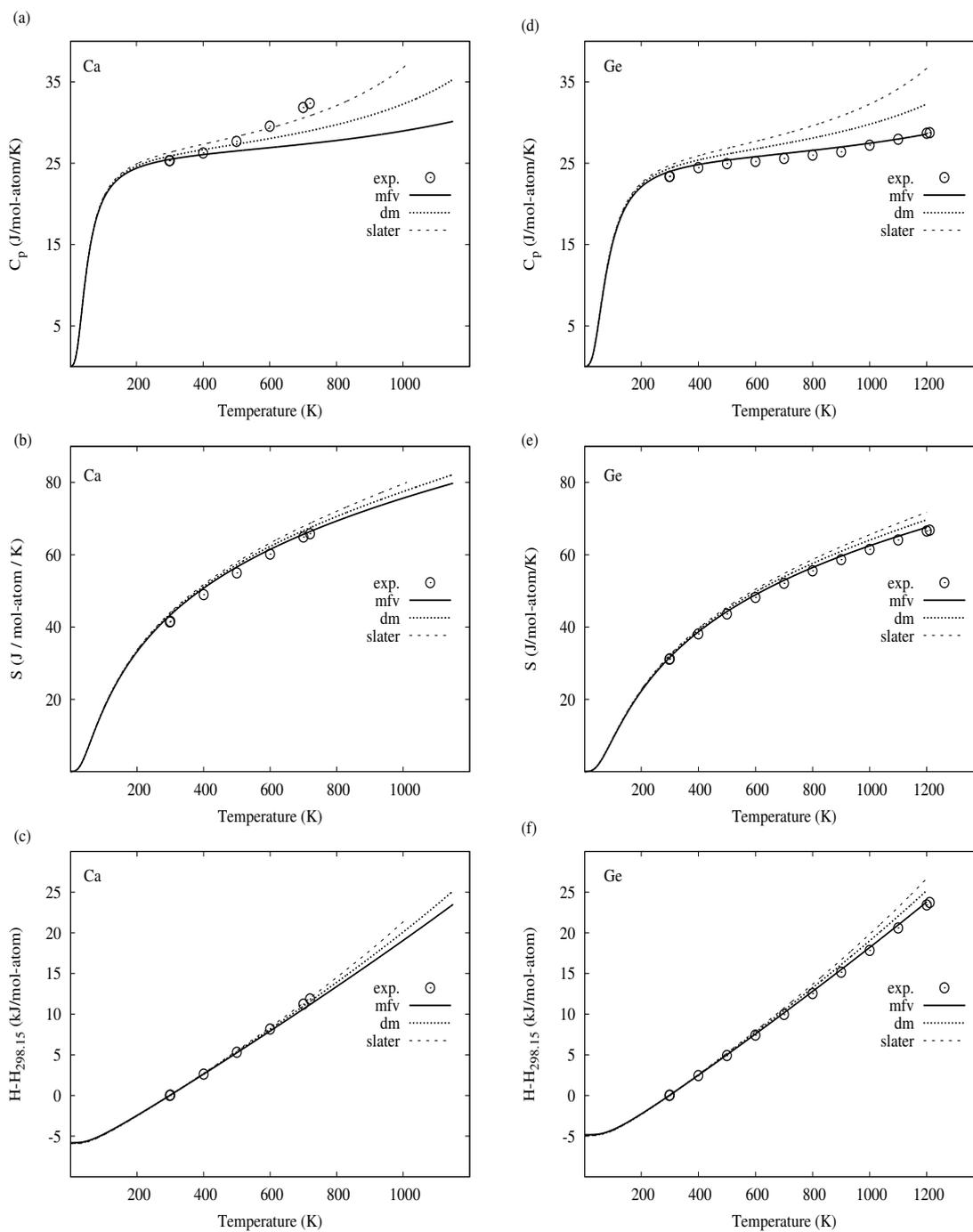


FIG. 6.3 – Propriétés thermodynamiques obtenues avec différents modèles thermiques.



remplissent complètement la bande de valence. Par contre, pour le Germanium qui est normalement semi-conducteur, la contribution électronique doit être inexistante. Cependant, sur la même figure on peut voir que la nature semi-conductrice du Germanium n'est pas reproduite par le calcul car on voit que le bas de la bande de conduction est confondu avec le haut de la bande de valence. Cela est en réalité un problème bien connu de la DFT avec le Germanium en particulier et les semi-conducteurs en général. En effet, la DFT est connue pour sous-estimer le gap des semi-conducteurs et cette sous-estimation arrive à annuler le gap du Germanium. Cependant, comme on pourra le voir par la suite, cela ne détériore pas les résultats des propriétés thermodynamiques.

On peut voir que les résultats calculés sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux surtout pour le Germanium. L'exception notable est celle de la capacité calorifique à pression constante C_p du Calcium, qui bien que satisfaisante en dessous de 400 K commencent à s'écarter des points expérimentaux au delà de cette température. Cependant, il faut noter que l'accord est bien meilleur pour l'entropie et l'enthalpie ; mais à cause du fait que C_p est une quantité dérivée de H avec $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ les erreurs s'amplifient en passant de H à C_p . Aussi, on remarque que la contribution électronique permet de se rapprocher des valeurs expérimentales. L'apport de cette contribution est le plus évident pour C_p ou on voit qu'il amène une correction non négligeable.

Pour comparer les différentes approximations du paramètres de Gruneisen, on présente sur la figure (6.3) les mêmes propriétés thermodynamiques calculées avec trois approximations ; celle de Slater, de Dugdale-McDonald (DM) et celle du volume libre moyen (MFV). La contribution électronique est prise en compte pour le Calcium.

Dans le cas du Germanium, c'est l'approximation MFV qui donne le très bon accord avec l'expérimental. Pour le Calcium, en considérant l'enthalpie et l'entropie on remarque que les trois approximations sont très proches les une des autres, mais c'est l'approximation MFV qui reproduit le mieux l'entropie et c'est les approximations DM et Slater qui reproduisent l'enthalpie. Pour C_p , c'est l'approximation MFV qui est en accord avec l'expérimental jusqu'à 400 K mais au delà c'est l'approximation de Slater qui se rapproche le mieux de l'expérience. Ainsi, concernant l'enthalpie et l'entropie on peut conclure que l'approximation MFV reproduit convenablement l'ensemble des données expérimentaux. Enfin, notons que l'ordre des courbes reflète, comme attendu, l'ordre des différentes valeurs de la constante " a " dans la formule (5.39) pour chaque approximation.

6.3.2 Composés $CaGe_2$

Dans le chapitre (4) on a pu voir que, dans la composition $CaGe_2$, la structure $hR9 - N_2W$ s'est montré plus stable à 0 K. D'autres structures, présentaient des enthalpies de formation très proches de la de la structure $hR18$ reportée dans le diagramme de phases. Dans ce qui suit nous allons voir l'effet de la pression et de la température sur ces écarts énergétiques. Les structures considérées sont $hR9 - N_2W$, $hR18 - CaSi_2$, $hP3 - EuGe_2$ et $hP6$. La structure $hR18$ est celle du composé reporté dans le diagramme de phases. Ses propriétés structurales sont décrites dans le tableau (4.2). Les données des structures $hR9$ et $hP6$ sont regroupés dans le tableau (4.8). $hR9 - N_2W$ est la structure d'un polymorphe du composé $CaSi_2$. La structure $hP6$ est, comme précédemment mentionné, un polymorphe métastable du composé $CaGe_2$ observé expérimentalement ; notons aussi que cette structure n'est pas reportées dans le système Ca-Si à notre connaissance. La structure $hP3 - EuGe_2$ est une structure dérivée de la structure AlB_2 qui n'a pas été étudiée dans le chapitre (4). Elle cristallise dans le groupe d'espace $\overline{P3}m1$ (No. 164) exactement comme la structure $hP3 - CdI_2$ déjà étudiée (voir le tableau (4.2)) tout en ayant les mêmes degrés de liberté qui sont les deux paramètres de maille a et c et la coordonnée z dans la position $(2d) : 1/3, 2/3, z$. (voir la description de ces deux structures dans le tableau (6.3)). On peut voir que l'enthalpie de formation de la nouvelle structure $hP3 - EuGe_2$, qui est égale à -46.1 kJ/mol, est bien plus proche de l'enthalpie de formation de la structure présente sur le diagramme d'équilibre $hR18$ qui est égale à -47.95 kJ/mol ; alors que l'enthalpie de formation de $hP3 - CdI_2$ est très loin avec la valeur -37.98 kJ/mol. Cette grande différence entre ces deux structures qui ont pourtant les mêmes degrés de liberté, est en réalité due au fait que $hP3 - CdI_2$ représente un minimum local alors que le vrai minimum de l'énergie correspond à $hP3 - EuGe_2$. Pour visualiser ces deux minimums, on a représenté sur la figure (6.4) la variation de l'énergie totale des deux structures en fonction des degrés de liberté qui sont les deux paramètres de maille a et c et z qui est le paramètre libre dans la position $(2d)$. On constate bien que $hP3 - EuGe_2$ est plus stable que $hP3 - CdI_2$ avec deux majeurs différences : (i) le rapport c/a est supérieur à un pour $hP3 - EuGe_2$ mais légèrement inférieur à un pour $hP3 - CdI_2$ (ii) dans la structure $hP3 - CdI_2$ les deux atomes de Germanium sont pratiquement dans le même plan horizontal alors qu'il sont décalés dans $hP3 - EuGe_2$ l'un vers le haut et l'autre vers le bas (voir la figure (6.4)-(d)), le décalage étant contrôlé par le paramètre z . Notons enfin, que les paramètres relaxés de la structure $hP3 - CdI_2$ sont pratiquement ceux de $hP3 - AlB_2$ et le paramètre z qui est pourtant libre dans $hP3 - CdI_2$

prend la valeur 0.50003 qui est pratiquement égal à la valeur de $1/2$ qui lui permet de remonter au groupe d'espace plus symétrique de $hP3 - AlB_2$. Cette situation est confirmée lorsqu'on voit que même les enthalpies des deux structures, déjà publiées dans la référence (Bouderba 2011), ne diffèrent que par une quantité inférieure à la précision de nos calculs qui est de 0.1 kJ/mol. On peut alors conclure que notre structure $hP3 - CdI_2$ est en réalité la structure $hP3 - AlB_2$.

TAB. 6.3 – Paramètres calculés des structures des polymorphes $hP3$ dans la composition $CaGe_2$.

composé		positions atomiques				paramètres de maille (Å)		ΔH_f (kJ/mol)
		x	y	z	a	c		
$CaGe_2$		GGA						
prototype	$EuGe_2$	Ca (1a)	0	0	0	4.0576	4.9527	-46.1
sym. Pearson	$hP3$	Ge (2d)	1/3	2/3	0.3937			
groupe d'espace	$P\bar{3}m1$							
N°	164							
$CaGe_2$		GGA						
prototype	AlB_2	Ca (1a)	0	0	0	4.4257	4.2046	-37.91
sym. Pearson	$hP3$	Ge (2d)	1/3	2/3	1/2			
groupe d'espace	$P6/mmm$							
N°	191							
$CaGe_2$		GGA						
prototype	CdI_2	Ca (1a)	0	0	0	4.4263	4.1941	-37.98
sym. Pearson	$hP3$	Ge (2d)	1/3	2/3	0.50003			
groupe d'espace	$P\bar{3}m1$							
N°	164							

Du point de vue structural, toutes les structures considérées ont une particularité commune qui fait qu'ils présentent une structure lamellaire alternée. Une vue schématique de cette disposition lamellaire est représentée dans la figure (6.5) pour les quatre structures. Les atomes de Germanium forment une lamelle tridimensionnelle interposée entre deux couches planes de Calcium. La majeure différence entre ces structures est alors dans la séquence d'empilement des lamelles. $hP6$ a une séquence $ABAB\dots$, $hR9 - N_2W$ montre un empilement $ABCABC\dots$ et la séquence la plus compliquée correspond à $hR18$ qui est très allongée suivant l'axe c et présentant un empilement $AA'BB'CC'\dots$. La structure $hP3 - EuGe_2$ est la plus simple et ne présente qu'un seul type de lamelle de

FIG. 6.4 – Variation de l'énergie en fonctions des trois degrés de liberté a (a), c (b) et z (c) dans les deux structures $hP3 - CdI_2$ et $hP3 - EuGe_2$ au voisinage du minimum de l'énergie pour chaque structure montrant que $hP3 - CdI_2$ est en réalité un minimum local et le vrai minimum est obtenu pour $hP3 - EuGe_2$. Un schéma de la maille de la structure $hP3 - EuGe_2$ est aussi représenté (d). Remarquons que les atomes de Germanium ne sont pas dans le même plan horizontal.

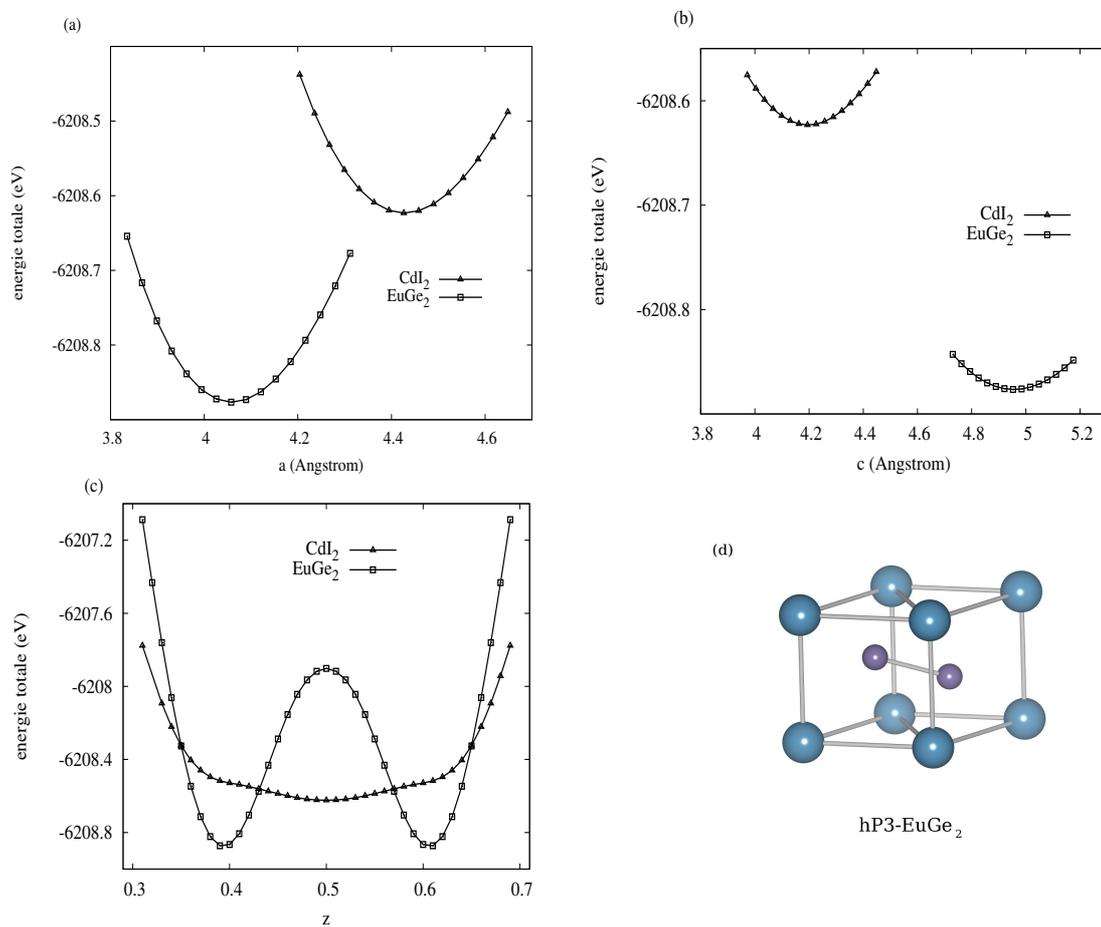


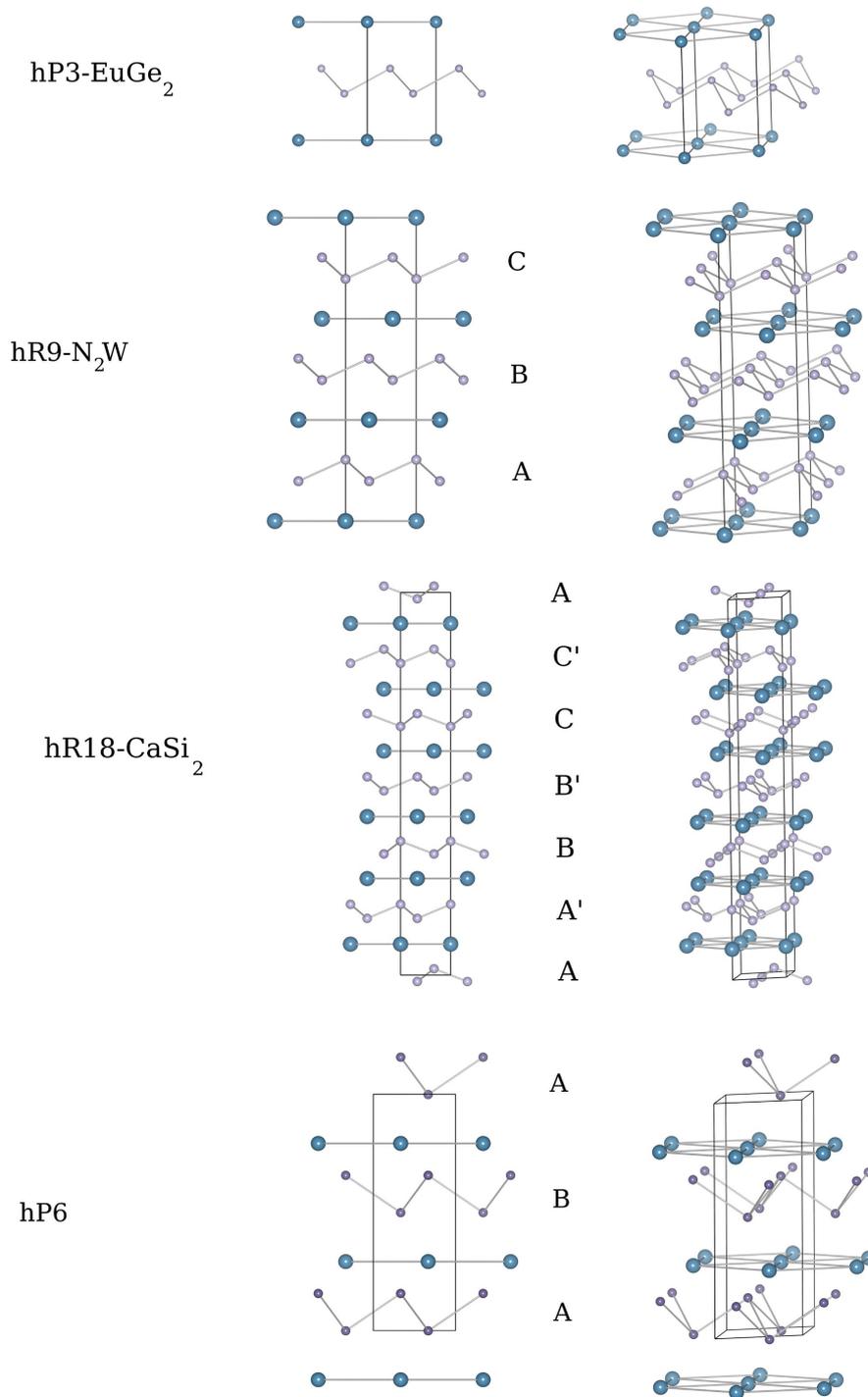
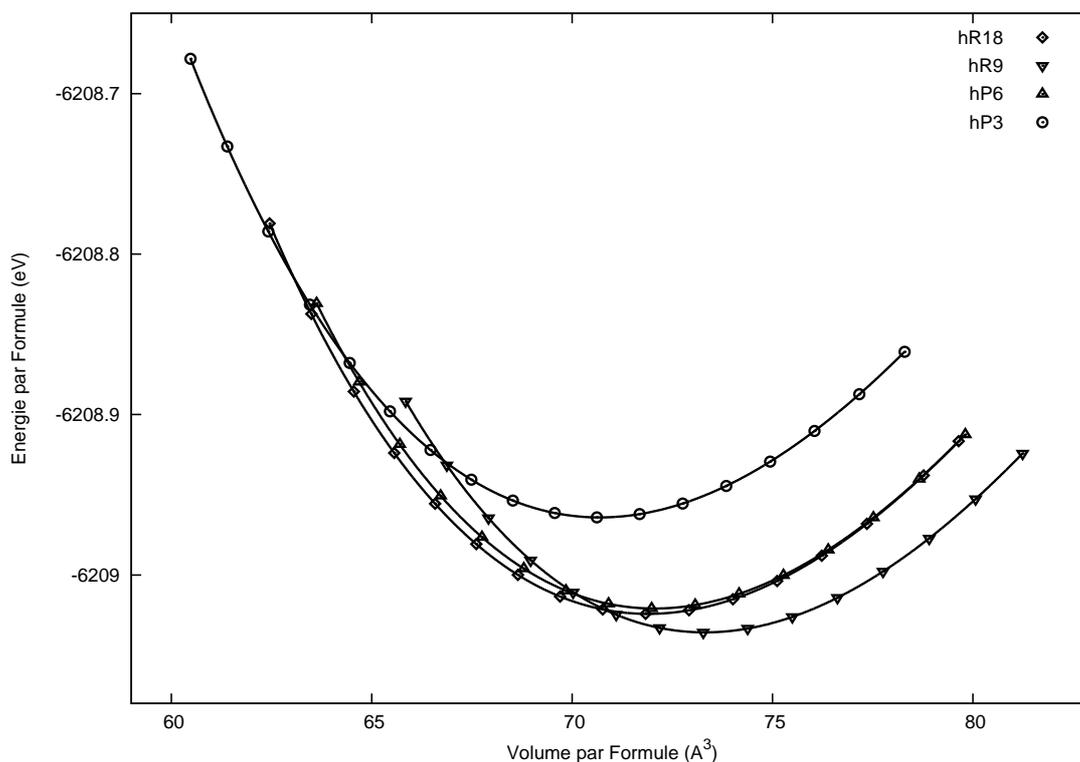
FIG. 6.5 – Représentation schématique des structures $hR9 - N_2W$, $hR18 - CaSi_2$, $hP3 - EuGe_2$ et $hP6$.

FIG. 6.6 – Equations d'états à 0 K des structures $hR9 - N_2W$, $hR18 - CaSi_2$, $hP3 - EuGe_2$ et $hP6$.

Germanium qui se répète identiquement.

Les équations d'état de ces quatre structures à 0 K sont représentées sur la figure (6.6). On peut voir que les écarts énergétiques entre la phase métastable $hP6$ et la phase stable $hR18$ sont très faibles. Cependant, la disposition relative de leurs équations d'états montre qu'aucune transformation n'est possible en augmentant la pression. Le résultat très intéressant concerne les deux phases $hR9$ et $hP3$. En effet, on constate que, en utilisant la construction de la tangente commune, l'augmentation de la pression permet de combler l'écart énergétique entre $hR9$ et $hR18$ et finit par stabiliser cette dernière. Si on augmente encore plus la pression on arrive à combler l'écart entre $hR18$ et $hP3$. On obtient alors une séquence de transition stable induite par la pression qui est $hR9 \rightarrow hR18 \rightarrow hP3$. Si on considère la transition vers l'état métastable $hP6$, on peut alors avoir la séquence $hR9 \rightarrow hP6 \rightarrow hP3$. Enfin, on peut aussi évoquer la possibilité de la transition directe $hR9 \rightarrow hP3$. Les pressions de ces différentes transitions statiques sont regroupées dans le tableau (6.4).

TAB. 6.4 – Différentes pressions de transition statiques entre les quatre structures $hR9$, $hP6$, $hR18$ et $hP3$ en (GPa) .

$hR9 \rightarrow hR18$	$hR18 \rightarrow hP3$	$hR9 \rightarrow hP6$	$hP6 \rightarrow hP3$	$hR9 \rightarrow hP3$
1.30	7.70	1.91	6.34	4.34

Pour calculer le coefficient de Poisson nécessaire dans le modèle de Debye-Gruneisen on a calculé les coefficients de rigidité de la phase $hP3$. les coefficients des autres phases ont déjà été calculés dans le tableau (4.9). Le tableau (6.5) regroupe les constantes des quatre phases ainsi que le coefficient de Poisson dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill. Comme pour les phases $hR18$, $hP6$ et $hR9$, les conditions de stabilité mécanique exprimées par les inégalités (4.5 - 4.8) sont parfaitement satisfaites par la phase $hP3$. Remarquons que le module de rigidité B_{VRH} varie très légèrement pour les quatre structures contrairement au module de cisaillement qui a un intervalle de variation plus étendu. Aussi, le module de Poisson varie significativement de 0.191 pour $hR9$ jusqu'à 0.251 pour $hP3$.

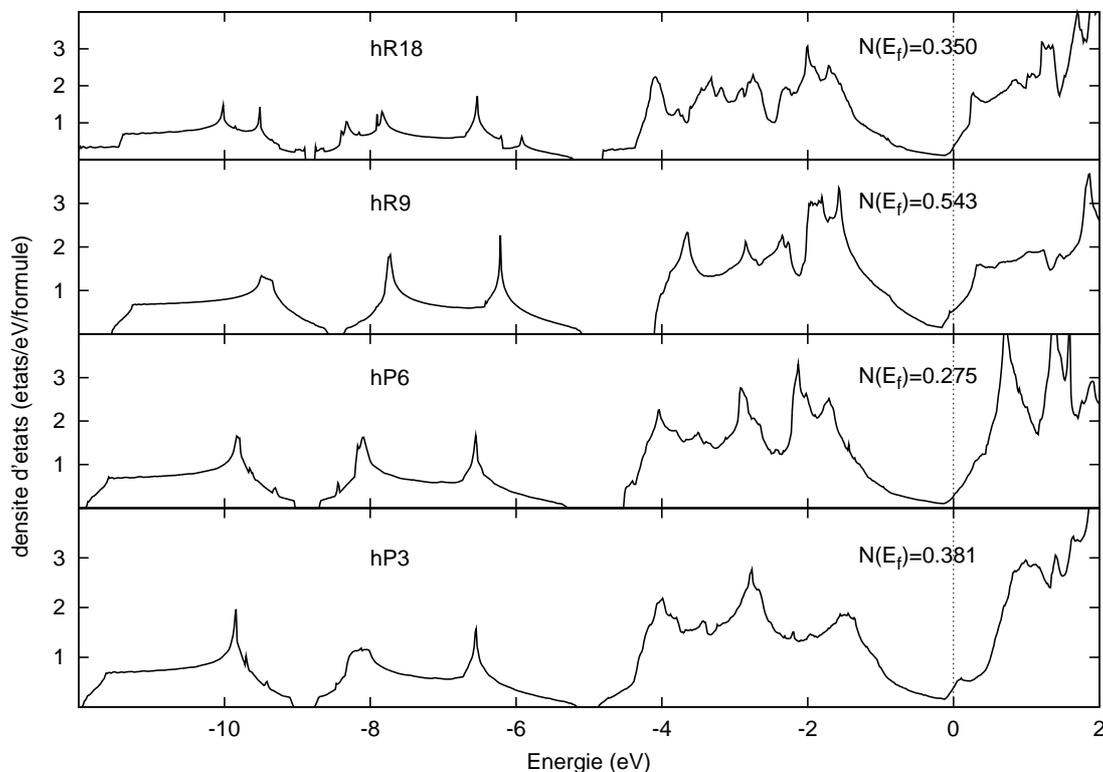
TAB. 6.5 – Constantes de rigidité calculées des polymorphes $hR18$, $hP6$, $hP3$ et $hR9$ dans la composition $CaGe_2$ (GPa).

structure	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	B_{VRH}	G_{VRH}	σ
$hR9$	103.4	24.0	22.7	108.5	37.4	50.4	39.3	0.191
$hR18$	98.0	32.0	27.8	77.8	36.9	49.5	33.6	0.223
$hP6$	93.8	37.7	27.8	79.4	37.2	50.0	31.8	0.238
$hP3$	99.6	43.5	28.1	65.4	34.0	49.9	29.8	0.251

Les densités des états électroniques qui seront utilisées pour calculer la contribution électronique dans les propriétés thermodynamiques des quatre structures, sont représentés sur la figure (6.9). Remarquons que les quatre densités d'états ont la même allure ce qui signifie que les quatre structures doivent présenter les mêmes mécanismes de cohésion. On peut aussi constater que le niveau de Fermi est proche du minimum d'un pseudo-gap avec des densités d'états $N(E_f)$ assez faibles (voir figure (6.1)) mais suffisantes pour donner un comportement métallique pour les quatre structures.

Les équations d'états à 0 K, le coefficient de Poisson et les densités des états électroniques ainsi calculées, nous permettent d'introduire l'effet de la température sur la stabilité des quatre structures. On peut, en premier lieu, comparer nos résultats aux seuls résultats expérimentaux disponibles qui sont ceux de la structure $hR18$. Dans le tableau (6.6) on compare l'énergie libre de Gibbs de formation, l'enthalpie et l'entropie de formation de cette phase avec les résultats expérimentaux de Notin et al. (Notin 1995).

FIG. 6.7 – Densités des états électroniques des structures $hR9 - N_2W$, $hR18 - CaSi_2$, $hP3 - EuGe_2$ et $hP6$. Notons que la densité est donnée par formule.



On note un bon accord entre le calcul et l'expérimental avec une légère sous-estimation de l'énergie libre de Gibbs de formation de près de 2 kJ/mol. L'enthalpie de formation est sous-estimée de près de 1 kJ/mol. Aussi, l'entropie de formation est correctement négative mais sous-estimée de seulement 1 J/mol/K.

TAB. 6.6 – Énergie libre de Gibbs de formation, l'enthalpie et l'entropie de formation de la phase $hR18$ calculées avec l'approximation MFV du coefficient de Gruneisen et comparés aux résultats expérimentaux à $T=1000$ K (Notin 1995).

	ΔG_f (kJ/mol)	ΔS_f (J/mol/K)	ΔH_f (kJ/mol)
Calc.	-45.1	-3.5	-48.6
exp.	-47.2 ± 0.7	-2.5 ± 0.2	-49.7 ± 1.9

Sur la figure (6.8.a) on peut voir l'évolution de l'énergie libre de Gibbs totale (incluant la contribution vibrationnelle et électronique) en fonction de la température des quatre structures à pression nulle. On constate que cette énergie libre diminue en fonction de la température mais avec une pente différente pour chaque structure. Cette pente est directement reliée à l'entropie de chaque phase qui est donnée par la relation $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$.

Une plus grande entropie provoque une plus grande diminution de l'énergie libre de Gibbs et donc une plus grande stabilisation de la phase. Les entropies correspondant aux quatre phases sont représentées sur la figure (6.8.b). Ces entropies provoquent des changements des différences entre les énergies libres de Gibbs de chaque phase par rapport aux trois autres ce qui constitue une évaluation quantitative de la variation des stabilités relatives des ses structures. Le résultat important est alors de voir que les pentes différentes provoquent des croisements multiples entre les énergies libre de Gibbs ce qui constitue une inversion des ordres de stabilité. Une représentation plus claire des ces inversions est reproduite sur la figure (6.8.c). Elle montre l'évolution de la différence entre l'énergie libre de Gibbs de chacune des phases $hP3$, $hP6$ et $hR9$ et la phase $hR18$ ($G_i - G_{hR18}, i = hP3, hP6, hR9$). Ainsi, on constate que la structure $hR9$, qui a l'entropie la moins importante, devient de moins en moins stable par rapport à toutes les autres phases. D'un autre côté la structure $hP6$, qui a une entropie plus importante que $hR18$, gagne en stabilité et devient plus stable que cette dernière à 146 K et plus stable que $hR9$ à 155 K et représente alors l'état fondamental dans le reste de l'intervalle de température étudié. Ce résultat concernant la stabilité relative des deux phases $hP6$ et $hR18$ est très important même s'il paraît surprenant. En effet, Le fait que la phase $hR18$ soit la phase acceptée dans le diagramme de phases n'a jamais été remis en cause. Cependant, Tobash et al. ((Tobash 2007)), qui ont mis en évidence l'existence de la phase $hP6$, sont arrivés à la conclusion suivante : si on arrive à assurer des conditions qui stimulent la diffusion lors de la préparation du composé $CaGe_2$, on obtient invariablement la structure $hP6$ et pas la structure $hR18$. Ceci est une claire indication que, si le processus de préparation n'est pas entravé par des considérations cinétiques, on obtient tout à fait naturellement la phase stable $hP6$. L'autre fait important est que la phase $hP3$ présente constamment l'entropie la plus importante et gagne en stabilité par rapport à toutes les autres phases. Elle surpasse en stabilité $hR9$ à 618 K et $hR18$ à 1044 K. Cependant, cet avantage entropique de $hP3$ se montre insuffisant pour représenter un nouvel état fondamental au dépend de $hP6$ jusqu'à la température de fusion.

Sur le même graphe précédent (6.8.c) et à titre comparatif, on a représenté les différences précédentes avec et sans la contribution électronique. On constate que la contribution électronique n'amène qu'une très légère correction aux différences.

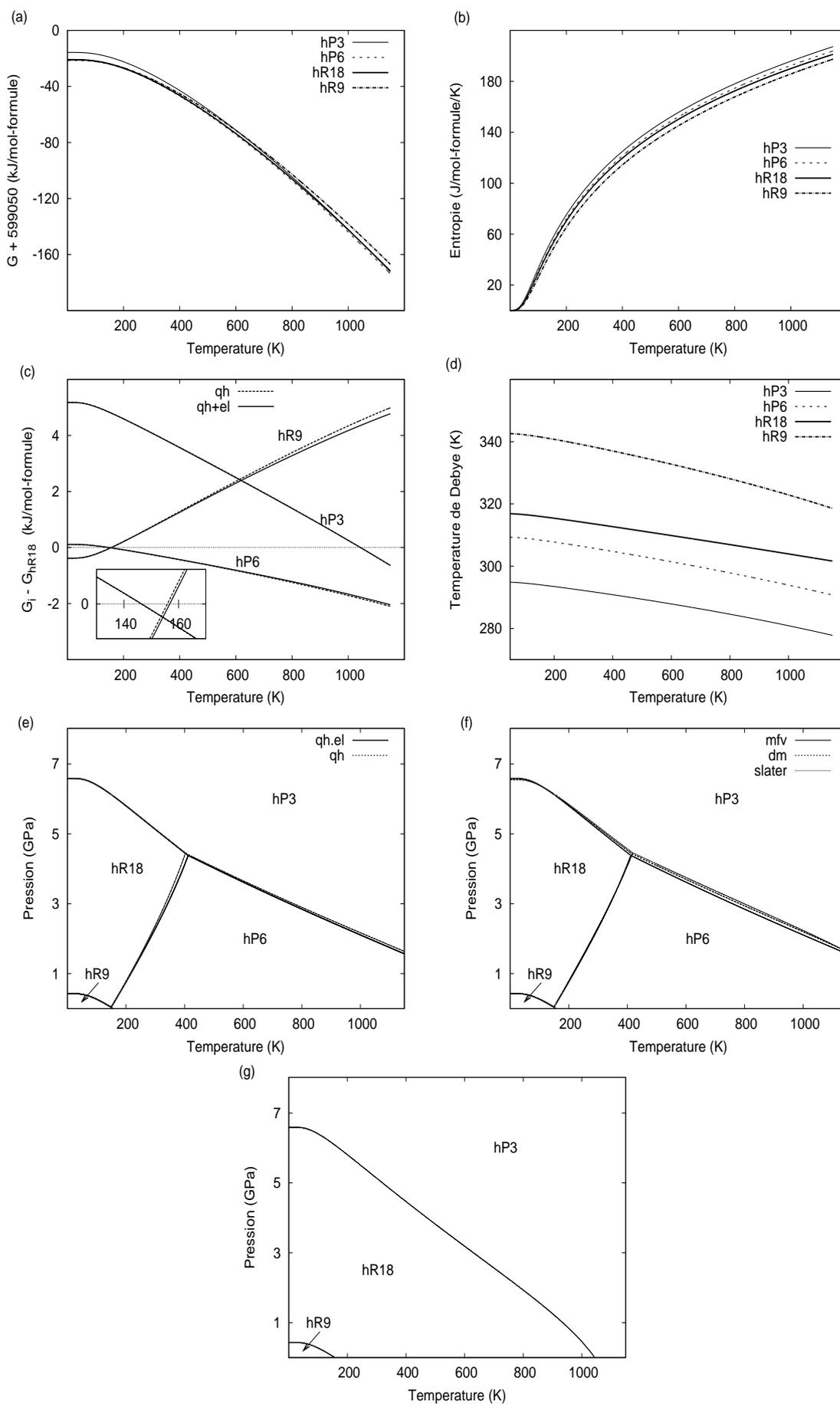
Notons que si on considère la $hP3$ on voit que 1050 K sont suffisants pour inverser l'ordre de stabilité par rapport à $hR18$; alors qu'au début on avait une différence de près de 2 kJ/mol (notez que les énergies sur le graphe sont données par formule).

TAB. 6.7 – Comparaison entre les pressions de transition statiques et celles incluant l'effet des vibrations résiduelles entre les quatre structures $hR9$, $hP6$, $hR18$ et $hP3$ en (GPa) à 0 K .

	$hR9 \rightarrow hR18$	$hR18 \rightarrow hP3$	$hR9 \rightarrow hP6$	$hP6 \rightarrow hP3$	$hR9 \rightarrow hP3$
statique	1.30	7.70	1.91	6.34	4.34
dynamique	0.43	6.59	0.62	5.74	3.39

Enfin, on peut aussi calculer les mêmes pressions de transitions affichées dans le tableau (6.4) mais en prenant en considérations la contribution des vibrations résiduelles à 0 K. Une comparaison entre les deux est affichée dans le tableau (6.7). On constate une réduction systématique de toutes les pressions considérées. Cette situation se comprend en remarquant que l'énergie vibrationnelle résiduelle donnée par $\frac{9}{8} \nu k \Theta_D$ est proportionnelle à la température de Debye. L'écart énergétique statique entre deux phases est alors modifié par l'apport d'une quantité proportionnelle à la différence entre les deux températures de Debye des deux phases. Une différence négative diminue l'écart et une différence positive augmente l'écart. Dans notre cas ces différences sont toujours négatives pour toutes les transitions considérées. Cela est visible sur la figure (6.8.d) où on voit l'évolution de la température de Debye avec la température. A 0 K, et même aux autres températures, on remarque que l'ordre des températures donne des différences entre les températures de Debye qui réduisent l'écart énergétique entre les phases pour toutes les transitions considérées.

Jusqu'à présent on a vu l'effet de la pression et de la température indépendamment l'une de l'autre. La pression agit à travers le terme PV qui privilégie les phases à faible volume atomique. La température agit en privilégiant les phases à grande entropie. En réalité, il est possible d'étudier l'effet des deux paramètres en même temps. Pour voir cela, et en utilisant la construction précédente des différences des énergies libres de Gibbs, on peut obtenir un diagramme des phases en deux dimensions représentant les domaines d'existence de chaque phase en fonction de la pression et de la température. Un tel diagramme est représenté sur la figure (6.8.e). La première observation importante est que la phase $hR18$, comme précédemment noté, apparaît en augmentant la pression mais la pression nécessaire pour la stabiliser diminue avec la température. Aussi, on remarque que la pression favorise $hR18$ au dépend de $hP6$ mais, au contraire, la température favorise $hP6$ au dépend de $hR18$. C'est pour cela que la température de transition entre les deux phases augmente en augmentant la pression et la pression de transition augmente en augmentant la température. La structure $hP3$ montre la plus grande stabilité aux hautes pressions et les pressions de transition entre $hP3$ et $hR18$ et entre $hP3$ et $hP6$

FIG. 6.8 – Propriétés thermodynamiques des structures *hR9*, *hR18*, *hP3* et *hP6* en fonction de la température.

diminuent en augmentant la température. Cela signifie que la pression et la température favorisent $hP3$ au dépend des autres phases. Sur la même figure on peut noter que la contribution électronique ne modifie appréciablement le diagramme que sous la forme d'un léger décalage de la ligne séparant $hR18$ de $hP3$ et un autre décalage plus prononcé de la ligne séparant $hP3$ de $hP6$.

On peut remarquer la présence de deux points triples présentant des équilibres invariants. Dans l'approximation du volume libre moyen du paramètre de Gruneisen, le premier point triple se situe à $P = 0.04$ GPa et $T = 149$ K qui permet la coexistence des trois phases $hR9$, $hR18$ et $hP6$. Le second à $P = 4.37$ GPa et $T = 411$ K qui permet la coexistence des trois phases $hP3$, $hR18$ et $hP6$.

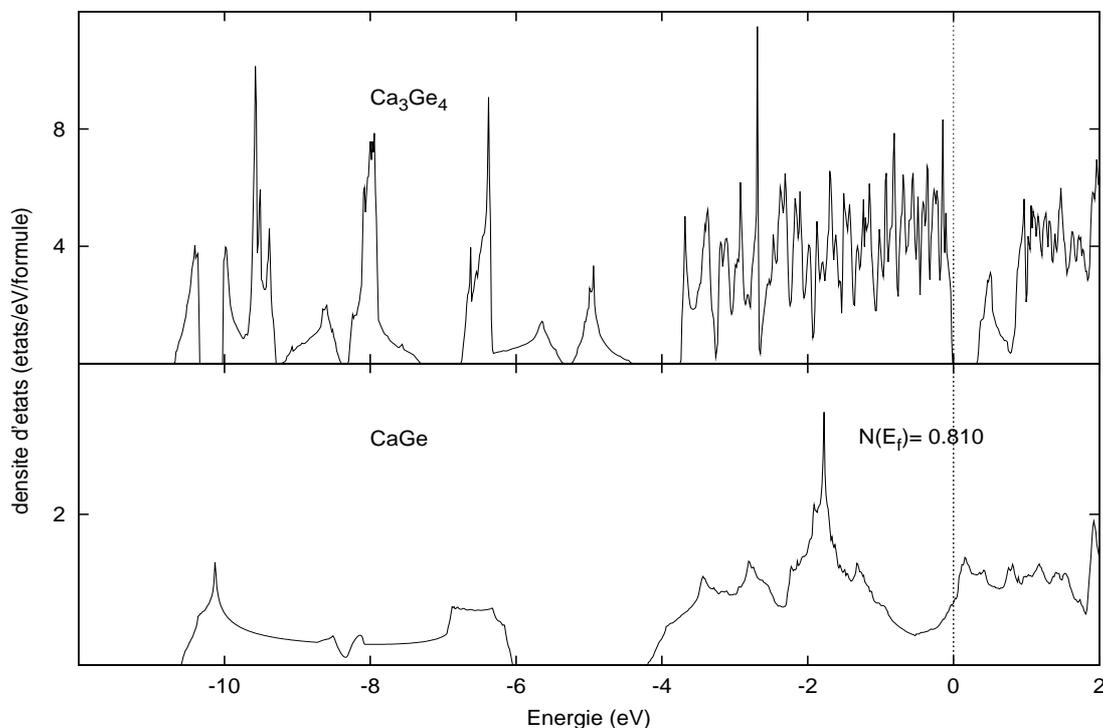
Les résultats montrent que l'existence de la phase $hR18$ à pression nulle ne peut être que sous forme métastable car la phase $hP6$ est favorisée par l'entropie sur tout l'intervalle de température mais la différence énergétique entre les deux est très faible et est inférieure à 1 kJ/mol. Si on ne considère pas cette dernière structure on obtient un diagramme métastable présenté sur la figure (6.8.g) qui est en parfait accord avec l'expérimental mais laisse voir que le polymorphe $hP3$ doit apparaître à la température $T = 1044$ K. Cette température est pratiquement égale à la température de l'effet thermique inexplicée à $T = 1048$ K.

6.3.3 Composé Ca_3Ge_4

Les calculs à 0 K ont montré que ce composé hypothétique n'était au dessus de la ligne de l'état fondamental que d'une dizaine de meV. cet écart est très faible et tout à fait susceptible d'être surmonter par l'entropie en augmentant la température. Le cas des composés $CaGe_2$ de la sous-section précédente est un parfait exemple d'une telle situation. Pour vérifier cela, il faut analyser les effets de la température sur les composés $CaGe$, Ca_3Ge_4 et $CaGe_2$ conjointement. Les données concernant le composé $hR18$ ont déjà été exposé dans la sous-section précédente. Il reste à évaluer les propriétés thermodynamiques des deux autres composés $CaGe$, Ca_3Ge_4 .

Dans le tableau (6.8) on présente les coefficients de rigidité du $CaGe$ et du Ca_3Ge_4 . Le $CaGe$ cristallise dans le système orthorhombique et doit donc avoir neuf coefficients indépendants ; tandis que le Ca_3Ge_4 cristallise dans le système hexagonal et possède cinq coefficients indépendants. Sur le même tableau on présente aussi les module de rigidité et le module de cisaillement calculées dans le cadre de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill pour une solide polycristallin. Les formules correspondant au système orthorhombique

FIG. 6.9 – Densités des états électroniques des structures *hP42* et *oC8* donnée par formule. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi dans le structure métallique *oC8* alors qu'il est ajusté au sommet de la bande valence du composé Ca_3Ge_4 qui est semi-conducteur.



sont (5.54-5.57) et celles du système hexagonal (5.42-5.45).

TAB. 6.8 – Constantes de rigidité calculés des composés $CaGe - oC8$ et $Ca_3Ge_4 - hP42$ (GPa).

structure	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B_{VRH}	G_{VRH}	σ
<i>oC8</i>	90.0	24.7	26.4	86.2	22.3	91.7	32.9	44.8	31.3	46.1	34.5	0.201
<i>hP42</i>	93.9	27.2	23.2			95.4			28.8	47.5	32.1	0.226

Les densités des états électronique du Ca_3Ge_4 et du $CaGe$ sont représentées sur la figure (6.9). On constate que le Ca_3Ge_4 présente un gap de près de 0.4 eV ce qui lui donne un caractère semi-conducteur. La contribution électronique sera donc ignorée pour ce composé. Au contraire, le $CaGe$ présente une nature métallique avec une densité d'états assez conséquente au niveau de Fermi. On doit alors prendre en considération la contribution électronique de ce composé.

Dans le tableau (6.9) on reporte le résultat du calcul de l'énergie libre de Gibbs de formation du $CaGe$ ainsi que sont enthalpie et entropie de formation comparées aux résultats expérimentaux. Comme pour le $CaGe_2$ on a un bon accord avec l'expérimental

avec des écarts qui sont de l'ordre de quelques kilo-joules pour l'enthalpie et l'énergie libre de Gibbs de formation, et de l'ordre de 2 J/mol/K pour l'entropie.

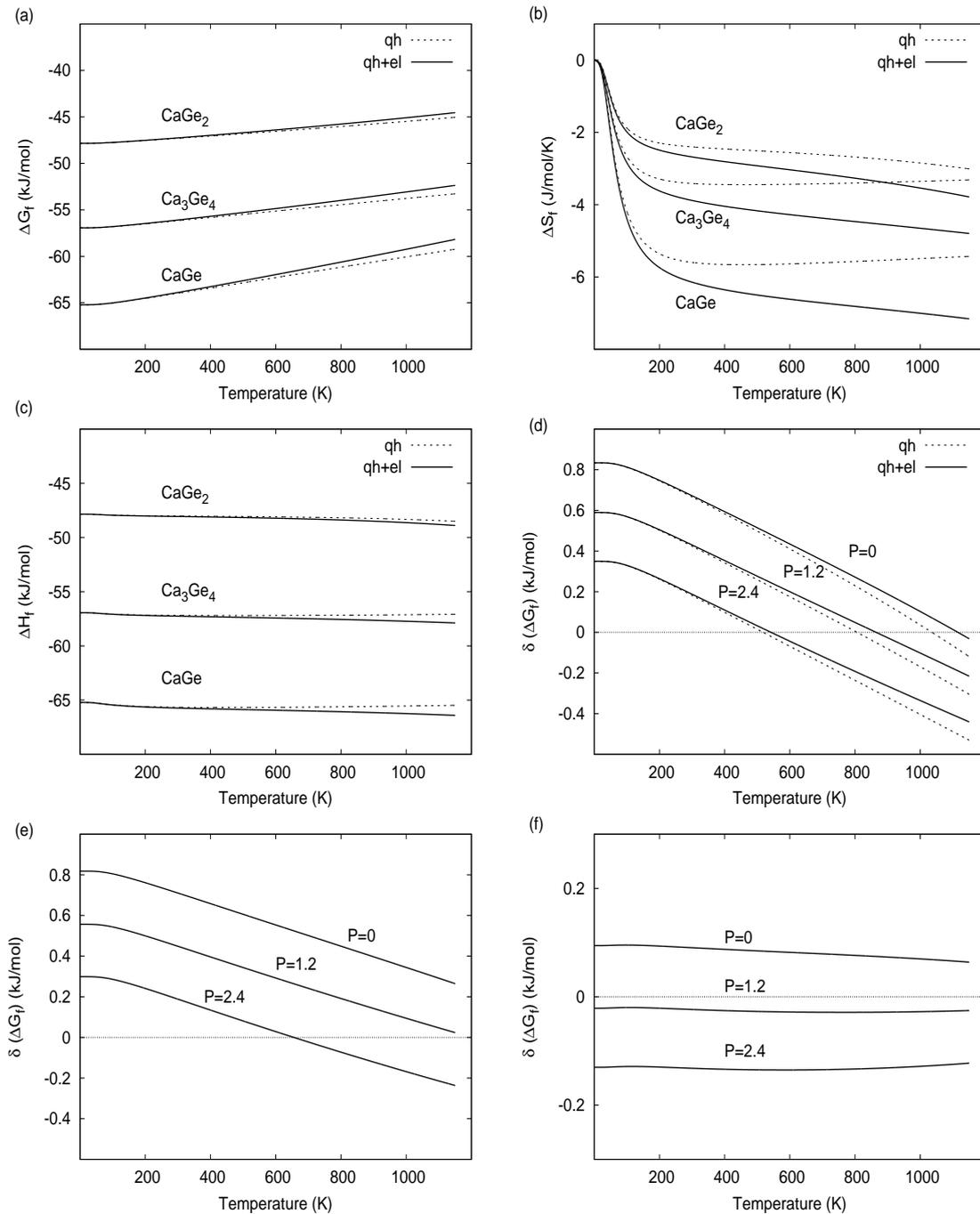
TAB. 6.9 – Énergie libre de Gibbs de formation, l'enthalpie et l'entropie de formation du composé $CaGe$ comparés aux résultats expérimentaux à $T=1000$ K (Notin 1995).

	ΔG_f (kJ/mol)	ΔS_f (J/mol/K)	ΔH_f (kJ/mol)
Calc.	-59.2	-7.0	-66.2
exp.	-62.8 ± 1	-5.0 ± 0.2	-67.8 ± 2.8

Sur la figure (6.10) on présente les propriétés thermodynamiques de formation des phases $CaGe$, Ca_3Ge_4 et $CaGe_2$ en fonction de la température. L'énergie libre de Gibbs de formation (6.10.a) des trois phases présente une (légère) pente positive signifiant une diminution de la stabilité des trois phases en augmentant la température. Cette pente est donnée par l'entropie de formation qui est représentée sur la figure (6.10.b) avec un signe opposé $-\Delta S_f$. On remarque alors que c'est l'énergie libre de Gibbs de formation du $CaGe_2$ qui diminue le plus rapidement suivie par le Ca_3Ge_4 ensuite le $CaGe$. On note aussi que, Au delà de la température ambiante, la variation de l'entropie de formation est assez réduite. Elle n'augmente, en valeur absolu, que d'une valeur pratiquement égale à 1 J/mol/K à la fin de l'intervalle de température étudié pour les trois composés. Les enthalpies de formation sont aussi pratiquement constantes en fonction de la température (6.10.c). Les variations sont inférieurs à 1 kJ/mol sur tout l'intervalle de température étudié au delà de la température ambiante.

La stabilisation de la phase Ca_3Ge_4 est relié à la quantité importante δ (ΔG_f) qui est la distance entre l'énergie libre de Gibbs de formation du composé Ca_3Ge_4 est la ligne de l'état fondamentale joignant le $CaGe$ au $CaGe_2$. Elle est représentée sur la figure (6.10.c) en fonction de la température à trois pressions différentes 0, 1.2 et 2.4 GPa. On constate que, à pression nulle, le composé Ca_3Ge_4 se rapproche de plus en plus de ligne de fond et doit finir par faire partie de l'état fondamental à $T = 1115$ K ce qui correspond, pratiquement, à la température du palier au niveau duquel il faut commencer à considérer le liquide. L'augmentation de la pression permet de stabiliser encore plus ce composé et déjà à $P = 2.4$ GPa son apparition se fait à $T = 541$ K. On constate aussi que la contribution électronique retarde la stabilisation de ce composé d'une manière de plus en plus prononcée on diminuant la pression car l'effet de cette contribution se fait le plus sentir aux hautes températures. Cette effet de la contribution électronique se comprend dans le sens ou uniquement les deux composés $CaGe$ et $CaGe_2$ ont cette contribution ce qui augmente leurs entropies et atténue la stabilisation du Ca_3Ge_4 . Cependant, il faut noter que

FIG. 6.10 – Propriétés thermodynamiques de formation des composés $CaGe$, Ca_3Ge_4 et $CaGe_2$ en fonction de la température (a,b,c). "qh+el" correspond aux calculs avec la contribution électronique et "qh" sans cette contribution. La stabilité de la phase Ca_3Ge_4 est jugée par la distance séparant son énergie libre de Gibbs de la ligne joignant le $CaGe$ au $CaGe_2$. Elle est notée $\delta (\Delta G_f)$ et calculée pour les trois structures possibles $hR18$ (d) $hP6$ (e) et $hP3$ (f) en fonction de la température à trois pressions représentatives.



la température de transition $T = 1115$ K à pression nulle est plus élevée que la température de transition $hR18 \rightarrow hP3$ qui se fait à $T = 1044$ K. Cette nouvelle référence pour déterminer la stabilité du Ca_3Ge_4 ne permet pas sa stabilisation à pression nulle comme on peut le voir sur la figure (6.10.f) qui représente $\delta(\Delta G_f)$ par rapport à la ligne joignant le $CaGe$ au $CaGe_2$ mais ce dernier a cette fois la structure $hP3$. On remarque que cette distance de la ligne de fond est pratiquement stable en fonction de la température. Cela veut simplement dire que la pente de la diminution de l'énergie libre de la moyenne pondérée des énergies libre de Gibbs des composés $CaGe$ et $CaGe_2$ est pratiquement égale à la pente de la diminution de l'énergie libre de Gibbs du Ca_3Ge_4 ; alors que cette dernière était plus importante que celle de la moyenne pondérée lorsqu'il s'agissait de la structure $hR18$. Cela s'explique parfaitement en remarquant que l'entropie de la phase $hP3$ est supérieure à celle de la phase $hR18$. Par contre, l'augmentation de la pression stabilise le Ca_3Ge_4 et déjà à $P = 1.2$ GPa il est stable sur tout l'intervalle de température. D'un autre côté, si on considère le diagramme stable qui est celui qui fait apparaître la phase $hP6$, on voit sur la figure (6.10.e) qui représente $\delta(\Delta G_f)$ par rapport à la ligne de fond lorsque le $CaGe_2$ a la structure $hP6$, que le Ca_3Ge_4 est stabilisé par la température. Cependant, l'intervalle de température n'est pas suffisant pour lui permettre d'inverser le signe de $\delta(\Delta G_f)$ à pression nulle. Mais, encore une fois, la pression le stabilise encore plus et on constate qu'il apparaît à une température proche de 620 K à $P = 2.4$ GPa. Notons aussi, que l'entropie de $hP6$ est intermédiaire entre $hP3$ et $hR18$ ce qui explique que la stabilisation par la température du Ca_3Ge_4 lorsque le $CaGe_2$ a une structure $hP6$ est moins prononcée que lorsqu'il a une structure $hR18$ mais plus prononcée que lorsqu'il a la structure $hP3$.

6.4 Conclusion

Le modèle de Debye-Gruneisen nous a permis d'étudier l'effet de la pression et de la température sur le polymorphisme du composé $CaGe_2$ et la stabilité du nouveau composé Ca_3Ge_4 . Ainsi plusieurs faits importants peuvent être mentionnés :

- i. Les calculs permettent de prédire l'existence d'une nouvelle phase $hP3 - EuGe_2$ qui peut apparaître à haute pression et/ou haute température.
- ii. A $T=0$ K c'est la phase $hR9 - N_2W$ qui montre la plus grande stabilité mais l'augmentation de la pression permet d'obtenir la phase $hR18$ acceptée dans le diagramme des phases. L'augmentation ultérieure de la pression provoque la tran-

sition $hR18 \rightarrow hP3$ qui se passe à $T = 1044$ K ce qui correspond pratiquement à la température de l'effet thermique inexpliqué à $T = 1048$ K. Il est alors tout à fait légitime d'évoquer la possibilité qu'il soit en relation avec la formation ou la dissolution de l'une ou de l'autre des deux phases.

- iii. Le fait surprenant est que, à pression nulle, l'augmentation de la température fait apparaître la phase $hP6$ au lieu de la phase $hR18$ qui est alors métastable mais la stabilisation se fait avec une différence énergétique très faible en étant inférieur à 1 kJ/mol jusqu'à la température de Fusion.
- iv. Un diagramme des phases P-T des polymorphes du composé $CaGe_2$ a été calculé. Il permet d'identifier les domaines d'existence des phases $hP3$, $hP6$, $hR9$ et $hR18$ en fonction de la température et de la pression. Un autre diagramme qu'on peut qualifier de métastable, d'après les calculs, qui ne contient pas la phase $hP6$ a aussi été calculé et laisse voir l'apparition de la phase $hP3$ à haute température à pression nulle.
- v. Le nouveau composé Ca_3Ge_4 est favorisé à la fois par la température et la pression. A pression nulle, sa stabilisation se passe à la température $T = 1115$ K, ce qui correspond pratiquement à la température du palier $Liq \leftrightarrow CaGe + CaGe_2$, lorsque le $CaGe_2$ a la structure $hR18$. Cette température de transition diminue en augmentant la pression.
- vi. Dans le diagramme stable dans lequel le $CaGe_2$ a la structure $hP6$, la température n'est pas suffisante pour faire apparaître le Ca_3Ge_4 . La pression est alors nécessaire pour le stabiliser. Et même dans le diagramme métastable pour lequel le $CaGe_2$ a la structure $hR18$, ce dernier doit subir une transition vers la structure $hP3$ avant la stabilisation du Ca_3Ge_4 qui nécessite alors une augmentation de pression pour être stable.

Modélisation CALPHAD

Sommaire

7.1 Introduction	93
7.2 Modèles thermodynamiques	94
7.2.1 Éléments purs	94
7.2.2 Composés intermétalliques	95
7.2.3 Liquide	95
7.3 Méthodologie d'optimisation	96
7.4 Résultats et discussion	97
7.5 Conclusion	101

7.1 Introduction

"CALPHAD" est un acronyme pour "CALculation of PHase Diagram". C'est une méthode qui permet d'obtenir une description mathématique d'un diagramme de phase et des données thermodynamiques qui sont en relation avec ce diagramme. Cette modélisation se concentre alors sur l'évaluation de la grandeur fondamentale qui est l'énergie libre de Gibbs des différentes phases d'un système et son évolution en fonction de la température, de la concentration et de la pression. Une fois les énergies libre de Gibbs déterminées, il est possible de connaître les phases présentes dans le système et leurs proportions dans les conditions souhaitées en minimisant l'énergie libre de Gibbs du système. Cela représente un atout considérable, car une bonne description permet d'obtenir, par interpolation ou extrapolation, des informations très importantes qui peuvent être très difficiles, voir impossibles, à obtenir expérimentalement. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'il s'agit des systèmes complexes qu'on trouve couramment dans l'industrie qui peuvent contenir facilement une dizaine d'éléments.

En pratique, pour décrire l'énergie libre de Gibbs, un modèle mathématique paramétrique est assigné à chacune des phases faisant partie du système. Les paramètres

de chaque modèle sont alors *optimisés* de sorte à reproduire le diagramme des phases et les données thermodynamiques du système en minimisant l'énergie libre de Gibbs de tout le système. Le calcul consiste alors à mener un fit moindre carrés qui minimise les erreurs quadratiques par rapport aux données disponibles. En cela, la méthode CALPHAD, est alors une méthode semi-empirique. L'issue de l'optimisation nous donne un ensemble de données mutuellement consistantes.

En toute légitimité, les données utilisés sont les données expérimentales concernant le diagramme des phase et potentiellement toute propriétés thermodynamiques mesurées. Cependant, les chapitres précédents montrent que certains résultats ab-initio représentent une source de données tout à fait fiable et à la hauteur des données expérimentales en terme de précision. Cela signifie que, lorsqu'on manque de données expérimentales, ces calculs sont en mesure de produire les chiffres qui manquent en ayant une valeur prédictive. Dans la suite de ce travail nous proposons une révision de l'optimisation du système Ca-Ge qui a déjà été réalisée (*Djaballah 2010*) en se basant sur les résultats ab-initio obtenus.

7.2 Modèles thermodynamiques

L'entité basique traitée est l'énergie libre de Gibbs G . Elle est donnée par $G = U + PV - TS$ qui est identique à $G = H - TS$. En minimisant cette quantité on arrive à l'état d'équilibre d'un système à pression et température constantes qui sont les deux variables faciles à contrôler expérimentalement. Le modèle mathématique utilisé dans la description diffère suivant la nature de la phase. Dans le système Ca-Ge on doit traiter les éléments purs, les composés définis et le liquide. Les différents modèles correspondant à ces trois cas sont brièvement décrit dans la suite.

7.2.1 Éléments purs

Les éléments purs considérés sont le Calcium et le Germanium. Dans le diagramme des phases on trouve le Calcium sous forme liquide ou solide qui, à sont tour, correspond à deux phases l'une cubique à faces centrées et l'autre cubique centrée. Le Germanium est traité dans la phase liquide et la phase solide dans la structure diamant. Pour Chaque élément i ($i = Ca, Ge$) dans la phase ϕ ($\phi = liquide, cfc, cc, diamond$) correspond une fonction différente de l'énergie libre de Gibbs mais en ayant la même forme paramétrique

adoptée par la SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) qui est la suivante :

$$G_i^\phi = {}^0G_i^\phi - H_i^{SER} = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad (7.1)$$

les constantes à optimiser pour réaliser le fit sont a, b, c, d, e, f, g et h . L'énergie libre de Gibbs absolue ${}^0G_i^\phi$, qui est définie à une constante additive près, est alors conventionnellement donnée par rapport à l'enthalpie H_i^{SER} à $T = 298.15$ K de l'élément i dans son état de référence stable qui est la phase avec la structure *cf*c pour le Calcium et celle avec la structure diamant pour le Germanium. Ces fonctions pour les éléments purs sont disponibles dans la base de données de Dinsdale (*Dinsdale 1991*).

7.2.2 Composés intermétalliques

Les composés intermétalliques sont considérés comme étant des composés à stoechiométrie parfaite. Si on choisi comme référence la moyenne pondérée des enthalpies des éléments purs dans leur état stable, l'énergie libre de Gibbs d'un composé Ca_pGe_q est alors exprimée comme suit :

$$G^{Ca_pGe_q} = \frac{p}{p+q} H_{Ca}^{SER} + \frac{q}{p+q} H_{Ge}^{SER} + \Delta H_f^{Ca_pGe_q} - T\Delta S_f^{Ca_pGe_q} \quad (7.2)$$

les deux paramètres enthalpie et entropie de formation sont les deux paramètres à optimiser. Aussi, ils sont considérés comme indépendants de la température en ayant une valeur constante. Cette approximation est consistante avec les résultats obtenus dans le chapitre précédent. On a pu constater que la variation de ces deux quantités en fonction de la température s'est montrée très réduite en étant inférieures à 1 kJ/mol pour l'enthalpie de formation et pratiquement égale à 1 J/mol/K pour l'entropie de formation des composés étudiés ($CaGe$, $CaGe_2$ et Ca_3Ge_4).

7.2.3 Liquide

Si on considère le liquide comme une solution substitutionnelle, on peut exprimer son énergie libre de Gibbs de la manière suivante :

$$G^{Liq} = {}^{ref}G^{Liq} + {}^{mix}G^{Liq} \quad (7.3)$$

le premier terme ${}^{ref}G^{Liq}$ est la somme pondérée des énergies libres de Gibbs des deux éléments :

$${}^{ref}G^{Liq} = x_{Ca}G_{Ca}^{Liq} + x_{Ge}G_{Ge}^{Liq} \quad (7.4)$$

si on considère qu'on a une môle d'atomes dans la solution alors x_{Ca} et x_{Ge} sont les fractions molaires des deux éléments dans la solution. Ce terme correspond alors simplement à l'énergie libre de Gibbs de la quantité de matière constituée par les deux éléments avant la constitution de la solution. Cependant, si on mélange cette quantité de matière, l'énergie libre de Gibbs n'est plus la simple somme précédente mais doit être corrigée par le second terme causé par le mélange $^{mix}G^{Liq} = ^{mix}\Delta H^{Liq} - T^{mix}\Delta S^{Liq}$. L'évaluation de ce terme peut alors commencer par le cas le plus simple qui est celui où l'enthalpie de mélange $^{mix}\Delta H^{Liq} = 0$. Dans ce cas, l'entropie de mélange $^{mix}\Delta S^{Liq}$ est purement d'origine configurationnelle en favorisant un désordre complet. Elle peut être estimée en passant par la relation de Boltzman $S = k \ln W$ et l'approximation de Stirling. On obtient alors :

$$^{mix}G^{Liq} = ^{id}G^{Liq} = -T^{mix}\Delta S^{Liq} = RT [x_{Ca} \ln(x_{Ca}) + x_{Ge} \ln(x_{Ge})] \quad (7.5)$$

ce genre de solution est appelé solution *idéale*. Une solution réelle aura une enthalpie de mélange non nulle et une entropie de mélange plus compliquée qu'une simple entropie configurationnelle. La différence entre une telle solution réelle et la solution idéale correspond alors à un terme de correction $^{exc}G^{Liq}$. Ainsi, il devient possible d'exprimer l'énergie libre de Gibbs d'une solution réelle comme suit :

$$G^{Liq} = ^{ref}G^{Liq} + ^{id}G^{Liq} + ^{exc}G^{Liq} \quad (7.6)$$

Généralement ce terme est modélisé suivant la forme de Redlich-Kister (*Redlich 1948*) :

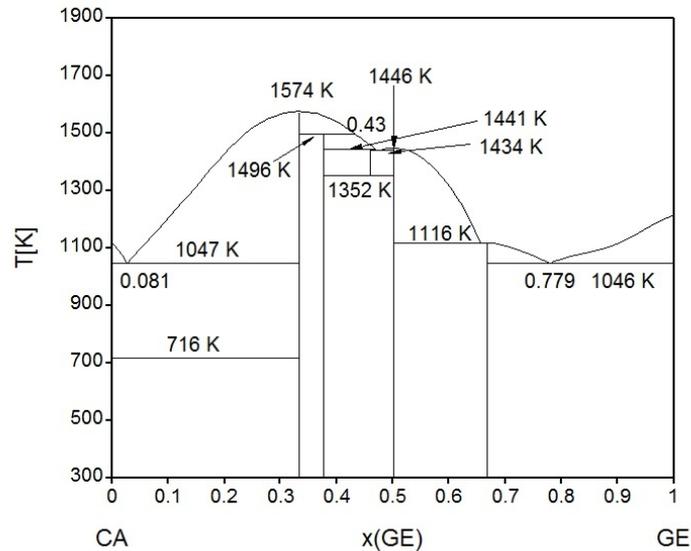
$$^{exc}G^{Liq} = x_{Ca}x_{Ge} \sum_{v=0}^n {}^vL_{Ca,Ge}^{Liq} (x_{Ca} - x_{Ge})^v \quad (7.7)$$

${}^vL_{Ca,Ge}^{Liq}$ ($v = 0, 1, 2, \dots$) sont les paramètres d'interaction considérés comme ayant une dépendance linéaire avec la température avec la forme suivante : ${}^vL_{Ca,Ge}^{Liq} = a_v + b_v T$. Les deux paramètres a_v et b_v sont les paramètres à optimiser.

7.3 Méthodologie d'optimisation

L'optimisation des paramètres entrant dans les modélisations précédentes a été menée avec le code de calcul BATNABIN (*Djaballah 2005*). Le code permet de faire un fit moindres carrés linéaire pour obtenir une description mathématique qui reproduit le plus fidèlement possible toutes les données expérimentales tout en permettant de favoriser certains résultats qui peuvent paraître plus fiable que d'autres.

FIG. 7.1 – Diagramme de phases calculé par la présente modélisation CALPHAD.



7.4 Résultats et discussion

Les résultats ab-initio montrent que le Ca_7Ge_6 ne fait pas partie de l'état fondamental à 0 K. Cependant, comme précédemment noté, Palenzona et al. (Palenzona 2002) ont proposé un diagramme de phases dans lequel le Ca_7Ge_6 est présent jusqu'à 373 K. Mais ceci n'est pas complètement justifié expérimentalement, car l'échantillon examiné par Palenzona et al. (Palenzona 2002) par rayon X doit être recuit à la température de 1423 K pour obtenir le Ca_7Ge_6 . Cette température est juste au-dessus de l'effet thermique inexplicé à 1403 K. En abaissant la température, si le composé devient instable en faveur des autres composés, il est possible que la température ne soit plus suffisante pour assurer une transformation qui nécessite une diffusion thermiquement activée. On peut ajouter à cela le fait que, même à haute température, ils ont reportés des difficultés à reproduire l'effet thermique dénotant la formation du Ca_7Ge_6 . En prenant en considération tout ces résultats, il est concevable d'avoir une description non-contradictoire en évoquant la possibilité que le Ca_7Ge_6 fait partie du diagramme au delà de la température 1403 K de l'effet thermique inexplicé. Cet effet peut être identifié à une décomposition eutectique $Ca_7Ge_6 \leftrightarrow Ca_5Ge_3 + CaGe$ qui marque alors la limite d'existence du Ca_7Ge_6 .

TAB. 7.1 – Paramètres de la modélisation thermodynamique du diagramme de phases représenté sur la figure (7.1).

phase	paramètre	diagramme (a)
Liquide	${}^0L^{liq}$	$-219624 + 6.213 T$
	${}^1L^{liq}$	$148367 - 143.875 T$
	${}^2L^{liq}$	$399604 - 254.677 T$
	${}^3L^{liq}$	$61321 - 60.030 T$
	${}^4L^{liq}$	$-95072 - 11.271 T$
Ca_2Ge	G^{Ca_2Ge}	$-59175 - 5.406 T + 0.6669 H_{Ca}^{SER} + 0.3331 H_{Ge}^{SER}$
Ca_5Ge_3	$G^{Ca_5Ge_3}$	$-61429 - 4.107 T + 0.6250 H_{Ca}^{SER} + 0.3750 H_{Ge}^{SER}$
Ca_7Ge_6	$G^{Ca_7Ge_6}$	$-60303 - 4.389 T + 0.5400 H_{Ca}^{SER} + 0.4600 H_{Ge}^{SER}$
$CaGe$	G^{CaGe}	$-62254 - 2.687 T + 0.5000 H_{Ca}^{SER} + 0.5000 H_{Ge}^{SER}$
$CaGe_2$	G^{CaGe_2}	$-46429 - 1.308 T + 0.3331 H_{Ca}^{SER} + 0.6669 H_{Ge}^{SER}$

Concernant le $CaGe_2$, les calculs ab-initio ont montré que la structure stable dans le diagramme des phases est la structure $hP6$ au delà de 155 K jusqu'à la température de fusion. Face à cette structure, la stabilisation par la température du Ca_3Ge_4 n'est pas suffisante pour lui permette d'apparaître avant la transformation invariante à 1113 K. D'un autre coté, en considérant le diagramme métastable avec la phase $hR18$, la stabilisation du Ca_3Ge_4 est plus prononcée mais n'est, cependant, toujours pas suffisante pour provoquer son apparition avant 1048 K qui est la température de la transformation allotropique $hR18 \leftrightarrow hP3$. Au delà de cette température le Ca_3Ge_4 ne gagne pratiquement pas en stabilité face à la phase $hP3$. Il résulte de cette situation que, dans tout les cas, le Ca_3Ge_4 ne peut apparaître ni dans le diagramme de phases métastable ni dans le diagramme stable à pression nulle.

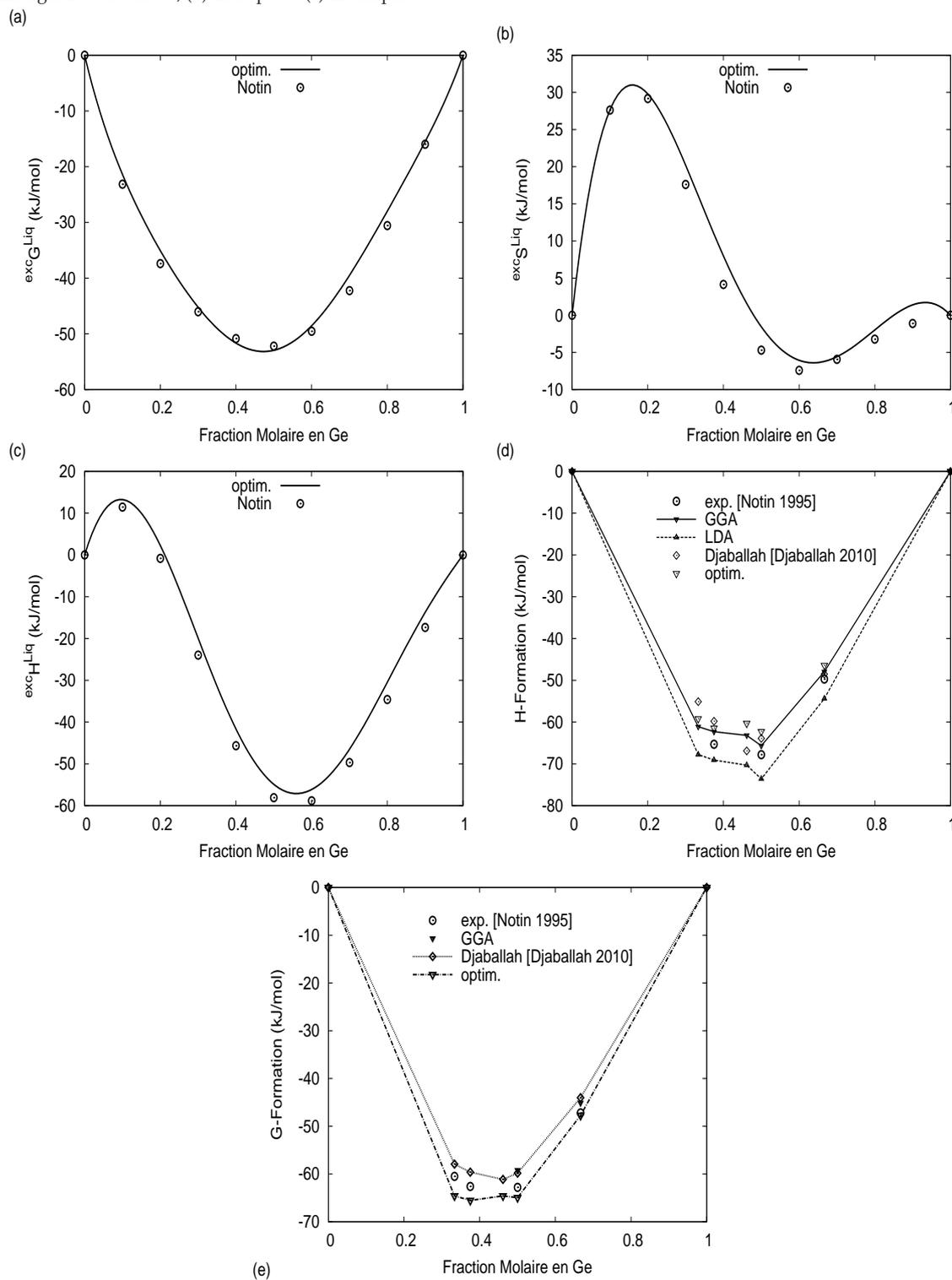
Pour regrouper les résultats précédent, il est possible de suggérer une topologie du diagramme de phases métastable dans laquelle le $CaGe_2$ subit une transformation allotropique à 1048 K et le a_7Ge_6 se décompose à 1403 K. Malheureusement, la modélisation de cette situation n'a pas encore aboutit à un résultat satisfaisant. Cependant, on propose la modélisation de la situation intermédiaire dans laquelle on garde uniquement la décomposition du Ca_7Ge_6 . Le diagramme de phases, ainsi obtenu, est représenté sur la Figure (7.1). Les paramètres thermodynamiques correspondant à cette modélisation sont affichés dans le tableau (7.1). Une comparaison des grandeurs caractérisant les différentes réactions obtenues avec cette modélisation avec les diagrammes expérimentaux et la précédente modélisation (*Djaballah 2010*) est présentée dans le tableau (7.2). En général, un bon accord est obtenu. La comparaison des propriétés de formation (énergie libre de Gibbs enthalpie de formations) avec les résultats expérimentaux est aussi présentée

dans le tableau (7.3). Une représentation graphique de ces mêmes données est schématisée sur la figure (7.2.d) pour l'enthalpie de formation et sur la figure (7.2.e) pour l'énergie libre de Gibbs de formation. Concernant le liquide, on a un manque des données expérimentales et la seule comparaison possible est avec les données optimisées par Notin et al. (Notin 1995) (figure 7.2.a-c) où on voit une bonne correspondance entre les deux modélisations.

TAB. 7.2 – Températures et compositions des réactions invariantes du diagramme représenté sur la figure (7.1).

Réaction	Compositions			Température (K)	type de réaction	référence
$Liq \leftrightarrow \beta Ca + Ca_2Ge$	2.6	0	1/3	1073	Eutectique	(Massalski 1990)
	3.2	0	1/3	1053		(Palenzona 2002)
	2.82	0	1/3	1050.13		(Djaballah 2010)
	8.1	0	1/3	1047		
$Liq \leftrightarrow Ca_2Ge$	1/3			1653	Congruente	(Massalski 1990)
	1/3			1583		(Palenzona 2002)
	1/3			1579.6		(Djaballah 2010)
	1/3			1574		
$Liq + Ca_2Ge \leftrightarrow Ca_5Ge_3$	40	1/3	37.5	1513	Péritectique	(Palenzona 2002)
	42.45	1/3	37.5	1505.59		(Djaballah 2010)
	43.0	1/3	37.5	1496		
$Liq + Ca_5Ge_3 \leftrightarrow Ca_7Ge_6$	46.2	37.5	46	1443	Péritectique	(Palenzona 2002)
	46.88	37.5	46	1440.60		(Djaballah 2010)
	46.88	37.5	46	1441		
$Liq \leftrightarrow Ca_7Ge_6 + CaGe$	47.4	46	1/2	1428	Eutectique	(Palenzona 2002)
	47.44	46	1/2	1439.19		(Djaballah 2010)
	47.44	46	1/2	1434		
$Liq \leftrightarrow CaGe$	1/2			1483	Congruente	(Palenzona 2002)
	1/2			1447.7		(Djaballah 2010)
	1/2			1446.0		
$Liq \leftrightarrow CaGe + CaGe_2$	71	1/2	2/3	1103	Péritectique	(Massalski 1990)
	65.4	1/2	2/3	1113	Eutectique	(Palenzona 2002)
	65.43	1/2	2/3	1115.82		(Djaballah 2010)
	65.43	1/2	2/3	1116		
$Liq \leftrightarrow CaGe_2$	2/3			1118	Congruente	(Palenzona 2002)
	2/3			1117.35		(Djaballah 2010)
	2/3			1117		
$Liq \leftrightarrow CaGe_2 + Ge$	76	2/3	1	1033	Eutectique	(Massalski 1990)
	75.9	2/3	1	1018		(Palenzona 2002)
	77.9	2/3	1	1046.22		(Djaballah 2010)
	77.9	2/3	1	1046		

FIG. 7.2 – Propriétés de formation des composés présents dans le diagramme de phases. Énergie libre de Gibbs de formation (e) et enthalpie de formation (d). Les paramètres d'excès du liquide sont comparés à l'optimisation de Notin et al. (Notin 1995) : (a) Énergie libre de Gibbs, (b) Entropie et (c) Enthalpie.



TAB. 7.3 – Propriétés de formation des composés du diagramme de phases représenté sur la figure (7.1).

Réaction	ΔG_f (kJ/mol)	ΔH_f (kJ/mol)	Température (K)	Méthode	Référence
Ca_2Ge	-64.58	-59.17	1000	Calphad	
	-57.93	-55.1	1000	Calphad	(<i>Djaballah 2010</i>)
	-60.5 ± 3.6		1000	emf	(<i>Notin 1995</i>)
		-61.1	0	GGA	
		-67.8	0	LDA	
Ca_3Ge_5	-65.54	-59.8	1000	Calphad	
	-59.61	-59.8	1000	Calphad	(<i>Djaballah 2010</i>)
	-62.6 ± 2.7	-65.3 ± 5.7	1000	emf	(<i>Notin 1995</i>)
		-62.3	0	GGA	
	-69.1	0	LDA		
Ca_7Ge_6	-64.59	-60.30	1000	Calphad	
	-61.13	-66.9	1000	Calphad	(<i>Djaballah 2010</i>)
		-63.2	0	GGA	
		-70.3	0	LDA	
$CaGe$	-64.9	-62.25	1000	Calphad	
	-59.83	-63.9	1000	Calphad	(<i>Djaballah 2010</i>)
	-62.8 ± 1	-67.8 ± 2.8	1000	emf	(<i>Notin 1995</i>)
	-59.2	-66.2	1000	GGA	
	-73.6	0	LDA		
$CaGe_2$	-47.737	-46.42	1000	Calphad	
	-44.02	-48.5	1000	Calphad	(<i>Djaballah 2010</i>)
	-47.2 ± 0.7	-49.7 ± 1.9	1000	emf	(<i>Notin 1995</i>)
	-45.1	-48.6	1000	GGA	
	-54.4	0	LDA		

7.5 Conclusion

Les résultats ab-initio nous ont permis de proposer une nouvelle topologie du diagramme de phases du système Ca-Ge dans laquelle le Ca_7Ge_6 se décompose aux hautes températures. Une modélisation de cette situation est proposée. D'un autre côté, la situation idéale, en conformité avec les prédictions ab-initio, suggère une transformation allotropique du $CaGe_2$ aux hautes températures. Malheureusement cette modélisation n'a pas encore donné de bons résultats et nécessite donc plus d'investigation.

Conclusion

Une étude systématique des composés intermétallique du système Ca-Ge a été réalisée en se basant sur les calculs *ab-initio* dans le cadre de la DFT. On a utilisé la méthode PAW qui permet d'atteindre la précision de la méthode FP-LAPW tout en gardant l'économie des méthodes à pseudopotentiel. Les propriétés structurales et énergétiques des différents composés du système ont été obtenues à 0 K. Plusieurs autres structures ne faisant pas partie du diagramme ont aussi été étudiés en explorant la ligne de l'état fondamental du système. Les structures considérées sont observées dans les systèmes isoélectronique avec le Ca-Ge qui sont du type A-B (A= Ca, Sr, Ba ; B= Si, Sn, Pb, Ge). Les effets de la température et de la pression sur la stabilité de certains composés ont aussi été étudiés dans le cadre du modèle de Debye-Gruneisen.

Les résultats importants de ce travail peuvent être résumés comme suit :

- i. Le système est le mieux décrit par la GGA par opposition à la LDA aussi bien énergétiquement que structuralement.
- ii. Le composé Ca_7Ge_6 ne fait pas partie de l'état fondamental à 0 K.
- iii. Les composés Ca_7Ge et $Ca_{33}Ge$ ne font pas partie du diagramme de phases et les paramètres de mailles reportés expérimentalement leurs correspondant sont ceux d'autres composés qui peuvent fort probablement être des produits d'oxydation.
- iv. La GGA prédit une nouvelle structure $hR9 - N_2W$ du composé $CaGe_2$ comme étant la plus stable à 0 K.
- v. Le nouveau polymorphe $hP6$ du composé $CaGe_2$, identifié expérimentalement, est confirmé comme étant métastable à 0 K.
- vi. Principalement, L'entropie vibrationnelle favorise la phase $hR18$ admise dans le diagramme des phases par rapport à la la nouvelle phase $hR9 - N_2W$. Mais le fait surprenant est que le nouveau polymorphe $hP6$ se montre plus avantage par cette même entropie par rapport à $hR18$ ce qui suggère que c'est la phase $hR18$ qui devient métastable en augmentant la température.

- vii. A 0 K, L'augmentation de la pression déstabilise la phase $hR9$ au profit de la phase $hR18$; mais cette dernière est encore déstabilisée au profit d'une nouvelle phase $hP3 - EuGe_2$ qui n'a pas été reportée expérimentalement.
- viii. Un diagramme des phases du polymorphisme du composé $CaGe_2$ a été établi en fonction de la température et de la pression. Un autre diagramme, qu'on peut qualifier de métastable, est aussi obtenu si on ne considère par la phase $hP6$. C'est ce dernier diagramme qui permet l'apparition de la phase $hR18$ en augmentant la température à pression nulle. Cependant, même dans ce diagramme métastable, la phase $hP3 - EuGe_2$ apparaît aux hautes températures au dépend de $hR18$.
- ix. Un nouveau composé Ca_3Ge_4 , très proche de l'état fondamental à 0 K, peut être stabilisé par la température et la pression en même temps.
- x. la transition $hR18 \rightarrow hP3$ qui se passe à $T = 1044$ K pour le composé $CaGe_2$ correspond pratiquement à la température de l'effet thermique inexplicé à $T = 1048$ K. Il est alors tout à fait légitime d'évoquer la possibilité qu'il soit en relation avec la formation ou la dissolution de l'une ou de l'autre des deux phases.
- xi. une nouvelle topologie du diagramme, basée sur les résultats des calculs ab-initio, a été proposée et modélisée par la méthode CALPHAD.

Les fichiers d'entrée utilisés dans le code Atompaw

Fichiers d'entrées utilisés dans le code AtomPAW

Calcium	Germanium
PAW-1	PAW-1
Ca 20	Ge 32
GGA-PBE scalarrelativistic loggrid 770	GGA-PBE scalarrelativistic loggrid 700
4 3 3 0 0 0	4 4 3 0 0 0
3 2 0	4 1 2
0 0 0	0 0 0
c	c
c	c
v	c
v	v
c	c
v	c
v	v
2	v
2.2 1.8 1.5 2.2	2
n	2.25 2.0 2.1 2.25
y	y
0.9	1.5
n	n
y	y
0.9	2.5
n	n
custom rrkj vanderbiltortho besseishape	y
3 0 ultrasoft	-0.4
2.2	n
2.2	custom rrkj vanderbiltortho besseishape
2.2	3 2 ultrasoft
2.2	2.25
2.2	2.25
2.2	2.25
2.2	2.25
2	2.25

suite en page suivante ...

<pre>default 0</pre>	<pre>2.25 2.25 2 default 0</pre>
<pre>PAW-2 Ca 20 GGA-PBE scalarrelativistic loggrid 770 4 3 0 0 0 0 0 0 0 c c v v c v 1 2.2 1.8 1.5 2.2 n y 3 n custom rrkj vanderbiltortho beselshape 2 0 ultrasoft 2.2 2.2 2.2 2.2 2 default 0 0 0 0 0 0 0</pre>	<pre>PAW-2 Ge 32 GGA-PBE scalarrelativistic loggrid 770 4 4 3 0 0 0 4 1 2 0 0 0 c c v c c v c 1 2.25 2.0 2.0 2.0 y 1.5 n y 2.5 n custom rrkj vanderbiltortho beselshape 2 2 ultrasoft 2.25 2.25 2.25 2 default 0</pre>
<pre>PAW-3 Ca 20 GGA-PBE scalarrelativistic loggrid 770 4 3 0 0 0 0 0 0 0 c c v v c</pre>	

suite en page suivante ...

<pre>v 1 2.2 1.8 1.5 2.2 n y 3 n custom rrkj vanderbiltortho besseshape 3 0 ultrasoft 2.2 2.2 2.2 2.2 2 default 0</pre>	
<pre>PAW-4 Ca 20 GGA-PBE scalarrelativistic loggrid 770 80 2.19 4 3 3 0 0 0 3 2 0 0 0 0 c c v v c v v 2 2.19 1.8 1.5 2.19 n y 0.9 n y 1.2 n custom rrkj vanderbiltortho besseshape 3 0 ultrasoft 2.19 2.19 2.19 2.19 2.19 2.19</pre>	<pre>PAW-4 Ge 32 GGA-PBE scalarrelativistic loggrid 700 80 2.25 4 4 3 0 0 0 4 1 2 0 0 0 c c c v c v v 2 2.25 2.0 2.1 2.25 y 1.5 n y 2.5 n y -0.4 n custom rrkj vanderbiltortho besseshape 3 0 ultrasoft 2.25 2.25 2.25</pre>

2

default

0

2.25

2.25

2.25

2

default

0

Minimisation manuelle et automatisée

Les calculs ab-initio sont très couteux en terme de temps de calculs. Cela est d'autant plus vrai que le nombre d'atomes composant le système est plus grand. C'est ce qui explique la nécessité qui a poussé à développer des algorithmes de minimisation dont le principale but est de minimiser une fonction avec un minimum d'étapes de calculs possibles. d'un autre coté, il est toujours possible de faire une minimisation "à la main" comme celles réalisés dans le chapitre 3 dans des systèmes simples. Ça consiste à varier le paramètre de maille par un pas choisi et faire un "fit" des énergies obtenue avec une fonction d'état choisie. La fonction obtenue permet alors de calculer différents paramètres analytiquement. Cependant, le problème peut se compliquer fortement lorsqu'on a plus d'un degrés de liberté à optimiser. L'illustration suivante permet d'éclairer ce point important.

Mathématiquement, on est face à un problème de minimisation d'une fonction à plusieurs variables. Considérant le cas simple d'une fonction à deux dimensions avec deux variables $f(x, y)$. Pour un minimum (ou plus généralement, un extremum) de la fonction le gradient doit s'annuler $\vec{\nabla}.f(x, y) = 0$ ce qui équivaut à annuler les différentielles partielles $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$ et $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$ *en même temps*. Si on minimise suivant x ensuite suivant y il est fort probable qu'on perd le minimum suivant x , sauf dans des conditions particulières, ce qui nécessite une nouvelle minimisation suivant x et ainsi de suite jusqu'à l'annulation des deux dérivées partielles. Cette méthode peut s'avérer fastidieuse pour certaines fonctions. L'exemple d'une telle fonction est sur la figure (B.1) où on représente une projection de la fonction $f(x, y)$ sur le plan xy , les formes ovales sont les iso-contours. Si on suit une minimisation suivant les axes ox et oy on peut voir qu'il est évident que deux pas sont loin d'être suffisant. On se retrouve donc avec un nombre élevé de petits pas. Cependant, un cas particulier est celui où les formes ovales sont alignées suivant un des axes. Dans ce cas, la minimisation suivant l'un des axes est indépendante de l'autre axe. Deux

étapes suffisent alors pour atteindre le minimum. Les deux directions ox et oy sont alors dites *directions conjuguées*. Ce simple exemple démontre que déjà avec deux variables une minimisation à la main peut devenir impraticable.

Notons que si on est suffisamment proche du minimum au début de la minimisation la fonction aura un comportement harmonique pour lequel les deux directions ox et oy sont conjuguées, il devient alors possible d'atteindre le minimum simplement en deux étapes "à la main".

Enfin, il est évident que toute la discussion est généralisable aux fonctions à N-variables.

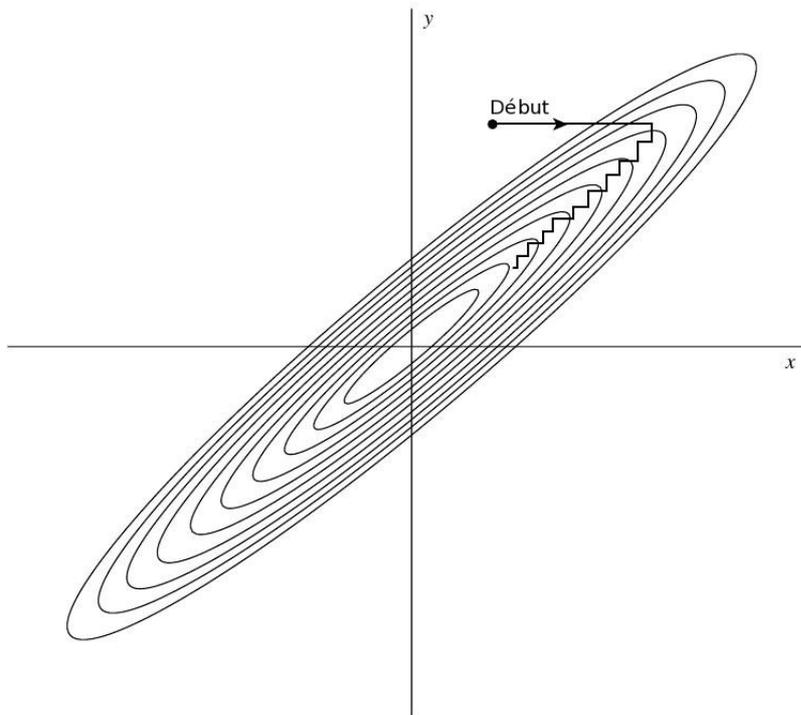


FIG. B.1 – Illustration de la difficulté d'une minimisation d'une fonction à deux variables par pas successifs suivant les axes. La fonction n'est pas convenablement orientée et les deux directions des axes ne sont pas conjuguées..

Liste des tableaux

3.1	Configurations électroniques des données atomiques du calcium et du Germanium. Les fonctions partielles $ \phi_i\rangle$ sont dénotées $n_i l_i$. n_i est le nombre quantique principal, l_i le moment angulaire. Le rayon où la pseudo-fonction partielle $ \tilde{\phi}_i\rangle$ rejoint la fonction $ \phi_i\rangle$ est de 2.2 u.a pour le Calcium et 2.25 u.a pour le Germanium. ε représente des états non-liés. Les paramètres calculés a_0 , B et E_{coh} sont ceux du Calcium <i>cf</i> et du Germanium diamond. $l_{V_{loc}}$ représente le moment angulaire utilisé pour le potentiel local. E_{cut} est l'énergie qui limite la taille de la base d'ondes planes. Les différents ensembles de données atomiques testés sont notés PAW-1, PAW-2 et PAW-3	26
4.1	Les déformations utilisées pour calculer les coefficients de rigidité C_{ij} avec $\delta = \pm 0.003$	34
4.2	Paramètres des structures des composés définis dans le système Ca-Ge calculés avec la LDA et la GGA et comparés avec les paramètres expérimentaux. Les paramètres de mailles expérimentaux sont ceux de la référence (<i>Palenzona 2002</i>). Les erreurs relatives des paramètres de mailles comparés aux résultats expérimentaux sont indiqués par le champ <i>err</i> . L'erreur maximale est notée en gras.	35
4.3	Enthalpies de formation des composés du système Ca-Ge.	38
4.4	Enthalpies de formation est structures des différents composés suspectés. Les structures reportés dans le diagramme de phases expérimental sont en caractère gras.	42
4.5	Paramètres de la structure du composé Ca_5Ge_3 dans trois structures différentes.	43
4.6	Paramètres calculés de la structure du composé Ca_3Ge_4	44
4.7	Coefficients de rigidité du composé Ca_3Ge_4 (GPa).	45
4.8	Paramètres calculés des structures des polymorphes <i>hR9</i> et <i>hP6</i> avec la composition $CaGe_2$	47
4.9	Constantes de rigidité calculés des polymorphes <i>hR18</i> , <i>hP6</i> et <i>hR9</i> dans la composition $CaGe_2$ (GPa).	47
4.10	Positions atomiques dans la super-maille ordonnée constituée de $2 \times 2 \times 2$ mailles perovskites Ca_3GeO qui donne une occupations de $1/2$ des sites des atomes d'oxygène. Le groupe d'espace est $F23$ (No.196). Notons le degré de liberté x des atomes de Calcium.	50
6.1	Descriptions des déformations utilisées pour la détermination des constantes de rigidité. Le paramètre δ prend les valeurs ± 0.003 dans tout les cas à l'exception du Calcium pur pour lequel $\delta = \pm 0.007$	71
6.2	Constantes de rigidité du Calcium et du Germanium comparées aux valeurs expérimentales. Les propriétés dérivées dans l'approximation de Voigt-Reuss-Hill sont aussi obtenues avec les constantes calculées et les constantes expérimentales. Les grandeurs sont en GPa à l'exception du coefficient de Poisson qui est sans unité. Le champ <i>err</i> . dénote l'erreur dans les résultats calculés comparés à l'expérimental.	72

6.3	Paramètres calculés des structures des polymorphes <i>hP3</i> dans la composition $CaGe_2$	78
6.4	Différentes pressions de transition statiques entre les quatre structures <i>hR9</i> , <i>hP6</i> , <i>hR18</i> et <i>hP3</i> en (GPa).	82
6.5	Constantes de rigidité calculés des polymorphes <i>hR18</i> , <i>hP6</i> , <i>hP3</i> et <i>hR9</i> dans la composition $CaGe_2$ (GPa). 82	
6.6	Énergie libre de Gibbs de formation, l'enthalpie et l'entropie de formation de la phase <i>hR18</i> calculées avec l'approximation MFV du coefficient de Gruneisen et comparés aux résultats expérimentaux à T=1000 K (<i>Notin 1995</i>).	83
6.7	Comparaison entre les pressions de transition statiques et celles incluant l'effet des vibrations résiduelles entre les quatre structures <i>hR9</i> , <i>hP6</i> , <i>hR18</i> et <i>hP3</i> en (GPa) à 0 K.	85
6.8	Constantes de rigidité calculés des composés $CaGe - oC8$ et $Ca_3Ge_4 - hP42$ (GPa).	88
6.9	Énergie libre de Gibbs de formation, l'enthalpie et l'entropie de formation du composé $CaGe$ comparés aux résultats expérimentaux à T=1000 K (<i>Notin 1995</i>).	89
7.1	Paramètres de la modélisation thermodynamique du diagramme de phases représenté sur la figure (7.1). 98	
7.2	Températures et compositions des réactions invariantes du diagramme représenté sur la figure (7.1). 99	
7.3	Propriétés de formation des composés du diagramme de phases représenté sur la figure (7.1).	101

Table des figures

1.1	Diagramme de phases du système Ca-Ge d'après Massalski (<i>Massalski 1990</i>).	5
1.2	Diagramme de phases du système Ca-Ge d'après Palenzona et al. (<i>Palenzona 2002</i>).	5
4.1	Enthalpies de formation des composés du système Ca-Ge.	38
4.2	une partie de la maille du composé Ca_5Ge_3 avec le groupe d'espace $I4/mcm$ (la structure α dans le texte)	40
4.3	Enthalpies de formation des composés du système Ca-Ge et des composés isoélectronique calculés avec la GGA.	43
4.4	Enthalpies de formation des composés du système Ca-Ge et des composés isoélectronique calculés avec la LDA.	44
4.5	Super-maille ordonnée contenant $2 \times 2 \times 2$ mailles perovskites Ca_3GeO qui représente une des configuration possibles d'une phase perovskite dont l'occupation du site de l'atome d'oxygène est égale à $1/2$	48
6.1	Diagramme de bande des états électronique du Germanium (à gauche) et du Calcium (à droite) avec les densité d'états à droite de chaque diagramme. Le zéro des énergies correspond au sommet de la bande de valence (correspondant au point Γ) pour le Germanium alors que pour le Calcium il matérialise le niveau de Fermi. Notons que, pour le Germanium, le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont confondu ce qui réduit le gap à zéro et donne une densité d'état nulle pour cette énergie.	73
6.2	Propriétés thermodynamiques calculées et comparés aux résultats expérimentaux (<i>Barin 1995</i>) pour le Calcium (a), (b) et (c) et le Germanium (d), (e) et (f). "qh" correspond au modèle quasi-harmonique avec le paramètre de Gruneisen du volume libre moyen. "qh+el" représente le modèle quasi-harmonique avec la contribution électronique. Cette contribution est ajoutée pour le Calcium qui est métallique et ignorée pour le Germanium qui est semi-conducteur.	74
6.3	Propriétés thermodynamiques obtenues avec différents modèles thermiques.	75
6.4	Variation de l'énergie en fonctions des trois degrés de liberté a (a), c (b) et z (c) dans les deux structures $hP3 - CdI_2$ et $hP3 - EuGe_2$ au voisinage du minimum de l'énergie pour chaque structure montrant que $hP3 - CdI_2$ est en réalité un minimum local et le vrai minimum est obtenu pour $hP3 - EuGe_2$. Un schéma de la maille de la structure $hP3 - EuGe_2$ est aussi représenté (d). Remarquons que les atomes de Germanium ne sont pas dans le même plan horizontal.	79
6.5	Représentation schématique des structures $hR9 - N_2W$, $hR18 - CaSi_2$, $hP3 - EuGe_2$ et $hP6$	80
6.6	Equations d'états à 0 K des structures $hR9 - N_2W$, $hR18 - CaSi_2$, $hP3 - EuGe_2$ et $hP6$	81

6.7	Densités des états électroniques des structures $hR9 - N_2W$, $hR18 - CaSi_2$, $hP3 - EuGe_2$ et $hP6$. Notons que la densité est donnée par formule.	83
6.8	Propriétés thermodynamiques des structures $hR9$, $hR18$, $hP3$ et $hP6$ en fonction de la température. . .	86
6.9	Densités des états électroniques des structures $hP42$ et $oC8$ donnée par formule. Le zéro des énergies correspond au niveau de Fermi dans le structure métallique $oC8$ alors qu'il est ajusté au sommet de la bande valence du composé Ca_3Ge_4 qui est semi-conducteur.	88
6.10	Propriétés thermodynamiques de formation des composés $CaGe$, Ca_3Ge_4 et $CaGe_2$ en fonction de la température (a,b,c). "qh+el" correspond aux calculs avec la contribution électronique et "qh" sans cette contribution. La stabilité de la phase Ca_3Ge_4 est jugée par la distance séparant son énergie libre de Gibbs de la ligne joignant le $CaGe$ au $CaGe_2$. Elle est notée $\delta (\Delta G_f)$ et calculée pour les trois structures possibles $hR18$ (d) $hP6$ (e) et $hP3$ (f) en fonction de la température à trois pressions représentatives. . .	90
7.1	Diagramme de phases calculé par la présente modélisation CALPHAD.	97
7.2	Propriétés de formation des composés présents dans le diagramme de phases. Énergie libre de Gibbs de formation (e) et enthalpie de formation (d). Les paramètres d'excès du liquide sont comparés à l'optimisation de Notin et al. (Notin 1995) : (a) Énergie libre de Gibbs, (b) Entropie et (c) Enthalpie. . .	100
B.1	Illustration de la difficulté d'une minimisation d'une fonction à deux variables par pas successifs suivant les axes. La fonction n'est pas convenablement orientée et les deux directions des axes ne sont pas conjuguées.. . . .	110

Bibliographie

- [Ashcroft 1976] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. Solid state physics. Harcourt College Publishers, 1976. (Cité en pages 56, 62 et 67.)
- [Barin 1995] I. Barin. Thermochemical data of pure substances. VCH Publishers, third édition, 1995. (Cité en pages 74 et 113.)
- [Blöchl 1994] P. Blöchl. Phy. rev. B, vol. 50, no. 24, pages 17953–17979, 1994. (Cité en page 19.)
- [Bordet 2000] P. Bordet, M. Affronte, S. Sanfilippo, M. Nunez-Regueiro, O. Laborde et G. L. Olcese. Phy. rev. B, vol. 62, page 11392, 2000. (Cité en page 70.)
- [Bouderba 2011] H. Bouderba, Y. Djaballah, A. Belgacem-Bouzida et R. Beddiaf. Physica B, vol. 406, pages 2601–2609, 2011. (Cité en page 78.)
- [Bozzolo 2007] G. Bozzolo, R. D. Noebe et P. B. Abel. Applied computational materials modeling. Springer, 2007. (Cité en page 62.)
- [Cardarelli 2008] F. Cardarelli. Materials handbook a concise desktop reference. Springer, second édition, 2008. (Cité en page 26.)
- [Ceperley 1980] D.M. Ceperley et B.J. Alder. Phy. rev. Lett., vol. 45, page 566, 1980. (Cité en page 24.)
- [Choi 2010] J-H Choi, K-D Na, S-C Lee et C. S. Hwang. Thin Solid Films, vol. 518, pages 6373–6377, 2010. (Cité en page 26.)
- [Csonka 2009] G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, O. A. Vydrov et J. G. Ángyán. Phy. rev. B, vol. 79, page 155107, 2009. (Cité en page 26.)
- [Dinsdale 1991] A. T. Dinsdale. Calphad, vol. 15, page 317, 1991. (Cité en page 95.)
- [Djaballah 2005] Y. Djaballah. *Modélisation des solution liquides et solides non stœchiométrique des alliages binaires et ternaires*. PhD thesis, Université de Batna, 2005. (Cité en page 96.)
- [Djaballah 2010] Y. Djaballah, A. Pasturel et A. Belgacem-Bouzida. J. Alloys Comp., vol. 74, page 497, 2010. (Cité en pages 38, 94, 98, 99 et 101.)

- [Dugdale 1953] J. S. Dugdale et D. K. C. McDonald. *Phy. rev.*, vol. 89, page 832, 1953. (Cité en page 64.)
- [Ferro 2008] R. Ferro et A. Saccone. *Intermetallic chemistry*. Pergamon publications, first édition, 2008. (Cité en pages 4, 37 et 46.)
- [Filippi 1994] C. Filippi, D. J. Singh et C. J. Umrigar. *Phy. rev. B*, vol. 50, no. 20, page 14947, 1994. (Cité en page 26.)
- [Girifalco 2000] L. A. Girifalco. *Statistical mechanics of solids*. Oxford University Press, 2000. (Cité en page 62.)
- [Gonze 1992] X. Gonze, D. C. Allan et M. P. Teter. *Phy. rev. Lett.*, vol. 68, page 3603, 1992. (Cité en page 61.)
- [Gonze 2005] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann et D.C. Allan. *Z. Kristallogr.*, vol. 220, pages 558–562, 2005. (Cité en page 24.)
- [Gonze 2009] X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Cote, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah et J.W. Zwanziger. *Computer Phys. Comm*, vol. 180, pages 2582–2615, 2009. (Cité en page 24.)
- [Grimvall 1999] G. Grimvall. *Thermophysical properties of materials*. Pergamon Press, 1999. (Cité en pages 63 et 65.)
- [Haas 2009] P. Haas, F. Tran et P. Blaha. *Phy. rev. B*, vol. 79, page 209902(E), 2009. (Cité en page 26.)
- [Helleis 1963] O. Helleis, H. Kandler, E. Leicht, W. Quiring et E. Wölfel. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 320, page 86, 1963. (Cité en pages 4, 50 et 51.)
- [Hohenberg 1964] P. Hohenberg et W. Kohn. *Phy. rev.*, vol. 136, no. 3B, pages B864–B871, 1964. (Cité en page 13.)

- [Holzwarth 1997] N.A.W. Holzwarth, G.E. Matthews, R.B. Dunning, A.R. Tackett et Y. Zeng. *Phy. rev. B*, vol. 55, no. 4, pages 2005–2017, 1997. (Cité en pages 24, 25 et 26.)
- [Holzwarth 2001] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett et G.E. Matthews. *Computer Physics Communications*, vol. 135, no. 3, pages 329–347, 2001. (Cité en page 23.)
- [Imai 2003] M. Imai et T. Kikegawa. *Chem. Mater.*, vol. 15, page 2543, 2003. (Cité en page 70.)
- [Juan 1993] Y. Juan et F. Kaxiras. *Phy. rev. B*, vol. 48, page 14944, 1993. (Cité en page 26.)
- [Kittel 1996] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, seventh édition, 1996. (Cité en pages 26 et 32.)
- [Kohn 1965] W. Kohn et L.J. Sham. *Phy. rev.*, vol. 140, no. 4A, pages A1133–A1138, 1965. (Cité en page 14.)
- [Kresse 1999] G. Kresse et D. Joubert. *Phy. rev. B*, vol. 59, no. 3, pages 1758–1775, 1999. (Cité en page 26.)
- [Leon-escamilla 2001] E.A. Leon-escamilla et J. Corbett. *Journal of solid state chemistry*, vol. 159, pages 149–162, 2001. (Cité en pages 36 et 41.)
- [Manfrinetti 2000] P. Manfrinetti, M.L. Fornasini et A. Palenzona. *Intermetallics*, vol. 8, page 223, 2000. (Cité en page 45.)
- [Martienssen 2005] W. Martienssen et H. Warlimont. *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Springer, 2005. (Cité en page 72.)
- [Marzari 1996] N. Marzari. *Ab-initio Molecular Dynamics for Metallic Systems*. PhD thesis, University of Cambridge, 1996. (Cité en page 24.)
- [Massalski 1990] T. B. Massalski. *Binary alloy phase diagrams*. ASM International, 1990. (Cité en pages 4, 5, 99 et 113.)
- [Mermin 1965] N. D. Mermin. *Phy. rev.*, vol. 137, page A1441, 1965. (Cité en page 67.)
- [Momma 2008] K. Momma et F. Izumi. *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 41, page 653, 2008. (Cité en page 41.)
- [Murnaghan 1937] F. D. Murnaghan. *Am. J. Math.*, vol. 49, page 235, 1937. (Cité en page 24.)

- [Notin 1995] M. Notin, J. Mejbar, A. Bouhajib, J. Charles et J. Hertz. *J. Alloys Comp.*, vol. 62, page 220, 1995. (Cité en pages 38, 82, 83, 89, 99, 100, 101, 112 et 114.)
- [Nye 1985] J. F. Nye. *Physical properties of crystals : Their representation by tensors and matrices*. Oxford University Press, 1985. (Cité en pages 31 et 33.)
- [Otero-de-la-Roza 2011] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez et V. Luana. 2011. (Cité en pages 57, 63 et 70.)
- [Ozturk 2005] K. Ozturk, Y. Zhong, L.Q. Chen, C. Wolverton, J.O. Sofo et Z.K. Liu. *Metallurgical and Materials Transactions*, vol. 36A, page 5, 2005. (Cité en page 26.)
- [Palenzona 2002] A. Palenzona, P. Manfrinetti et M.L. Fornasini. *J. Alloys Comp.*, vol. 345, pages 144–147, 2002. (Cité en pages 4, 5, 29, 30, 35, 36, 39, 45, 48, 49, 97, 99, 111 et 113.)
- [Pearson 1958] W. B. Pearson. *Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*. Pergamon Press, 1958. (Cité en page 35.)
- [Perdew 1992] J.P. Perdew et Y. Wang. *Phy. rev. B*, vol. 45, page 13244, 1992. (Cité en page 24.)
- [Perdew 1996] J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. *Phy. rev. Lett.*, vol. 77, page 3865, 1996. (Cité en page 24.)
- [Press 2007] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery. *Numerical recipes the art of scientific computing*. Cambridge University Press, third édition, 2007. (Cité en page 30.)
- [Redlich 1948] O. Redlich et A. T. Kister. *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, page 345, 1948. (Cité en page 96.)
- [Röhr 1995] C. Röhr. *Z. Kristallogr.*, vol. 210, page 781, 1995. (Cité en page 48.)
- [Shang 2010] S.L. Shang, A. Saengdeejing, Z.G. Mei, D.E. Kim, H. Zhang, S. Ganeshan, Y. Wang et Z.K. Liu. *Computational Materials Science*, vol. 48, pages 813–826, 2010. (Cité en page 26.)
- [Shankar 1994] R. Shankar. *Principles of quantum mechanics*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, second édition, 1994. (Cité en page 10.)

- [Shankar 1995] R. Shankar. Basic training in mathematics : A fitness program for science students. Plenum Press, 1995. (Cité en page 32.)
- [Slater 1939] J. C. Slater. Introduction to chemical physics. Mc-Graw-Hill, 1939. (Cité en page 64.)
- [Springborg 2000] M. Springborg. Methods of electronic-structure calculations : from molecules to solids. John Wiley & Sons Ltd., 2000. (Cité en page 20.)
- [Stroppa 2011] A. Stroppa, G. Kresse et A. Continenza. *Phy. rev. B*, vol. 83, page 085201, 2011. (Cité en page 26.)
- [Tobash 2007] P.H. Tobash et S. Bobev. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, page 1575, 2007. (Cité en pages 37, 46, 47 et 84.)
- [Torrent 2008] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zerah et X. Gonze. *Comput. Mat. Science*, vol. 42, page 337, 2008. (Cité en page 24.)
- [Villars 1996] P. Villars et L.D. Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. ASM International, second édition, 1996. (Cité en pages 37, 41, 46 et 50.)
- [Vocadlo 2000] L. Vocadlo, J. Poirer et G. Price. *Am. Mineralog.*, vol. 85, page 390, 2000. (Cité en pages 64 et 71.)
- [Wei 1992] S. Wei et M. Y. Chou. *Phy. rev. Lett.*, vol. 69, page 2799, 1992. (Cité en page 61.)
- [Wolverton 2001] C. Wolverton et V. Ozolins. *Phy. rev. Lett.*, vol. 86, no. 24, pages 5518–5521, 2001. (Cité en pages 3 et 69.)
- [Yang 2010] Z. Yang, D. Shi, B. Wen, R. Melnik, S. Yao et T. Li. *J. solid state Chem.*, vol. 183, page 136, 2010. (Cité en pages 4, 38, 39 et 52.)
- [Yin 1982] M. T. Yin et M. L. Cohen. *Phy. rev. B*, vol. 26, pages 5668–5687, 1982. (Cité en page 3.)

الربط بين حسابات المبادئ الأولى و طريقة CALPHAD لحساب مخططات الأطوار

ملخص : تشمل هذه الأطروحة على تطبيق للحسابات الأولى (ab-initio) المستندة الى نظرية دالية الكثافة (DFT) في إطار طريقة (PAW) للمساهمة في إيجاد حلول لعدة إشكالات لا تزال موجودة في مخطط الأطوار التجريبي الثنائي كالسيوم-جرمانيوم (Ca-Ge). تمت ابتداءً دراسة استقرار الأطوار المعروفة في درجة حرارة الصفر المطلق تأكدت من خلالها العديد من النتائج التجريبية و اتضحت بعض النتائج التي كانت مبهمه. إضافة الى ذلك تم توسيع نطاق البحث ليشمل العديد من الأطوار الأخرى غير الواردة تجريبيا قصد البحث عن أطوار جديدة في المخطط فتمين وجود عدة أطوار جديدة منافسة طاويا للأطوار المعروفة لتتبع استقرار هذه الأطوار الجديدة بالنسبة إلى الأطوار المعروفة تحت تأثير ارتفاع درجة الحرارة و الضغط تم حساب الخصائص الحرارية في إطار نموذج ديبي-فريينس (Debye-Gruneisen). أعطى هذا النموذج نتائج في عمومها مطابقة للنتائج التجريبية و دل على وجود ثلاثة أطوار جديدة غير معروفة سابقا يمكن بإدراجها في مخطط الأطوار تفسير بعض النتائج التجريبية التي بقيت بغير تفسير. أخيرا تم اقتراح مخطط أطوار جديد بناءً على النتائج المتحصل عليها اعتمادا على طريقة CALPHAD .

الكلمات الدالة : حسابات المبادئ الأولى ، مخطط الأطوار ، كالسيوم-جرمانيوم ،
CALPHAD .

Couplage Calphad-ab-initio pour le Calcul des diagrammes de phases

Résumé : Dans cette thèse on a mis en profit les calculs ab-initio basés sur la DFT pour explorer le système Ca-Ge qui s'est montré difficile à traiter expérimentalement à cause de la grande réactivité de ses composés. On s'est basé sur la méthode PAW qui permet d'atteindre la précision de la méthode FP-LAPW tout en gardant l'efficacité des pseudopotentiels. Une étude à 0 K a permis d'obtenir les propriétés structurales et énergétiques des différents composés. L'état fondamental a été déterminé en confirmant plusieurs phases et en écartant d'autres tout en proposant des explications à plusieurs faits expérimentaux encore incertains. Une recherche systématique de nouveaux composés a aussi été menée et s'est montrée fructueuse en identifiant plusieurs structures très compétitives énergétiquement.

Les résultats énergétiques ont montré une nécessité pressante d'étudier les effets de la température et la pression sur les stabilités relatives de plusieurs phases. Cela a été réalisé dans le cadre du modèle de Debye-Gruneisen. Les résultats obtenus sont très satisfaisants en montrant un très bon accord des propriétés thermodynamiques calculées avec les résultats expérimentaux. L'étude du polymorphisme de la phase $CaGe_2$ prédit l'existence de deux nouvelles phases encore inconnues expérimentalement $hR9 - N_2W$ et $hP3 - EuGe_2$. Aussi, et contrairement à ce qui est admis, c'est la nouvelle phase reportée expérimentalement $hP6$ qui est stabilisée par la température au dépend de $hR18$ dont l'existence devrait, selon nos calculs, être qualifiée de métastable. Un diagramme des phases de ce polymorphisme a été établi en fonction de la température et de la pression. Aussi, les calculs montrent que la température et la pression permettent de stabiliser une nouvelle phase $hP42$ qui n'est pas encore reportée expérimentalement.

Enfin, une nouvelle modélisation CALPHAD est présentée en tenant compte des résultats ab-initio.

Mots clés : ab-initio, Ca-Ge, diagramme de phase, Debye-Gruneisen, thermodynamique, CALPHAD

Linking First-principles calculations to Calphad in phase diagram calculations

Abstract :

We investigated the Ca-Ge system by means of first-principles calculations based on density functional theory (DFT) within the projector augmented wave method (PAW) which is an all-electron method within the frozen core approximation. A critical study of energetics and structural properties of the ground state line compounds at 0 K was performed. Several experimental conclusions were confirmed and others refuted. Besides, a systematic study of other structures observed in isoelectronic systems revealed the existence of several new compounds very competitive energetically.

In order to study the effect of temperature and pressure on the small energy differences between some compounds, we adopted the Debye-Gruneisen model. Calculated thermodynamic properties showed a good agreement with experiments. Interestingly, results predict the existence of two hypothetical polymorphs of the $CaGe_2$ compound, $hR9 - N_2W$ et $hP3 - EuGe_2$. The first, is a low temperature and/or pressure phase while the second is a high temperature and/or pressure phase. Also, the newly reported $hP6$ polymorph of $CaGe_2$ is surprisingly more stable than the accepted one in the phase diagram $hR18$ when temperature is increased. An other new compound Ca_3Ge_4 , energetically competitive at 0 K, is stabilized by both temperature and pressure.

Finally, taking into account the ab-initio results, we present a new topology of the Ca-Ge phase diagram based on CALPHAD methodology.

Keywords : ab-initio, Ca-Ge, phase diagram, Debye-Gruneisen, thermodynamic, CALPHAD
