

N° d'ordre : 17/2008-M/PH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
(U.S.T.H.B.) ALGER

FACULTE DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux & Composants

Par

Melle OUSSADOU Mezhoura

Sujet :

**ÉTUDE DE LA STABILITE RELATIVE DES PHASES
PRECIPITÉES L_{12} ET DO_{22} DANS LES ALLIAGES A BASE
DE CUIVRE ET DE PLOMB**

Soutenu publiquement le 12 / 03 / 2008, devant le Jury composé de :

Mr. M. FELLAH	Professeur	USTHB	Président
Mr. D. BRADAI	Professeur	USTHB	Directeur de thèse
Mme. N. H. ALLAL	Professeur	USTHB	Examineur
Mr. H. BOUZAR	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr. A. KELLOU	Maître de Conférences	USTHB	Examineur
Mr. A. AFIR	Maître de Conférences	USTHB	Examineur

A mes chers parents, qui n'ont eu de cesse de favoriser au mieux mon épanouissement, votre aide, soutien, encouragements permanents m'ont permis de poursuivre ma passion, je vous souhaite une longue vie que dieu me mène toujours sur la voie que vous m'avez montré et m'aide à vous chérir et vous rendre un peu de tout ce que vous avez fait pour moi.

A mes soeurs et frères qui n'ont jamais épargné un effort pour m'aider à surmonter les moments difficiles

A mes neveux et nièces, particulièrement la petite Chaima, je vous souhaite à chacun de vous une carrière scientifique pleine de succès et une vie saine et propre.

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement :

Monsieur Djamel Bradai Professeur à l'université USTHB pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire « microstructure, texture, transformations de phases », de m'avoir proposé ce sujet et pour m'avoir encadré durant ces 2 ans. Je le remercie pour sa confiance et la liberté qu'il m'a laissée pendant ces deux années de recherche.

Monsieur le Professeur M. Fellah pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Madame le Professeur H. Allal d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur le Professeur H. Bouzar qui a accepté d'examiner ce travail.

Monsieur A. Afir Maître de conférences à l'université USTHB pour avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur Abdelhafid Kellou, Maître de conférences à l'université USTHB, pour m'avoir initiée au calcul au code de calcul WIEN2k. Ses discussions, conseils et orientations m'ont été d'un grand apport. Je vous suis sincèrement reconnaissante de m'avoir soutenue et encouragée tout au long de ce travail. Enfin je lui suis reconnaissante d'avoir accepté de juger ce travail.

Mademoiselle Baya Allili, Docteur d'état à l'USTHB pour sa gestion efficace de l'équipe tant matérielle que morale, le suivi l'achat, l'installation et la maintenance (ainsi que l'implémentation du code WIEN2k) de la station a été assurée grâce à elle. Ses conseils et discussions scientifiques intéressantes, m'ont été d'un grand apport.

Monsieur Mouloud Bennaki, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour m'avoir bien reçue dans son laboratoire et fournie des documents intéressants, qui m'ont beaucoup aidée à travailler la théorie de la fonctionnelle de densité.

Monsieur Toufik Allili, Ingénieur en informatique au CRAAG, pour m'avoir initiée au système d'exploitation Linux, pour sa patience lors de ma formation et pour avoir répondu présent chaque fois qu'il ait eu un problème avec la station de calcul.

Monsieur Omar Adjaoud (PhD au Bayerisches Geoinstitut, de l'université de Bayreuth, Allemagne) pour son aide précieuse, ses articles, ses conseils, encouragements et suggestions qui m'ont beaucoup aidée à améliorer la rédaction de cette thèse.

Monsieur Ahmed Boukhmis enseignant à l'université USTHB, pour ces encouragements et explications en mécanique quantique.

*Mes amies **Nora, Karima, Assia**, (Ex étudiantes de l'UMMTO) avec qui j'ai partagé des moments inoubliables, elles qui m'ont rendues la vie à la cité universitaire supportable. Je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail, votre écoute, vos encouragements mais aussi nos discussions scientifiques ont contribuées fortement à l'élaboration de ce manuscrit. Particulièrement **Nora** pour m'avoir aidée dans la correction de mon manuscrit de thèse.*

*Ma chère amie **Atika**, qui depuis notre première rencontre n'a cessée de m'encourager.*

*Je n'oublierai pas **Amina, Djamila, Nadia, Nassiba, Karima** pour leurs encouragements. Tous (es) mes amis (es) sans distinction aucune. L'ensemble des personnes que j'ai côtoyé à la faculté de physique.*

*Mes collègues **Fayçal** et **Djazia** qui m'ont aidés à m'introduire dans le monde de la métallurgie grâce à leurs simples explications et conseils, **Fayçal** pour toute la documentation qu'il m'a fourni.*

*Egalement, tous les membres de notre équipe pour leurs encouragements : **Lyes, Yazid, Fadi, Hiba, Nordine, Saida, Fatah, Fadila** et **Lila**.*

L'ensemble des enseignants que j'ai connu tout au long de mes études

Enfin, ma famille qui ma soutenue dans cette épreuve. Spécialement mes chers parents pour leur aide et leurs encouragements tout au long de mes études, sans oublier mes frères et sœurs.

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité	
I.1. Introduction.....	3
I.1.1. Approximations fondamentales.....	4
I.1.2. La densité électronique.....	8
I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	9
I.2.1 Les deux théorèmes de Kohn et Hohenberg.....	9
I.2.2 Equations de Kohn-Sham.....	10
I.2.3 Approximations du potentiel d'échange et corrélation.....	13
I.2.4 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	14
I.3. La résolution de l'équation de Kohn-Sham.....	15
I.3.1. Théorème de Bloch	15
I.3.2. Les différentes méthodes de calcul de structures de bandes.....	17
I.4. Magnétisme itinérant et critère de Stoner.....	19
Chapitre II Méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	
II Méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées.....	22
II.1 Introduction.....	22
II.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	22
II.3. Condition de coupure.....	26
II.4. Principe de la méthode LAPW.....	27
II.5. Au-delà de la méthode de calcul LAPW.....	28
II.5.1. Le développement en orbitales locales.....	29
II.5.2. La méthode LAPW+LO.....	30
II.5.3. La méthode APW+lo.....	31
II.6. Représentation de la densité de charge et détermination des potentiels.....	31
II.6.1 Représentation de la densité de charge.....	31
II.6.2 Détermination des potentiels.....	33

Chapitre III Considérations théoriques et généralités sur les transformations de phases dans les alliages

III.1 Introduction.....	37
III.2 Transformations de phases.....	37
III.2.1. La précipitation.....	38
III.2.1.1. Précipitation continue.....	39
III.2.1.2. Précipitation discontinue.....	39
III.2.2. Précipitation des phases métastables ordonnées.....	40
III.3. Surstructures ou solutions solides ordonnées.....	41
III.3.1. Exemples de types de structures ordonnées.....	42
III.4. Transformation ordre-désordre.....	45
III.5. Ordre continu et ordre discontinu.....	46
III.6. La décomposition spinodale.....	47
III.7. Diagramme Temps-Température-taux de Transformation (T.T.T).....	47
III.8. Cas des alliages : Cu-Ni-Sn et Pb-Ca-Sn	48
III.8.1. Cas de l'alliage Cu-15Ni-8Sn (%pds.).....	48
III.8.2. Cas de l'alliage Pb-0.08Ca-2Sn (%pds.).....	58

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Détails de calcul	65
IV.2 Etude des propriétés de la phase précipitée $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ dans les structures $L1_2$ et DO_{22} dans l'alliage Cu-15Ni-8Sn (%pds.).....	67
IV.2.1 Etude de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ dans la structure $L1_2$	67
IV.2.1.1 Représentation des structures étudiées.....	70
IV.2.1.2 Propriétés structurales	71
IV.2.1.3 Densités d'état (DOS).....	81
IV.2.2 Etude de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ dans la structure DO_{22}	86
IV.2.2.1 Représentation de la structure DO_{22} de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$	86
IV.2.2.2 Propriétés structurales.....	88
IV.2.2.3 Densités d'état (DOS).....	95
IV.3 Etude de la stabilité relative des deux structures $L1_2$ et DO_{22} de la phase précipitée $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$	100
IV.3.1 Comparaison des résultats des deux phases $L1_2$ et DO_{22}	100

IV.3.2 Conclusion.....	105
IV.4 Etude des propriétés de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ qui précipite dans l'alliage Pb-0.08Ca-2Sn (%pds) sans la structure $L1_2$	106
IV.4.1 Détails du calcul pour la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$	106
IV.4.2 Propriétés structurales.....	106
IV.4.3 Densités d'état (DOS).....	112
CONCLUSION GENERALE	116
Références bibliographiques	119
Annexes	
A/ Algorithme de la résolution de l'équation de Kohn et Sham.....	124
B/ Le code WIEN2k et machine de calcul utilisée.....	126

Introduction Générale

Introduction Générale

Au cours des dernières années, la thermodynamique, la métallurgie physique et la chimie quantique ont atteint une maturité qui aujourd'hui donne la possibilité de les confronter. C'est précisément l'objet de cette thèse qui se veut une tentative de confirmation (sinon à défaut de prévision) de quelques résultats thermochimiques (estimation de l'énergie de formation et de cohésion), de structure (paramètre de maille, module de rigidité) et enfin électroniques (densité d'états) relatifs à quelques composés intermétalliques. Pour cela, nous avons choisi deux alliages industriels importants dans lesquels précipitent deux phases intermétalliques dans deux structures fort intéressantes du point de vue académique et industriel.

L'alliage Cu-Ni-Sn est un matériau utilisé dans plusieurs domaines à savoir la connectique, l'horlogerie, l'automobile, la lunetterie etc. Ses bonnes propriétés physiques à haute température, sont à l'origine de sa large application dans plusieurs domaines.

L'alliage Pb-Ca-Sn est un matériau utilisé dans la fabrication des accumulateurs de batteries de nouvelles générations dites *batteries sans entretien* qui ont remplacé les anciennes batteries fabriquées avec l'alliage Pb-Sb.

Notre objectif principal est d'étudier, pour l'alliage Cu-Ni-Sn, la stabilité relative de deux phases précipitées ordonnées qui apparaissent au même temps (coexistent), à savoir la phase $L1_2$ et la phase DO_{22} . Ces deux phases ont été caractérisées par Zhao [1] et Sahu [2] après traitement de mise en solution, suivie de trempe puis de revenu à des températures et temps de vieillissement variables.

Quel est intérêt d'une étude théorique de la stabilité relative des phases $L1_2$, DO_{22} ? Dans la littérature, il existe une controverse sur l'ordre d'apparition et la stabilité relative des structures pour la phase ordonnée précipitée $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$. Plusieurs travaux expérimentaux ont trouvé que la structure $L1_2$ est la plus stable alors que d'autres arguent strictement l'inverse.

Dans une solution solide Pb-Ca-Sn sursaturée et vieillie, la phase $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ apparaît après un vieillissement, déjà à température ambiante sous forme de micro précipités dans une structure $L1_2$. Cette phase ne précipite pas dans la structure DO_{22} à l'instar de la phase $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$.

Durant les dernières années le développement des méthodes de calcul *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle la densité a permis d'estimer les énergies de formation de nombreux composés intermétalliques technologiquement importants et de « trancher », par des analyses énergétiques comparatives, quant à la stabilité relative des structures dans lesquelles ils précipitent.

Parmi ces méthodes de calcul, la méthode FP-LAPW a plusieurs fois apporté un résultat tranchant sur la stabilité de l'une ou de l'autre de ces phases. La rigueur mathématique et la fiabilité de la méthode ont été à chaque fois prouvées. Devant le succès de cette méthode, nous avons été « tentés » de la tester et de la maîtriser pour les alliages que nous étudions dans notre équipe.

Ce travail consigne les résultats de calcul *ab initio* par cette méthode implémentée sur le code WIEN2k[3]. Les calculs ont permis de déterminer les propriétés structurales, énergétiques et électroniques des structures $L1_2$ et DO_{22} des deux phases intermétalliques $((Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn)$ et $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$. Le calcul a permis aussi d'établir la stabilité relative des deux structures cristallographiques de la phase $((Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn)$

Ce travail s'articule autour de quatre chapitres :

Le chapitre 1 dans lequel nous donnons l'essentiel de la théorie de fonctionnelle de la densité. Le chapitre 2 dont nous traitons la méthode de résolution de l'équation de Kohn-Sham monoélectronique utilisée dans le cadre de ce travail de calcul. Cette méthode est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k.

Le chapitre 3 dans lequel sont présentées quelques considérations théoriques et généralités sur les transformations de phases dans les alliages généralement et dans le cas des alliages Cu-Ni-Sn et Pb-Ca-Sn étudiés.

Le chapitre 4 est consacré à la présentation des résultats de nos calculs et leur discussion.

Chapitre I

Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1. Introduction

Les solides sont constitués par une association d'un grand nombre de particules: les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Les solides ont fait et font toujours l'objet de beaucoup d'études théoriques particulièrement approfondies. Comme la mécanique classique s'avère être insuffisante, il faut alors faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

où H est l'opérateur hamiltonien qui nous permet de trouver l'énergie du système, E est la valeur propre de H et Ψ est la fonction d'onde totale du système.

Le challenge est de trouver la solution de cette équation dans le cas des problèmes complexes à plusieurs ions et électrons (formant un solide), où tout état du système de N particules est complètement décrit par une fonction de 4N variables $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ (quatre variables; trois variables d'espace et une du moment de spin). Le problème général a été posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien total du cristal est donné par :

$$H_{Total} = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{I.2})$$

où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électron, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (I.1) avec H_{total} conduit à la résolution d'un problème à N corps.

Dans ce chapitre, les approches théoriques et approximations utilisées dans les calculs quantiques appliqués à l'étude du solide vont être décrites de manière non approfondie.

I.1.1. Approximations fondamentales [4]

De manière générale, les calculs quantiques sont fondés sur la possibilité de traiter séparément les électrons et les ions positifs du système réel, vu la différence de masse entre eux ((m_e/M_N) de l'ordre de 10^3 à 10^4). En conséquence, les électrons « répondent » presque instantanément au mouvement des noyaux. On peut considérer que les électrons se trouvent dans un état stationnaire dans le potentiel du noyau. Ceci constitue *l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer*. Cette approximation est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

L'hamiltonien électronique prend la forme :

$$H_{Total} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (I.3)$$

$$\text{Avec : } T_e = -\sum_i \nabla_i^2, \quad V_{ne} = -\sum_a \frac{2Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}, \quad V_{ee} = \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

Dans ces expressions, $\{\vec{R}_a\}$ désignent les positions instantanées des noyaux atomiques, $\{\vec{r}_i\}$ désignent les mêmes quantités pour les électrons du système. V_{ne} est le potentiel ressenti par le $i^{\text{ème}}$ électron sous l'effet des noyaux situés dans les positions $\{\vec{R}_a\}$. V_{ee} est l'énergie électrostatique entre les électrons. Notons que nous avons utilisé dans l'expression de l'hamiltonien l'unité d'énergie Rydberg ($\hbar^2 = 1$, $2m_e = 1$ et $e^2 = 2$, où m_e et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron) ; 1Ry est égal à 13.605814 eV. L'unité de longueur est l'unité atomique telle que 1ua est égal à 0.529177 \AA .

La fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être décomposée en contributions de particules isolées car ces dernières interagissent entre elles. Le problème est impossible à résoudre exactement. Face à cette difficulté de plus amples développements sont requis afin d'appliquer les calculs quantiques à des matériaux réels. Pour les applications concernant ce domaine d'étude, deux approximations permettent de réduire le problème à N électrons sous forme effective à un électron sont largement répandues et utilisées, les méthodes basées sur l'approximation du champ auto-cohérent, la théorie d'Hartree et Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

1°) Approximation d'Hartree

L'approximation d'Hartree [5] consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi_{\text{approché}} = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) = \psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i \psi_i(r_i) \quad (\text{I.4})$$

L'idée étant de réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule, la fonction d'onde approchée est considérée comme le produit direct des fonctions d'ondes à une particule $\psi_i(\vec{r})$. Dans cette approximation, chaque électron est soumis au champ moyen créé par les autres électrons ainsi que les noyaux. L'hamiltonien global s'écrit alors comme la somme directe des hamiltoniens à une particule H_i .

$$H_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{I.5})$$

où l'hamiltonien est donné par :

$$H_i = -\nabla^2 + U(\vec{r}) + V_H^{(i)}(\vec{r}) \quad (\text{I.6})$$

$$V_H^{(i)}(\vec{r}) = \int \frac{\rho^{(i)}(r') d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (\text{I.7})$$

Le premier terme potentiel $U(r)$ de l'équation (I.6) représente l'énergie potentielle produite par tous les noyaux du cristal. Le second terme potentiel de la même équation $V_H^i(r)$ appelé potentiel d'Hartree ou potentiel moyen auto-cohérent, représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun dans son état ψ_j . $\rho^{(i)}(r')$ représente la densité de charge du nuage électronique des électrons situés au point r' et agissant sur l'électron i donnée par :

$$\rho^{(i)}(r') = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{I.8})$$

On remarque que la répulsion de paire électron-électron de l'équation (I.3) est remplacée par deux termes potentiels, le premier terme représente l'interaction de l'électron i avec tout le champ électrostatique moyen créé par la distribution de charges de tous les autres électrons, le second est le terme additionnel d'échange traduisant le fait que les électrons de spin identiques ($s_i = s_j$) se repoussent en accord avec le principe de Pauli. Dans cette théorie le terme d'échange est bien traité, tandis que les corrélations dues aux interactions de coulomb entre les électrons à courtes distances sont négligées.

3°) Autres Approximations

La description la plus simple et la plus symétrique des électrons dans un métal est le modèle de Jellium, d'électron libre [7]. Ce modèle néglige le détail de la structure d'un matériau et considère celle-ci comme un fond uniforme de charges. Un tel modèle a été présenté (en 1927) dans les travaux indépendants de Thomas [8] et de Fermi [9], qui ont traité les électrons dans un atome comme un gaz de particules indépendantes avec la densité localement homogène. Dans l'approximation de Thomas-Fermi, le nuage électronique entourant un atome est décrit comme un gaz de Fermi complètement dégénéré. Cette méthode fait l'hypothèse que les mouvements des électrons sont décorrélés. Cette approximation basée sur la densité de particules ρ [(r)], n'a pas été appliquée au solide car elle ne prévoit pas le type de liaison entre les atomes.

Un peu plus tard, Dirac [10] (en 1930) a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'énergie d'échange (par particule) dans un gaz homogène d'électrons.

Dans le but de rendre la résolution des équations Hartree-Fock possible, Slater (en 1967) [11] a approximé le terme d'échange V_x par celui d'un gaz homogène fonction de la densité de charge réelle $\rho(\vec{r})$ dans le solide :

$$V_x(r) = -6\alpha \left\{ \frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.12})$$

où α est un paramètre sans dimension. Dans ces calculs, Slater utilise $\alpha = 1$ qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette approximation est appelée la méthode $X\alpha$. Comme l'approximation d'Hartree, $X\alpha$ n'explicite pas l'effet d'échange. Elle donne une forme simple du terme d'échange et de corrélation. La méthode $X\alpha$ est à la base d'une théorie plus complète, *La théorie de la fonctionnelle de la densité* (en anglais : Density Functional Theory). Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

I.1.2. La densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. En effet, les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux. La densité électronique $\rho(r)$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. Une fonction d'onde (ψ) par définition offre une description complète d'un système de N électrons. Seulement, ce n'est pas une observable. Par contre, la manifestation probabiliste peut être observée :

$$\psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N = \psi^*(r) \psi(r) d\tau = \langle \psi | r \rangle \langle r | \psi \rangle d\tau \quad (\text{I.13})$$

Cela représente la probabilité de trouver chaque particule p (p variant de 1 à N) dans l'élément de volume $d\tau$ au point repéré par le vecteur r . r est un vecteur de l'espace des phases.

La densité électronique $\rho(r)$ est par définition la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $d\tau$ défini par r . Par exemple, la probabilité qu'un électron soit à l'intérieur d'un volume unitaire ($d\tau_1$) défini par r_1 est :

$$\rho(r_1) = N \int \dots \int \psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 \dots dr_N = N \langle \psi | \psi \rangle_{r_i} \quad (\text{I.14})$$

Il est à noter qu'en réalité cette quantité est une densité de probabilité et non une densité.

I.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Dans cette partie, on va décrire brièvement les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous ne nous attacherons pas à décrire en détail des problèmes plus fins relevant de la dégénérescence de l'état fondamental, de même nous ne décrirons que le cas le plus général s'appliquant à des matériaux non magnétiques et non relativistes. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [12].

I.2.1 Les deux théorèmes de Kohn et Hohenberg

Les deux théorèmes s'énoncent comme suit :

Théorème 1 : *L'énergie totale du système s'exprime comme une fonctionnelle unique de la densité totale $\rho_i(\vec{r})$. $E = E(\rho)$*

Théorème 2 : *Cette fonctionnelle est minimale pour la densité d'électrons correspondant à l'état fondamental $E(\rho_0) = E \min(\rho)$*

L'hamiltonien du système ainsi que les grandeurs physiques qui y sont rattachées sont déterminés simplement par la connaissance de la densité de charge. La détermination de l'état fondamental se trouve largement simplifiée comparée au système de $3N$ équations de Schrödinger habituelles. La variable est la densité de charge ρ (fonction de x, y, z).

Conséquences des deux théorèmes

Conséquences du premier théorème

L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel externe fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + U + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (I.15)$$

où T est l'énergie cinétique, U la répulsion coulombienne électron-électron et V l'interaction avec le potentiel extérieur. Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur est rigoureusement représenté par une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho(r)$, donc l'énergie est fonctionnelle de $\rho(r)$ aussi.

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \varepsilon[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (I.16)$$

Avec

$$F[\rho] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.17)$$

Soit en tenant compte de l'approximation d'Hartree

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{2\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho] \quad (1.18)$$

où $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle valable pour n'importe quel nombre de particules et n'importe quel potentiel externe. L'intégrale de l'équation (I.18) représente l'interaction de répulsion coulombienne classique entre deux distributions de charges séparées par une distance $|\vec{r} - \vec{r}'|$. Cependant la forme explicite de $G[\rho]$ n'a pas été donnée.

Conséquences du second théorème

La densité vraie de l'état fondamental est la densité qui minimise $F[\rho]$. Par conséquent, si la fonctionnelle $F[\rho] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle$ est connue, alors, on peut utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho]$.

I.2.2 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [13] ont utilisé le formalisme de Kohn-Hohenberg et obtenu des équations auto-cohérentes qui introduisent d'une manière approximative l'effet de

l'échange et de la corrélation. La densité électronique est écrite comme étant la somme des densités des particules libres $\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$. où les sommes sont effectuées sur tous les états occupés.

Dans leur formalisme, la propriété variationnelle est utilisée pour obtenir une description de l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Dans ce formalisme $G[\rho]$ prend la forme :

$$G[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.19})$$

où T_S est l'énergie cinétique d'une particule libre et E_{xc} est une fonctionnelle de l'échange et de la corrélation. Ce potentiel apparaît sous forme d'un terme additionnel au potentiel effectif.

La forme fonctionnelle exacte de $E_{xc}[\rho]$ est en général inconnue. Une approximation simple de ce terme dans le cas où ρ varie doucement est :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (\text{I.20})$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron d'un gaz uniforme de densité ρ .

L'énergie totale du système réel devient

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (\text{I.21})$$

$$\text{En considérant le potentiel effectif } V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (\text{I.22})$$

Avec

$$V_{ext} = \int V_{ext} \rho(r) dr \quad (\text{I.23})$$

$$V_H = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr \quad (\text{I.24})$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{d}{d\rho(r)} \left[\int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) \right] \quad (\text{I.25})$$

L'idée de Kohn et Sham est de résoudre le problème de telle sorte à faire correspondre à la particule fictive un potentiel d'échange et de corrélation réel. À cet effet, ils définissent ce potentiel comme étant un résultat de l'interaction coulombienne entre les électrons du métal, qui n'est rien d'autre que la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des particules libres ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree. V_{xc} prend alors la forme :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = (V_{ee} - V_H)(\rho(r)) + (T - T_s)(\rho(r)) \quad (\text{I.26})$$

On peut trouver la densité qui satisfait à ces équations simplement par la résolution de l'équation de Schrödinger pour une particule (système sans interaction) dans un potentiel effectif. L'hamiltonien devient :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\rho(r)) \quad (\text{I.27})$$

Et l'équation de Schrödinger :

$$H\psi_i(r) = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\rho(r)) \right\} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{I.28})$$

La résolution de cette équation nous permet de définir des états i ayant pour fonction propre $\psi_i(r)$ et d'énergie propre E_i .

En sommant sur les états occupés on obtient la densité ρ du système

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{I.29})$$

Les équations de Kohn et Sham peuvent être résolues d'une manière auto-cohérente. On doit commencer par supposer une densité ρ , construire un potentiel effectif V_{eff} et trouver une nouvelle densité à partir de l'équation de Schrödinger à une particule. L'algorithme de la résolution est donné en annexe A. Dans ce cas, les fonctions propres et les énergies propres respectivement $\psi_i(r), E_i(r)$ n'ont pas de signification physique puisqu'elles se rapportent à des particules virtuelles indépendantes et non aux électrons réels du cristal.

L'approche de Hohenberg-Kohn-Sham telle qu'elle est donnée est limitée. Le potentiel extérieur (dû aux noyaux et aux électrons) est considéré comme local, scalaire et non relativiste, le système de particules sans spin. Pour mieux reproduire la réalité des situations physiques, plusieurs généralisations de la DFT ont été établies. Leur objectif consiste à trouver de judicieuses approximations pour la fonctionnelle d'échange et de corrélation, qui peuvent aboutir à des procédures pratiques et simples, qui inclut les systèmes spins polarisés, les états dégénérés, les effets relativistes ...etc.

I.2.3 Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation :

L'approche proposée par Kohn et Sham pour résoudre le problème d'échange corrélation est l'approximation de densité locale (LDA). Dans cette approximation l'espace est divisé en de petits volumes τ , chaque petit volume contient une densité de charge locale ρ et possède un potentiel chimique ε_{xc} avec lequel il contribue à E_{xc} .

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\tau \quad (\text{I.30})$$

La physique de l'énergie d'échange corrélation est en principe simple, ça traduit le fait que l'électron se déplaçant à travers un système, tourne autour de lui-même, agit sur son environnement et interagit électrostatiquement avec les autres électrons [14], mais pour une bonne explication des bases mathématiques du phénomène, nous orientons le lecteur vers les articles de Ziesche *et al.* 1998 [14,15]. Ces auteurs donnent l'énergie d'échange corrélation dans l'approximation de la densité localement homogène sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(r) [e_x(\rho(r)) + e_c(\rho(r))] \quad (I.31)$$

où e_x est l'énergie d'échange et e_c est l'énergie de corrélation.

De même pour un système spin polarisé, on introduit l'approximation de la densité locale de spin (LSDA).

$$E_{xc}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{sx}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] d^3\vec{r} \quad (I.32)$$

$$\rho_\uparrow(r) = \sum_k^{occ} |\varphi_{k,\uparrow}(r)|^2 \quad (I.33)$$

$$\rho_\downarrow(r) = \sum_k^{occ} |\varphi_{k,\downarrow}(r)|^2 \quad (I.34)$$

Le potentiel V_{xc} n'est pas connu d'une façon exacte, différentes estimations ont été faites, les plus utilisées sont :

i) l'approximation de Hedin et Lundqvist (1971) [16] basée sur l'étude d'un gaz d'électrons en interaction, qui donne le potentiel d'échange pour les matériaux non magnétiques.

ii) l'approximation de Von Barth et Hedin [17] qui par la suite (en 1972) ont étendu ce potentiel au cas des métaux magnétiques, ces auteurs donnent une représentation des effets d'échange et de corrélation dans les systèmes magnétiques.

I.2.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la large utilisation et le succès de l'approximation de la méthode LDA dans la description des propriétés de l'état d'équilibre des métaux de transition, des insuffisances ont été notées en raison de la forte inhomogénéité de leur densité électronique. (Échec de LDA avec les matériaux 3d). Des tentatives pour aller au delà de la LDA ont été entreprises, dans l'espoir de remédier à ses insuffisances. L'approximation du gradient généralisé (GGA) est un bon résultat de ces essais. Dans cette approximation, une expression similaire à l'équation de la LDA est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r f(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, \nabla\rho^\uparrow, \nabla\rho^\downarrow) \quad (\text{I.35})$$

Dans notre travail de calcul nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé appelée GGA (P.B.E 96) selon les noms de ses concepteurs (Perdew, Burke, Ernzerhof) [18], l'énergie d'échange est donnée par Perdew (1979) [19].

I.3. La résolution de l'équation de Kohn-Sham

Le traitement de Kohn et Sham nous a ramené à la résolution de trois équations interdépendantes donnant accès au potentiel effectif (équation I.22), aux fonctions d'onde mono-électroniques (équation I.28) et à la densité électronique (équation I.29). La résolution de ces trois équations nécessite en général l'utilisation d'une base afin de représenter la densité électronique $\rho(r)$, le potentiel $V(r)$ et en particulier les orbitales de Kohn et Sham $\Psi_i(r)$. L'équation de Kohn-Sham doit être résolue de façon auto-cohérente. La solution auto-cohérente est obtenue à l'aide d'un processus d'itération comme le montre la figure de l'Annexe A.

I.3.1. Théorème de Bloch :

Le problème peut être résumé ainsi : Un hamiltonien approché H_a du système a été obtenu. Il se compose de l'ensemble des hamiltoniens à un seul électron H_i . L'équation aux valeurs propres s'écrivant :

$$H_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{I.36})$$

Résoudre cette équation (I.37) revient à trouver un ensemble de coefficients C_j^i qui permettent d'exprimer ψ_i sur une base de fonctions d'onde ϕ_j .

$$\psi_i = \sum_j C_j^i \phi_j \quad (\text{I.37})$$

Dans la pratique, il faudra choisir une base finie de fonctions d'ondes ϕ_j . Les ψ_i ne seront donc représentées qu'approximativement. Une fois cette base sélectionnée il suffit de résoudre le système :

$$\sum_j \langle \phi_i | H_i | \phi_j \rangle - \varepsilon_i \langle \phi_i | \phi_j \rangle c_j^i = 0 \quad (\text{I.38})$$

Il faut choisir une base qui permette la meilleure représentation des ψ_i avec le minimum de coefficients de manière à réduire le nombre de calculs. L'utilisation de ces bases est possible grâce au théorème de Bloch qui s'énonce ainsi : dans un matériau périodique, toute fonction d'onde propre de l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane ainsi :

$$\psi_p(r) = u_{p,k}(r) e^{ikr} \quad (\text{I.39})$$

où k est un vecteur quelconque du réseau réciproque et $u(r)$ est une fonction qui possède la périodicité du réseau.

Soulignons que l'emploi de ce théorème implique que le calcul se fasse dans une cellule étant elle-même une partie d'un réseau périodique dans l'espace réel de Wigner-Seitz. Le réseau réciproque associé est également périodique. Sa cellule élémentaire, centrée en zéro est appelée première zone de Brillouin (PZB). Chacune des reproductions périodiques de la PZB étant une zone de Brillouin.

Soit R_l un vecteur de translation du réseau direct tel que (cf. figure I1)

$$R_l = l_1 a + l_2 b + l_3 c \quad (\text{I.40})$$

Alors le potentiel comme la densité et les fonctions d'ondes seront telles que :

$$V_{\text{eff}}(r + R_l) = V_{\text{eff}}(r) \quad (\text{I.41})$$

$$\rho(r + R_l) = \rho(r) \quad (\text{I.42})$$

$$\varphi(r + R_l) = \varphi(r) \quad (\text{I.43})$$

Leur étude pourra donc se limiter à l'exploration d'une zone réduite de l'espace : la maille élémentaire définie par les vecteurs a , b et c . Cette propriété d'invariance par symétrie de translation se traduit au niveau des fonctions d'onde par le théorème de Bloch.

I.3.2. Les différentes méthodes de calcul de structures de bandes

De nos jours, il n'existe pas une mise en œuvre unique de la DFT qui soit applicable de façon efficace pour tous les systèmes allant des molécules aux hétérostructures de métaux de transitions. Par conséquent, il existe un certain nombre d'approches distinctes qui ont été mises en pratique. Pour cela on distingue trois catégories de méthodes de calcul *ab initio* : comme montré sur la figure.I.2.

- i) méthodes à bases fixes
- ii) méthodes cellulaires
- iii) les méthodes linéaires qui mélangent les deux.

Chaque méthode de résolution de l'équation de Kohn-Sham utilise des approximations différentes à plusieurs niveaux, à savoir l'énergie d'échange-corrélation, le choix du potentiel et le jeu de vecteurs de base qui est traité de diverses manières. La désignation de ces différentes méthodes est faite généralement selon le choix du potentiel et de la base de projection.

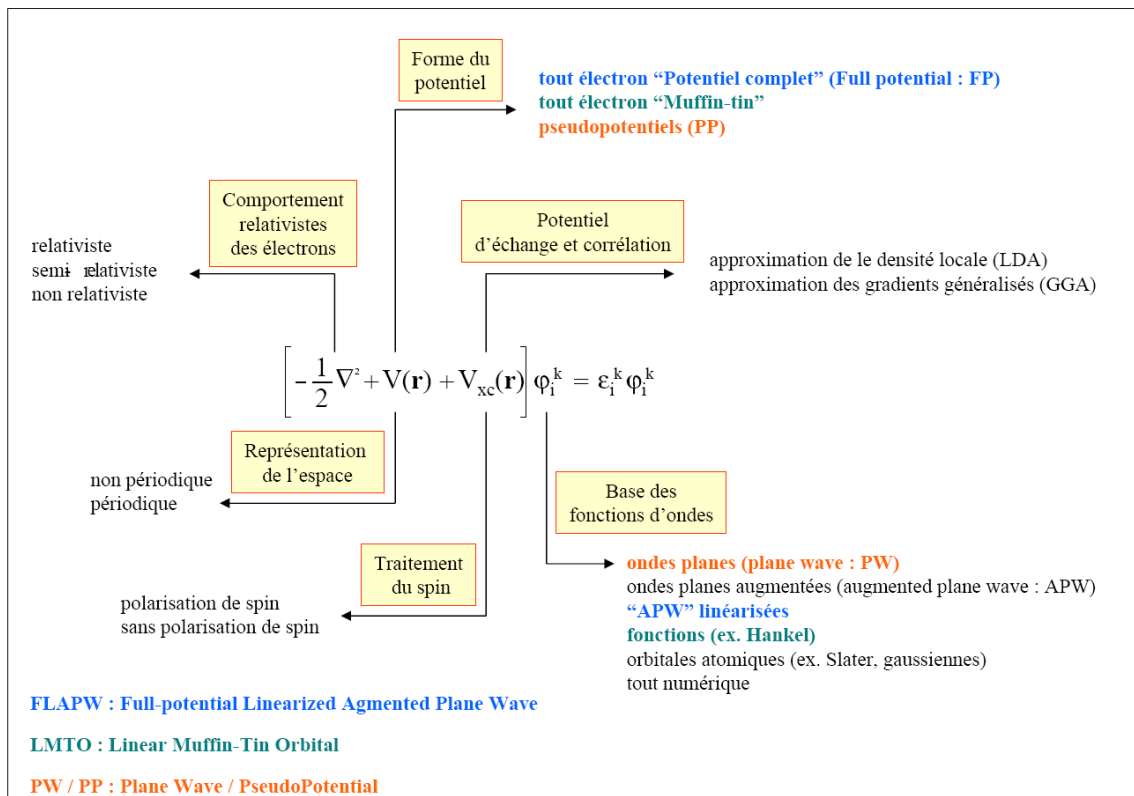


Figure.I.2. Mise en œuvre de la DFT [20]

La première méthode développe les fonctions d'ondes du cristal comme combinaison linéaire d'orbitales atomiques dans une base fixe. Parmi ces méthodes on citera la méthode des liaisons fortes et la méthode des pseudo potentiels.

Dans la deuxième catégorie on citera la méthode dite APW (Augmented Plane Wave) et KKR (Korringa, Kohn et Rostoker) qui sont les noms de ces concepteurs. Dans ces méthodes à l'intérieur de chaque polyèdre de Wigner-Seitz du cristal, l'espace est divisé en deux régions, sphères centrées autour du noyau atomique, que l'on appelle sphères d'augmentation ou sphères muffin-tin, et l'espace entre ces sphères appelé zone interstitielle. A l'intérieur d'une sphère muffin-tin, donc à proximité du noyau atomique, le potentiel varie très fortement et possède une symétrie sphérique. Dans la région interstitielle le potentiel varie lentement.

La dernière catégorie de méthodes linéaires LMTO et LAPW principalement, est conçue pour assembler les avantages des deux premières méthodes cellulaires et à bases fixes. La méthode LAPW utilisée dans le cadre de cette thèse sera présentée plus en détail dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.

I.4. Magnétisme itinérant et critère de Stoner

Dans les matériaux non magnétiques il n'y a pas de différence entre le spin électronique up ou down, autrement dit les spins \uparrow et \downarrow jouent exactement le même rôle. Nous allons considérer dans ce qui suit un modèle simple mais néanmoins très riche qui nous permettra d'expliquer l'existence de magnétisme dans certains matériaux. Ce modèle s'applique au magnétisme dit itinérant c'est à dire dans des matériaux pour lesquels les électrons sont assez fortement délocalisés.

Le magnétisme du solide est déterminé par le gain en énergie d'échange dû à la formation d'un moment magnétique total M qui apparaît au niveau de Fermi. Si tous les états ne sont pas doublement occupés, cet effet est bien défini par le modèle de Stoner.

La densité magnétique est définie par

$$m(\vec{r}) = \rho^{\uparrow}(\vec{r}) - \rho^{\downarrow}(\vec{r}) \quad (\text{I.44})$$

$$\xi = \frac{m(\vec{r})}{n(\vec{r})} = \frac{\rho^\uparrow(\vec{r}) - \rho^\downarrow(\vec{r})}{\rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r})} \quad (\text{I.45})$$

L'énergie d'échange corrélation s'écrit autour de ξ sous forme d'une série de Taylor :

$$E_{cx}(n, \xi) = E_{xc}(n, 0) + \frac{1}{2} E_{xc}''(n, 0) \xi^2 + \dots \quad (\text{I.46})$$

De même le potentiel d'échange corrélation est donné par :

$$V_{xc}^\pm(r) = V_{xc}^0(r) \mp V_{xc}(r) m(r) \quad (\text{I.47})$$

La théorie de Stoner définit le potentiel V_{xc} :

$$V_{xc}^\pm = V_{xc}^0(r) \mp \frac{1}{2} IM \quad (\text{I.48})$$

Si $n_0(E)$ est la densité d'état du matériau non magnétique. On suppose que dans un modèle simple les densités d'état des spins \uparrow et \downarrow sont tout simplement décalées rigidement l'une par rapport à l'autre d'une quantité IM . I étant un paramètre effectif reflétant l'interaction entre électrons (intégrale d'échange) et M le moment magnétique. Plus exactement les densités d'état $n_\uparrow(E)$ et $n_\downarrow(E)$ s'écrivent :

$$n_\uparrow(E) = n_0(E + 1/2IM) \quad (\text{I.49})$$

$$n_\downarrow(E) = n_0(E - 1/2IM) \quad (\text{I.50})$$

Le nombre total d'électrons est donné par :

$$N = \int_{-\infty}^{E_{fermi}} n_\uparrow(E) dE + \int_{-\infty}^{E_{fermi}} n_\downarrow(E) dE \quad (\text{I.51})$$

Le moment magnétique d'un tel système est donné par la différence entre le nombre d'électrons \uparrow et \downarrow soit :

$$M = \int_{-\infty}^{E_{fermi}} n_\uparrow(E) dE - \int_{-\infty}^{E_{fermi}} n_\downarrow(E) dE \quad (\text{I.52})$$

Les deux équations N et M déterminent le niveau de Fermi et le moment magnétique. L'équation (I.51) peut être utilisée pour obtenir le niveau de Fermi en fonction de M : $E_F = E_F(M)$. En substituant cette équation dans celle de M et sachant que $n_\downarrow(E)$ et $n_\uparrow(E)$ sont dépendantes de M , il est clair que cette équation est en fait une équation autocohérente. Autrement dit la solution de ce problème est donnée par une équation du type $M = F(M)$

$$F(M) = \int_{E_{fermi}-IM/2}^{E_{fermi}+IM/2} n_0(E) dE \quad (I.53)$$

La fonction $F(M)$ possède les propriétés suivantes:

- ✓ $F(0) = 0$
- ✓ $F(M) = -F(-M)$
- ✓ $F(\pm \infty) = \pm M_\infty$
- ✓ $F'(M) > 0$

M_∞ est l'aimantation maximale atteinte. Si $F(M) > I$ lorsque $M=0$, la pente de $F(M)$ est donnée par : $F'(0) = In_0(E_{fermi})$.

La condition d'apparition du magnétisme est tout simplement de satisfaire la condition : $In_0(E_{Fermi}) > 1$. Ceci constitue le critère de Stoner pour les matériaux ferromagnétiques (du nom du scientifique qui l'a énoncée la première fois). Le paramètre I , appelé paramètre de Stoner est une grandeur qui caractérise l'interaction entre électrons, sa valeur est toujours de l'ordre de l'eV. En revanche, la densité d'état au niveau de Fermi est très dépendante de la structure atomique et du nombre d'électrons par atome, car la densité d'état peut présenter plusieurs pics et creux comme le montre l'exemple suivant de la densité d'état du Fer (non magnétique).

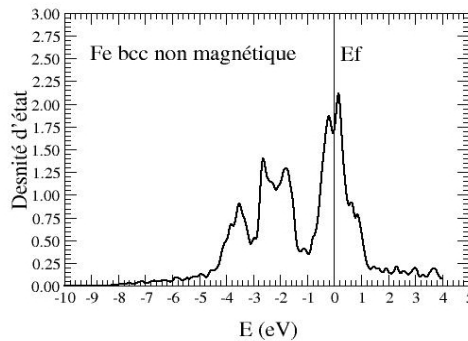


Figure.I.4. Densité d'état du Fer bcc non magnétique [21]

Le magnétisme aura donc tendance à apparaître dans les matériaux dont la densité d'état présente un pic au niveau de Fermi. Parce que seulement une petite augmentation de l'énergie cinétique va engendrer une grande magnétisation et une grande énergie d'échange. La densité d'états est inversement proportionnelle à la largeur de bandes W . Cependant, se sont les plus petites largeurs de bandes qui ont tendance à l'apparition du magnétisme. La largeur de bandes d des métaux de transition diminue avec le remplissage

de la bande et de plus $W_{3d} < W_{4d} < W_{5d}$. Les trois métaux magnétiques sont en effet le Fer, le Cobalt et le Nickel qui vérifient effectivement le critère de Stoner.

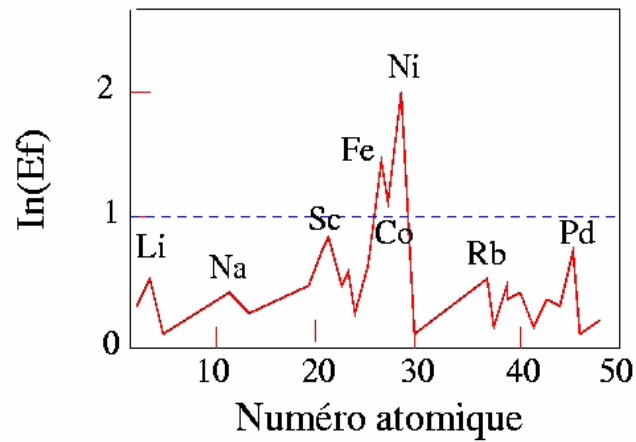


Figure.I.5. Critère de Stoner des métaux de transition [21].

Dans notre travail de calcul des propriétés de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ qui contient l'élément nickel, nous avons étudié son effet sur les propriétés magnétiques de la phase.

Le chapitre suivant sera consacré à la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées pour la résolution des équations de Kohn et Sham utilisée dans notre travail.

Chapitre II
Méthode de calcul des ondes planes
augmentées linéarisées
(FP-LAPW)

II.1. Introduction

La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées LAPW (*en anglais* : Linearized Augmented Plane Waves) a été développée par Andersen en 1975 [22]. Cette méthode est le résultat d'une tentative d'amélioration de la méthode de calcul des ondes planes augmentées APW (*en anglais* : Augmented Plane Waves) élaborée par Slater [23] depuis 1937. Les fonctions d'ondes dans la méthode LAPW sont des combinaisons linéaires de fonctions de l'énergie. L'équation séculaire et donc l'équation aux valeurs propres sont aussi des fonctions de l'énergie. Cette méthode prend en considération le potentiel de tous les électrons (*en anglais* : Full-Potentiel) et assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » *MT*, le potentiel est développé comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Avec la condition de continuité à la limite *MT*/région interstitielle.

La densité de charge est représentée de la même manière que le potentiel :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II.2})$$

Il est juste de signaler que la méthode APW [23] n'est pas utilisée telle qu'elle est de nos jours, mais pour être plus didactique il est préférable de commencer par la présentation de cette méthode (APW) avant de donner le détail de la méthode LAPW.

II.2. La méthode APW

La méthode des ondes planes augmentées (APW) pour la résolution du problème du mouvement d'un électron dans un potentiel périodique tel qu'un cristal a été suggérée par Slater en 1937 [23]. Le choix des fonctions d'onde est crucial car à proximité d'un atome les fonctions d'onde ainsi que le potentiel sont de nature atomique, c'est-à-dire ces deux grandeurs physiques sont de symétrie sphérique et varient fortement avec la distance radiale. Au contraire, entre les atomes (région interstitielle) ces mêmes quantités sont relativement douces (varient lentement). La forte variation du potentiel dans la sphère

muffin-tin est due à la nature du potentiel dominé par la large contribution du potentiel de coulomb dû au noyau

$$V_{nucl} \propto -\frac{Ze}{r} \quad (\text{II.3})$$

où r désigne la distance au noyau et Z le numéro atomique.

Ainsi dans cette région MT, l'équation différentielle ressemble beaucoup à un potentiel atomique sphérique et on peut donc s'attendre à ce que ces fonctions d'onde soient également semblables à des fonctions d'onde atomiques. Le but d'utiliser des fonctions de base qui décrivent les fonctions propres avec une grande précision peut être atteint en utilisant le produit d'harmoniques sphériques $Y_{lm}(\hat{r})$, où \hat{r} est le vecteur unitaire de direction et de fonctions radiales $u_l(r)$ qui sont solutions du problème à symétrie sphérique, comme on peut en retrouver dans bon nombre d'ouvrages de mécanique quantique [24]. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée;

- Produit de la solution radiale de l'équation de Schrödinger et harmoniques sphériques à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin.

- Ondes planes dans les régions interstitielles.

Comme représenté sur la figure.II.1

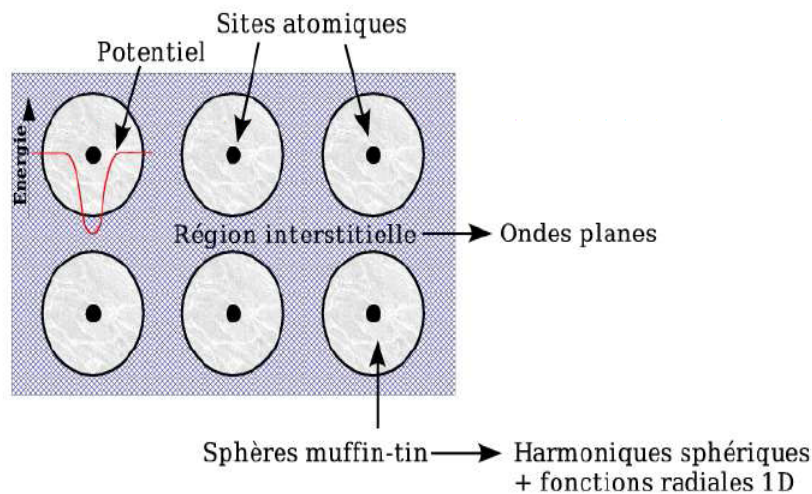


Figure.II.1- Division de la maille élémentaire en régions muffin tin et régions interstitielles.

Les fonctions de base dans les deux régions sont de la forme suivante :

$$\phi_{\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & \text{Région interstitielle} \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\hat{r}, \alpha) & \alpha^{\text{ème}} \text{ MT} \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

où V est le volume de la cellule, \vec{k} est le vecteur de l'onde plane, \vec{G} le vecteur du réseau réciproque, l et m deux nombres quantiques respectivement : moment orbital et moment de spin, $A_{lm}^{\alpha, (\vec{k}+\vec{G})}$ les coefficients du développement qui restent à déterminer, $u_l^\alpha(r)$ solution de l'équation radiale de Schrödinger dans la $\alpha^{\text{ème}}$ sphère, \hat{r} les positions à l'intérieur d'une sphère donnée se rapportent à son centre ($\alpha^{\text{ème}}$ MT),

L'équation radiale de Schrödinger est de la forme :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{\text{eff}}(r) - E_1 \right\} r u_l^\alpha(r) = 0 \quad (\text{II.5})$$

où V_{eff} est le potentiel sphérique moyen et E_1 paramètre d'énergie qui correspond à l'énergie de bandes. Les fonctions radiales définies par (II.5) sont orthogonales à tout état propre du coeur mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [25]. Les coefficients $A_{lm}^{\alpha, (\vec{k}+\vec{G})}$ sont déterminés de sorte que chaque fonction de base soit continue au niveau du passage MT/région interstitielle [25]. D'où l'appellation d'ondes planes augmentées.

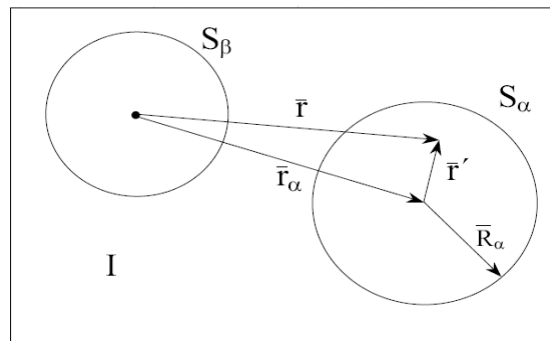


Figure.II. 2 Représentation de deux sphères MT le point noir au centre de S_β est pris comme origine des axes du système

Pour déterminer la valeur de $A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}, \vec{G}}$ à la limite de la sphère MT, il suffit de développer l'onde plane qui représente la base de la région interstitielle en harmoniques sphériques par rapport à l'origine de la sphère MT du $\alpha^{ième}$ atome comme suit :

$$\frac{1}{V} \exp i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r} = \frac{1}{V} \exp i(\vec{k} + \vec{G}) (\vec{r}' + \vec{r}_\alpha) \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Avec } \vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha \Rightarrow \vec{r} = \vec{r}' + \vec{r}_\alpha$$

où \vec{r}' est la position par rapport à chaque sphère, \vec{r} est la position radiale et \vec{r}_α est la position par rapport à l'origine de la $\alpha^{ième}$ sphère.

$$\text{Donc } \frac{1}{V} \exp i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} \exp i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}_\alpha \sum_{l,m} i^l j_l \left(|\vec{k} + \vec{G}| |\vec{r}'| \right) Y_{lm}^* (\vec{k} + \vec{G}) Y_{lm} (\hat{r}') \quad (\text{II.7})$$

où $j_l(r)$ est la fonction de Bessel d'ordre l .

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère, l'équation (II.7) doit être égale à la fonction d'onde sphérique qui décrit la base à l'intérieur des sphères muffin-tin (équation (II.4)).

On retrouve par comparaison des deux équations :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha (R_\alpha, E_l)} j_l (R_\alpha |\vec{k} + \vec{G}|) Y_{lm}^* (\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{II.8})$$

Les valeurs données des énergies E_l utilisées comme paramètres dans la construction des fonctions de base, rentrent également dans la rédaction de l'hamiltonien, qui doit être fonction de ces énergies. Ceci mène à une équation séculaire en valeurs des énergies de bandes non linéaire car les fonctions u_l (dépendent de l'énergie) apparaissent au dénominateur des coefficients A_{lm} . Cependant en prenant le paramètre E_l selon les valeurs des énergies de chaque bande, l'équation séculaire ne pourra pas être résolue par une simple diagonalisation mais il faut traiter l'équation séculaire comme fonction de l'énergie. Trouver les valeurs des énergies E_l numériquement pour lesquelles le déterminant $|\text{H-ES}|$ sera égal à zéro est très difficile numériquement. Une autre difficulté de APW réside à la

limite de la sphère Muffin-Tin. En effet, suivant la valeur du paramètre E_1 , la valeur de $u_l^\alpha(r, E)$ peut devenir nulle à la limite de la sphère Muffin-tin ($u_l^\alpha(r, E) \rightarrow 0$ lorsque $r \rightarrow \infty$), entraînant une séparation des fonctions d'ondes planes des fonctions radiales. Ce problème est appelé problème asymptotique.

La volonté de surmonter ces problèmes a poussé Andersen à proposer plusieurs modifications à la méthode APW qui ont donné naissance à la méthode LAPW [22].

Avant de développer la méthode LAPW nous donnerons un petit détail sur la condition de coupure dans la méthode APW.

II.3. Condition de coupure [25]

Mathématiquement, nous possédons un nombre infini d'équations, de type équation (II.7), qui aboutissent à un nombre infini de $A_{l,m}^{\alpha, \vec{k}, \vec{G}}$. Mais en pratique on doit limiter ce nombre, pour cela il faut choisir un nombre l_{\max} du moment angulaire. Quel est le choix raisonnable pour le faire ? Sachant que pour l_{\max} donné, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ peut avoir au plus $2l_{\max}$ nœuds tout au long du cercle (de $\theta=0$ à $\theta=2\pi$ avec φ fixe.) d'une sphère α . Le nombre de nœuds par unité de longueur tout au long du cercle est :

$$\frac{2l_{\max}}{2\pi R_\alpha} = \frac{l_{\max}}{\pi R_\alpha} \quad (\text{II.9})$$

Si l'onde plane doit correspondre à l'onde atomique sphérique à la limite du MT, elle doit posséder le même nombre de nœuds par unité de longueur. L'onde plane possède la

période $\frac{2\pi}{G_{\max}}$ et un nombre de nœuds par unité de longueur à la limite du MT égal à :

$$\frac{2}{\frac{2\pi}{G_{\max}}} = \frac{G_{\max}}{\pi} \quad (\text{II.10})$$

Le cut-off ou la valeur de l'énergie de coupure qui correspond pour les ondes planes à (G_{\max}) et les fonctions angulaires à (l_{\max}) sont des quantités comparables, si et seulement si, leurs nombres de nœuds par unité de longueur sont comparables. C'est-à-dire si :

$$\frac{l_{\max}}{\pi R_{\alpha}} = \frac{G \max}{\pi} \quad (\text{II.11})$$

Cette condition détermine la condition de coupure qui est $R_{\alpha} G_{\max} = l_{\max}$ et détermine le bon moment angulaire l_{\max} pour un vecteur G_{\max} donné du réseau réciproque.

Échantillonnage en points « k »

Malgré que la condition de coupure diminue le nombre de calculs, il faut introduire une autre approximation, l'approximation correcte des fonctions propres qui consiste à faire un échantillonnage de la première zone de Brillouin par des points k suffisamment nombreux; pour reproduire un nombre de bandes suffisant. Mais, il faut choisir correctement ce nombre de bandes. Il faut donc procéder à un échantillonnage des points k et transformer l'intégration en une sommation sur l'échantillon choisi. Par contre, la sélection des points k nécessite des tests de convergence. Ces tests vont nous permettre de sélectionner une sphère de rayon K_{\max} dans le réseau réciproque au-delà de laquelle les vecteurs K ne seront pas pris en compte. Ceci correspond à un échantillonnage dans l'espace réel des fonctions d'ondes.

Pour tracer en grandes lignes le panorama de la méthode de calcul ab-initio utilisée dans cette thèse, il a fallu s'appuyer sur quelques les références [20] et [25-28].

II.4. Le principe de la méthode LAPW

Andersen [22] a proposé d'exprimer les fonctions de bases à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions d'ondes radiales $u(\hat{r})$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}(\hat{r})$. L'idée est de rajouter dans la construction de la base la dérivée première de ces fonctions radiales par rapport à l'énergie, afin de construire une base d'orbitales indépendantes au premier ordre de l'énergie. Leur dépendance non linéaire de l'énergie étant négligée.

$$\phi_G^{\rightarrow \rightarrow}(k, r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\bar{k}+\bar{G})\bar{r}} & \text{Région interstitielle} \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^{\alpha, \bar{k}+\bar{G}} u_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l^{\alpha, \bar{k}+\bar{G}}(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}, \alpha) & \alpha^{\text{ème}} \text{ MT} \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

Les fonctions $u_l^\alpha(\hat{r})$ dans la méthode d'Andersen s'écrivent alors comme suit :

$$u_l^\alpha(r) = u_l^\alpha(r, E_l) + (E - E_l) \dot{u}_l^\alpha(r, E) \Big|_{E=E_l} + O(E - E_l)^2 \quad (\text{II.13})$$

où $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique en énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode de Slater [23] (APW) et les fonctions $\dot{u}(r)$ doivent satisfaire l'équation de Schrödinger suivante:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{\text{eff}}(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l^\alpha(r) = r \dot{u}_l^\alpha(r) \quad (\text{II.14})$$

La méthode d'Andersen introduit une erreur quadratique sur la fonction d'onde $(E - E_l)^2$, cependant une erreur de $(E - E_l)^4$ sur les énergies de bandes. La fenêtre énergétique dans cette méthode peut être divisée en deux :

- Si u_l est égale à zéro à la surface de la sphère MT, sa dérivée \dot{u}_l sera non nulle.

On peut conclure que la méthode LAPW a réglé le problème de continuité de APW. L'équation séculaire peut être résolue par une simple diagonalisation et obtenir différentes bandes d'énergie pour une seule valeur du vecteur d'onde k . LAPW permet de prendre n'importe quelle valeur de l'énergie, donc elle peut s'étendre à la région interstitielle et prendre en considération le potentiel de tous les électrons.

II.5. Au-delà de la méthode de calcul LAPW

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [25]. Dans la plupart des matériaux il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage des centres des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l

n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f et les éléments des métaux de transition [27]. Le problème fondamental qui se pose est l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. La solution pour ce genre de situation est l'utilisation d'un développement en orbitales locales

II.5.1. Le développement en orbitales locales

L'amélioration de la méthode LAPW consiste en un développement en orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Smrcka [29], Petru [30] et Schanghnessy [31]. Ensuite Singh [32] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

La méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées plus Orbitales Locales (LAPW+LO) et la méthode d'ondes planes augmentées plus Orbitales Locales (APW+lo), comme leurs noms l'indiquent, sont des méthodes à orbitales locales. Elles ajoutent à la base d'origine des orbitales localisées dans une seule sphère MT . Ces orbitales permettent une meilleure description des électrons de cœur [25]. Ces méthodes présentent un double avantage :

- d'une part, elles évitent l'approximation des pseudopotentiels.
- d'autre part, elles permettent de caractériser l'évolution des interactions entre les électrons de cœur et les électrons de valence sans utiliser l'approximation de cœur gelé.

Il n'a pas été explicitement exposé jusqu'ici quels états électroniques sont calculés avec la méthode LAPW. Les états qui fuient de la sphère muffin tin, sont appelés des états de valence. Les états de valence participent aux liaisons chimiques et ces états sont traités par LAPW. Les états de cœur sont traités comme dans des atomes libres, mais soumis au potentiel des états de valence. Les états du même moment orbital l mais de différent nombre quantique n , sont tous des états de valence. Les états juste avant ceux de valence sont appelés des états semi-cœur. Dans la méthode LAPW il y a confusion entre les états

de valence et les états semi-cœur. Il y a des états de cœur étendus, contenus dans les fonctions d'ondes de valence, ce qui fait apparaître dans la structure de bandes de valence des bandes dites **bandes fantômes** (en anglais : Ghost Bands).

La solution idéale pour éliminer ce dilemme est d'ajouter un autre type de fonction à la base LAPW, donc une extension d'orbitales locale qui permette un traitement précis des états de cœur et des états de valence.

II.5.2. La méthode LAPW+LO

Petru et Schanghnessy [31] ainsi que Singh [32] ont proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. LAPW+LO est définie comme suit :

$$\phi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S\alpha \\ \left[A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r, E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \dot{u}_l^\alpha(r, E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r, E_{2,l}^\alpha) \right] Y_{lm}(\hat{r}, \alpha) & \vec{r} \in S\alpha \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

Les orbitales locales sont définies pour des valeurs particulières des nombres quantiques l, m pour un atome α . Ces fonctions sont nulles dans les régions interstitielles et dans les sphères muffin-tin correspondant à d'autres atomes, d'où son nom orbitales locales.

Les orbitales locales ne sont pas connectées aux ondes planes dans la zone interstitielle et ne sont pas dépendantes du vecteur d'onde k ou du vecteur du réseau réciproque G .

Les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés par normalisation des OL et par le fait que ces OL soient nulles à la limite de la sphère MT.

Cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de valence. Mais, elle augmente la taille de la base de LAPW, si pour chaque atome les orbitales locales de p et d sont rajoutées, la base augmente de 3+5 fonctions dans une cellule. Mais ce nombre reste très petit comparé à la taille de LAPW qui contient des centaines de fonctions. Le temps de calcul légèrement accru est le petit prix à payer pour l'exactitude des orbitales locales, ces orbitales locales sont actuellement très utilisées.

II.5.3. La méthode APW+lo

Le problème de la base de APW était la dépendance en énergie, ce problème a été éliminé par la méthode LAPW puis par LAPW+LO.

La base de APW+lo contient deux types de fonctions. Le premier type est celui de APW avec un ensemble des énergies fixes.

$$\phi_G(\vec{k}, r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & \text{Région interstitielle} \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r, E_{1,l}^\alpha) Y_{lm}(\hat{r}, \alpha) & \alpha^{\text{ème}} \text{ MT} \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

Sjöstedt *et al.* [33] ont introduit un autre type d'orbitales locales mais différent des LO elles sont désignées par lo

$$\phi_{\alpha, lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \notin S\alpha \\ \left[A_{lm}^{\alpha, lo} u_l^\alpha(r, E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, lo} \dot{u}_l^\alpha(r, E_{1,l}^\alpha) \right] Y_{lm}(\hat{r}, \alpha) & \vec{r} \in S\alpha \end{cases} \quad (\text{II.17})$$

Les coefficients sont déterminés par la condition de normalisation et par le fait que les orbitales locales s'annulent à la limite de la sphère muffin-tin (mais leurs dérivées sont non nulles). D'où la continuité des fonctions de base à la limite du muffin-tin.

Dans la méthode APW+lo, la base des fonctions d'ondes est indépendante de l'énergie et possède la même taille que celle de APW. Dans ce sens APW+lo combine les bonnes caractéristiques de APW et celles de LAPW. La base de la méthode LAPW+LO est de taille plus grande que celle de APW+lo et APW.

II.6. Représentation de la densité de charge et détermination des potentiels

II.6.1 Représentation de la densité de charge

La densité de charge est une quantité réelle et les densités dans les atomes équivalents qui sont reliés par une opération de symétrie sont identiques. Par conséquent, des développements adaptés à la symétrie sont utilisés pour les deux régions :

- Des *étoiles* au lieu des ondes planes dans la région interstitielle.
- Des *harmoniques du réseau* dans les sphères des atomes non équivalents.

La réduction du nombre de paramètres à stocker est réalisée par la symétrie dans le but de construire la densité de charge et d'accélérer la synthèse de la matrice hamiltonienne. A l'intérieur des sphères, la densité possède la symétrie du site; dans la région interstitielle la densité possède la symétrie du groupe spatial.

Les étoiles sont données par :

$$\Phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG} (r - \tau) \quad (\text{II.18})$$

où, R sont les composantes de rotation du groupe spatial, $\{R|\tau\}$ représente les opérations de symétrie du groupe spatial et N_{op} est le nombre d'opérations de symétrie. Toutes les ondes planes ayant une symétrie équivalente correspondent à une seule étoile; par conséquent, dans un réseau à haute symétrie, on a moins d'étoiles que d'ondes planes.

Dans les sphères muffin-tin, les harmoniques du réseau K_v sont utilisées pour représenter la sphère. Cependant, les harmoniques sphériques sont déterminées en utilisant la symétrie de l'atome en considération, c'est-à-dire la symétrie du groupe ponctuel. Ainsi, pour différents atomes, différents développements sont utilisés. Ces harmoniques du réseau sont une combinaison linéaire des harmoniques sphériques :

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.19})$$

Le développement de la densité de charge est de la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_s \rho_s \Phi_s(R) & R \in I \\ \sum_v \rho_v^\alpha(r) K_{v(r)} & R \in S_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

La densité de charge de valence

La densité de charge de valence calculée par Singh [34] présente deux composantes :

- La densité de charge interstitielle développée en ondes planes est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \Phi_{G, k, j}^* \Phi_{G, k, j} e^{i(G-G')r} \quad (\text{II.21})$$

où le vecteur r est limité aux régions interstitielles, les $\Phi_{G, k, j}$ étant les coefficients du vecteur propre de la $j^{\text{ème}}$ bande et $W(k, j)$ représente le poids associé au point k . La somme sur k est effectuée sur toute la zone de Brillouin.

- La densité de charge dans la sphère, où chaque onde plane est couplée à une somme d'harmoniques sphériques et de fonctions radiales, est donnée par :

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ & a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') u_l(r) u_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{u}_l(r) u_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') u_l(r) \dot{u}_{l'}(r) \\ & + b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{u}_l(r) \dot{u}_{l'}(r) \} Y_{lm}^* Y_{l'm'}(r) \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

avec $A_{lm} = \sum C_G a_{lm}(G)$ et $B_{lm} = \sum C_G b_{lm}(G)$

Les densités de charge à l'intérieur des sphères sont construites à partir des vecteurs propres des bandes de la première zone de Brillouin.

II.6.2 Détermination des potentiels

II.6.2.1 La résolution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation, et le terme coulombien $V_C(r)$. Le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree ($V_H(r)$) et du potentiel nucléaire.

$V_c(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.23})$$

La méthode de résolution dite de la « *pseudo-charge* » due à Hamann [35] et Weinert [36] est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

Le potentiel interstitiel V_{PW} est donné par

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_v V_v^{PW}(r) K_v(r) V_v^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.24})$$

Le potentiel à l'intérieur de la sphère MT est déterminé par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{2l+1} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + \right. \\ \left. + r^l \int_r^R dr' r'^{l+1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.25})$$

où, les $\rho_v(r)$ sont les parties radiales de la densité de charge.

II.6.2.2 Potentiel d'échange et de corrélation

Mattheiss [37] a utilisé la formule de Wigner [38] pour obtenir le potentiel interstitiel d'échange et de corrélation suivant :

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963\rho^{1/3}}{(1 + 12.57\rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{II.26})$$

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

Synthèse de l'hamiltonien et de la matrice de chevauchement

Les fonctions de base sont continues et différentiables partout, et par conséquent, on peut appliquer le principe variationnel. Comme on l'a déjà mentionné, la solution de l'équation de Kohn-Sham est donnée par un développement de la fonction d'onde sur cette base :

$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_G C_{k+G} \phi_{k+G}(\vec{r}) \quad (\text{II.27})$$

En appliquant le principe variationnel il résulte l'équation séculaire suivante :

$$\sum_{G'} (H_{GG'} - E_k O_{GG'}) C_{k+G'} = 0 \quad (\text{II.28})$$

La forme de la matrice hamiltonienne $H_{GG'}$ et de la matrice de chevauchement $O_{GG'}$ peut être décomposée en deux parties, interstitielle et sphérique. On a donc :

- La matrice hamiltonienne donnée par :

$$H_{GG'} = \frac{1}{V} \int d^3r \theta(r) e^{-i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} [T + V_{PW}] e^{+i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II.29})$$

où $\theta(r)$ est la fonction de saut usuelle dont la transformée de Fourier est égale à zéro à l'intérieur des sphères et à un dans les zone interstitielles, T est l'opérateur de l'énergie cinétique, V_{PW} est le potentiel à l'extérieur de la sphère plus le potentiel d'échange corrélation (dans la région interstitielle), $H_{\alpha}(G, G')$ la contribution sphérique à l'hamiltonien et $V_{\alpha}^{NS}(G, G')$ la partie non sphérique du potentiel plus le potentiel d'échange corrélation (à l'intérieur de la sphère du muffin-tin).

- La matrice de chevauchement donnée par :

$$O_{GG'} = \frac{1}{V} \int dr^3 e^{i(\vec{G}' - \vec{G}) \cdot \vec{r}} \theta(r) + \sum_{\alpha} O_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II.30})$$

Dans cette expression les régions interstitielles sont prises en compte par le premier terme et la région à l'intérieur des sphères par le second le terme $O_{\alpha}(G, G')$. Ce terme représente la contribution de la sphère α à la matrice de chevauchement.

La solution de l'équation séculaire (II.28) nous permet de déterminer les coefficients de développement, la densité et l'énergie de bandes.

Pour pouvoir expliquer les transformations de phases qui sont à l'origine de la formation des phases ordonnées précipitées dans les alliages à base de cuivre et de plomb, qui font l'objet de notre étude, nous avons consacré le chapitre suivant à exposer quelques considérations théoriques et généralités sur les transformations de phases dans les alliages.

Chapitre III

**Considérations théoriques et généralités sur
les transformations de phases dans les alliages**

III.1. Introduction :

Un alliage est une combinaison d'atomes, d'ions ou de molécules qui forment un matériau dont les propriétés sont différentes de celles des constituants. Un alliage est constitué d'une ou plusieurs phases.

Une phase est une partie du système dans laquelle la composition (nature et concentration des constituants présents) et l'organisation atomique (structure cristalline) sont fixées. Elle est caractérisée par des valeurs particulières de l'enthalpie libre G qui dépend de la température et de la pression. Une phase est séparée d'une autre par une interface et sa composition est homogène dans toute son étendue.

L'organisation intime des atomes dans les solides peut être sous une forme unique (monocristalline) ou sous plusieurs formes (polycristalline). Le solide est constitué de plusieurs monocristaux contigus qu'on appelle grains reliés entre eux par des zones étroites appelées joints de grain (5 à 10 diamètre atomique avec une disposition relative des atomes moins régulière par rapport à ceux des grains).

Les propriétés des alliages sont les conséquences non seulement de la nature des métaux les constituant mais aussi de leur structure.

III.2. Transformations de phases

Les transitions de phases sont caractérisées par un changement qualitatif et discontinuités des propriétés thermodynamiques suite à la variation de paramètres tels que la température, la pression, le champ extérieur, nous nous intéressons ici aux changements de phases microstructurales dans les alliages.

Au cours de l'élaboration d'un matériau, celui-ci subit de nombreuses transformations de phases. Ces dernières sont les modifications de phases en présence dans la microstructure de l'alliage en nature et nombre.

Le paramètre moteur de ces transformations est la différence des enthalpies libres entre les phases en formation et celles à l'origine, tel que les phases produites possèdent des énergies libres inférieures à celle des phases initiales. Les résultats de ces transformations sont reportés sur des cartes dites diagrammes de phases.

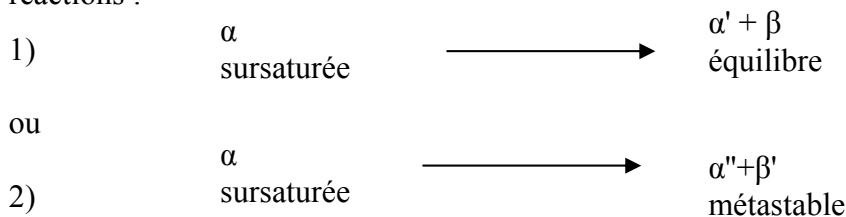
Selon que la transformation de phases se génère partout au sein du matériau ou dans des régions bien particulières de celui-ci on retrouve deux types [39] : ***Transformation homogène et Transformation hétérogène.***

Une *transformation homogène* est un processus qui met en jeu collectivement l'ensemble des atomes du système. Par contre une *transformation hétérogène* se produit par des processus localisés tels qu'à chaque instant de la transformation un nombre fini d'atomes passe de l'arrangement de la phase de départ à l'arrangement de la phase finale.

III.2.1. La précipitation

La précipitation est la transformation de phases au sein d'une solution solide AB qui se produit au cours d'un changement de température et conduit au retour à l'équilibre d'une solution solide homogène sursaturée, par la formation de deux phases, l'une étant la phase mère et l'autre phase précipitée. L'intérêt pratique et scientifique de l'étude des réactions de précipitation est relatif aux modifications des propriétés mécaniques des solutions solides au sein desquelles se produisent ces réactions [40].

Globalement, le phénomène de décomposition peut en général se schématiser par l'une des réactions :



où α représente la matrice sursaturée de concentration C_0 , α' est la matrice en équilibre à une température et concentration (C_E) (pauvre en soluté), β est la nouvelle phase précipitée riche en soluté. α'' et β' sont des phases métastables et α'' une solution solide de concentration C_m intermédiaire entre C_0 et C_E .

Les différents processus de précipitation sont bien résumés dans [40]. A partir de nombreux résultats de diverses investigations expérimentales les principaux processus de précipitation se résument comme suit:

- la précipitation continue ou généralisée
- la précipitation discontinue.
- la formation initiale d'amas ou zones de Guinier-Preston.
- la précipitation de phases cohérentes, transitoires et métastables.

Pour mettre à profit, d'un point de vue métallurgique, ce phénomène, il faut passer par les trois étapes suivantes :

1^{ère}) Mise en solution solide (*homogénéisation*) : Dans cette étape l'alliage porté et maintenu à une haute température au dessus du solidus devient homogène. Cette étape permet de dissoudre les précipités présents et d'éliminer toute ségrégation d'atomes.

2^{ème}) Trempe : Après homogénéisation, le refroidissement rapide de l'alliage par trempe permet d'obtenir une seule phase (la même qu'avant) mais hors équilibre; on dit que la solution solide est sursaturée. La grande vitesse de trempe ne laisse pas de temps aux atomes de se redistribuer.

3^{ème}) Revenu : L'alliage est ensuite maintenu à une température choisie dans le domaine biphasé (au dessous du solidus) pendant longtemps, ce qui provoquera la germination et par la suite, la croissance et la coalescence des précipités.

La précipitation peut avoir lieu sous deux aspects distincts :

- Précipitation continue
- Précipitation discontinue

III.2.1.1. Précipitation continue

La solution solide sursaturée, commence à s'appauvrir d'une manière continue, aléatoire et théoriquement homogène dans toute la matrice en éléments de soluté. La nouvelle phase β apparaît généralement sous forme de particules discrètes qui croissent aléatoirement dans la matrice α et la concentration en soluté de la phase mère diminue continuellement jusqu'à sa valeur d'équilibre.

III.2.1.2. Précipitation discontinue

Lors de cette précipitation, il y a coexistence de deux régions; L'une dans laquelle transformation est complète, dans l'autre la solution solide est encore sursaturée. Elle se produit généralement sur les joints de grains. La nouvelle phase β apparaît essentiellement sous forme de lamelles contenues dans une cellule rattachée au joint de grains à partir duquel elle croît. La limite de la cellule constitue le front de réaction à travers lequel la concentration en élément de soluté change de manière discontinue.

La réaction de précipitation discontinue au joint de grains se fait en deux étapes : la précipitation hétérogène au joint de grains et la migration du joint. Dans ce cas, le joint se déplace avec les bouts croissants des précipités et la structure lamellaire croît à l'intérieur des grains [41].

III.2.2. Précipitation (et micro précipitation) de phases métastables ordonnées

Lors de certaines transformations à l'état solide, il y a apparition d'une nouvelle périodicité, multiple de la périodicité initiale. On dit qu'il y a formation d'une *surstructure*. Lorsqu'une solution solide sursaturée se décompose, une ou plusieurs phases de transition, ou métastables apparaissent avant les phases précipitées d'équilibre. Par définition, l'énergie libre par atome d'une phase transitoire est plus grande que celle d'une phase d'équilibre à une température et composition données.

La figure.III.1 présente à une température donnée les relations entre l'énergie libre de la solution solide α (phase mère), le précipité d'équilibre β et les précipités métastables β' et β'' . Tous les précipités contiennent plus de soluté que la phase mère. D'après la méthode des tangentes communes, il est évident que la concentration en soluté P'' de la phase métastable β'' est plus grande que la concentration P' de la phase β' , qui à son tour est plus grande que celle en P du précipité d'équilibre β . Ainsi, seulement les alliages contenant une concentration supérieure à P'' peuvent former la phase transitoire β'' . Les alliages de concentration en soluté entre P et P' doivent se décomposer directement en phase stable β . Ceci montre la règle générale suivant laquelle la solution solide sursaturée se décompose.

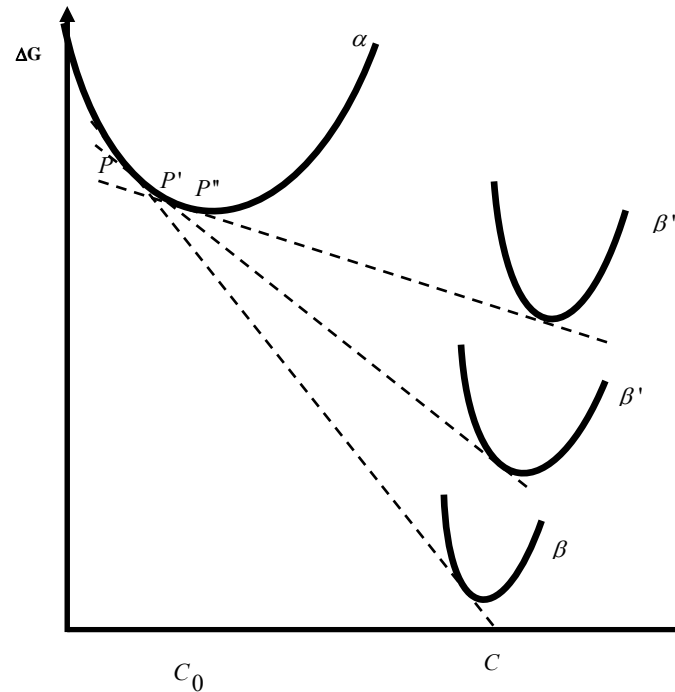


Figure.III.1 : Variation de l'énergie libre en fonction de la composition qui montre ΔG disponible pour la décomposition d'une solution solide de concentration initiale C_0 [41].

Nous parlons de micro précipitation lorsque la précipitation a lieu en donnant naissance à une phase dont la fraction volumique et les dimensions (taille) restent inférieures à certaines valeurs (5 % et 500 nm respectivement).

Les phénomènes de surstructure sont bien connus dans le cas d'alliages binaires présentant des transformations ordre-désordre. Les mécanismes de la formation des phases ordonnées sont souvent complexes. Bien qu'étudiés depuis longtemps, ils constituent aujourd'hui encore un sujet de premier plan, tant du point de vue de l'expérience que de l'approche théorique. Pour comprendre ces phénomènes, nous avons choisi d'étudier dans ce qui suit quelques exemples de phases ordonnées et de la transformation ordre désordre dans les alliages.

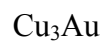
III.3. Surstructures ou solutions solides ordonnées

Certains alliages qui forment aux températures élevées des solutions solides de substitution (à succession désordonnée des atomes composants), après refroidissement lent ou maintien prolongé à température déterminée basse sont le siège de redistribution des

atomes. Le résultat est une redistribution parfaite des atomes du soluté dans le réseau cristallin du solvant.

Les solutions solides stables aux températures relativement basses ont reçu le nom de *surstructure* ou solutions solides ordonnées. Elles sont formées si la relation entre les composants d'un alliage (pourcentage atomique) correspond à un nombre entier 1:1, 1:3, La structure ordonnée est appelée *surstructure*, ce mot tiré des raies supplémentaires qui apparaissent dans les diagrammes de diffraction des rayons X dus à l'apparition de l'ordre comme montré sur la figure.III.2.(b).

Exemple: CuAu de composition équiprobable.



Une solution solide est parfaitement ordonnée lorsque les atomes de chaque espèce se trouvent sur des sous-réseaux différents, du fait de cette séparation en deux (ou plusieurs) sous réseaux, la symétrie du réseau est abaissée. L'ordre parfait est atteint au zéro absolu, le désordre apparaît progressivement au fur et à mesure que la température augmente [42].

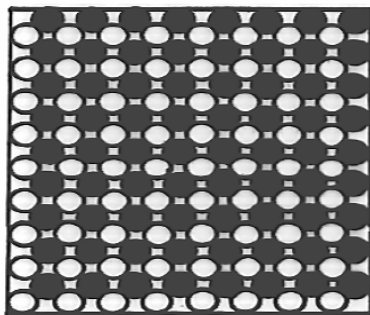


Figure.III.2 (a) : Ordre 50 % d'atomes Au 50% d'atomes Cu

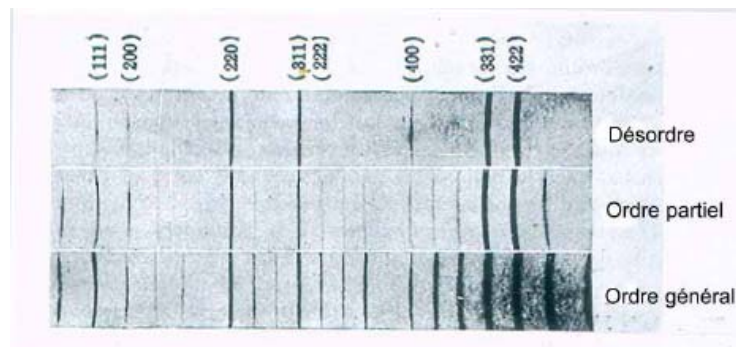


Figure.III.2 (b) : Visualisation des raies supplémentaires dus à l'apparition de l'ordre dans un alliage par diffraction des rayons X

III.3.1. Exemples de types de structures ordonnées

Pour les compositions stoechiométriques, quelques alliages ordonnés sont bien connus et représentés par des formules simples AB, AB₃, AB₂, etc. Les types de structures ordonnées sont classés selon les structures cristallines desquelles ils dérivent et désignés par les sigles introduits par la notation de Struktur Berichte qui signifie « rapport sur les

structures » en allemand. Cette notation commence par une lettre qui correspond globalement aux proportions d'atomes. À cette lettre s'ajoute un nombre (p.-ex. A1), une lettre en indice (p.-ex. A_h), ou encore un nombre suivi d'un autre nombre ou d'une lettre en indice (p.-ex. L1₂, D0₂, C1b)... qui correspond à un numéro d'ordre [4 3].

On distingue alors des structures ordonnées basées sur la structure désordonnée cubique centrée comme (L2₀, L2₁, DO₃), basées sur la structure désordonnée cubique à faces centrées comme (L1₀, L1₁, L1₂). Nous ne discuterons que les types de structures que nous avons étudiés ou qui nous intéressent dans notre travail à savoir la structure L1₂, la DO₂₂, la DO₁₉, et la DO₃.

L'alliage le plus représentatif de la structure L1₂ est Au-Cu avec les compositions stoechiométriques : $X_A=1/4$, $X_B=3/4$, qui correspondent à celle de Au₃Cu (ou AuCu₃). Pour ces compositions, le réseau de structure L1₂ est cubique à faces centrées de groupe spatial Fm-3m, tel que les atomes Au (ou Cu) sont localisés aux sommets de la maille cubique, alors que les atomes Cu (ou Au) sont sur le centre des faces. La symétrie de la maille devient cubique simple. Les atomes A ont 12 voisins B, les atomes B ont 8 voisins B et 4 voisins A (voir figure. III.4 -a).

Le phénomène de mise en ordre peut aussi se produire dans les alliages à structures hexagonales compactes. Ainsi les alliages Mg-Cd donnent deux alliages ordonnés de stoechiométrie AB₃ qui sont MgCd₃, CdMg₃, comme Ni₃Sn... Leur structure, répertoriée DO₁₉, est représentée sur la figure III.5. La structure hexagonale DO₁₉ de groupe spatial P6₃/mmc, contient huit atomes par maille élémentaire, tel que chaque atome de type A possède 6 atomes de type B comme premiers voisins.

Des phases plus complexes, d'un nombre limité sont bien connues de nos jours, dans notre travail de calcul, nous avons traité la structure DO₂₂ qui apparaît dans le système ternaire CuNiSn. La phase DO₂₂ est une surstructure de la L1₂, cette phase caractérise la structure des alliages de type Al₃Ti [44]. De la L1₂ à la DO₂₂ les éléments de symétrie sont perdus. La structure DO₂₂ (groupe d'espace I/4mmm) peut être considérée comme une surstructure de la L1₂, la maille de la structure DO₂₂ comporte deux cubes collés le long de l'axe z avec une paroi d'antiphase entre chaque plan mixte (le plan (001)) [42].

Enfin, citons la structure DO_3 de type (Fe_3Al) basée sur la structure CC, elle a une structure complexe avec une maille contenant 16 atomes dont 12 atomes Fe et 4 atomes Al de paramètre $2a$ car elle est composée de 8 petites mailles CC (figure.III.5)

L'origine de l'apparition de parois d'antiphase dans les alliages ordonnés est attribuée à l'amorçage de l'arrangement ordonné en divers points du matériau, ce qui va causer un décalage des plans alternés $ABAB\dots$ de part et d'autre d'une limite : on dit qu'il sont en *antiphase* et que les domaines sont séparés par une paroi d'antiphase [41].

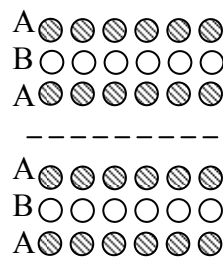


Figure.III.3 : Paroi d'antiphase

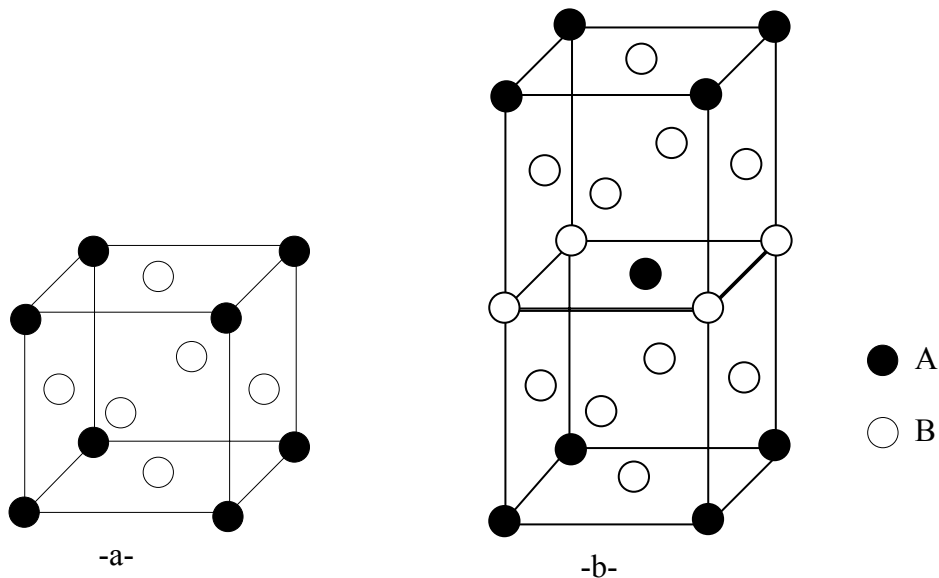


Figure.III.4 : a) maille élémentaire de structure $L1_2 (AB_3)$ et b) la structure $DO_{22} (AB_3)$

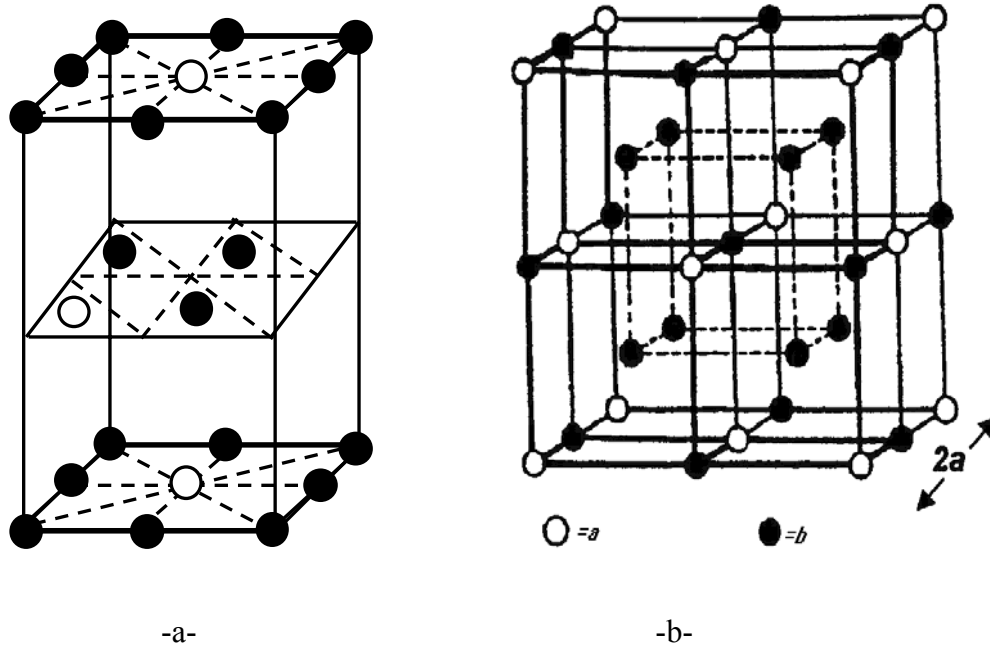


Figure. III.5 : Maille élémentaire de la structure ordonnée (a) DO_{19} , (b) DO_3

III.4. Transformation ordre désordre

La transformation ordre désordre dans les alliages peut se produire selon deux types de transitions : Transition brusque dite du *premier ordre* ou Transition continue dite du *second ordre*.

Dans la majorité des cas, la transition est du premier ordre. Expérimentalement, l'ordre dans un alliage n'apparaît qu'en dessous d'une température dite *température critique*. Au dessus de cette température, les atomes de différents types dans un alliage, sont équiprobablement distribués sur les sites d'un réseau et le diagramme de diffraction ne contient que les raies normales. En dessous de cette température apparaissent sur les diagrammes de diffraction les raies de surstructure, caractéristique de l'ordre. Ce qui porte à croire que l'ordre apparaît dès le passage en dessous de la température dite critique.

La transition ordre-désordre est le passage entre deux phases de structures différentes (ordonnée, désordonnée) de différentes valeurs d'énergies libres. Au sein même du domaine ordonné d'un alliage à une température inférieure à la critique, **les phases changent** en fonction **que l'on se rapproche de T_c** ou que l'on s'en éloigne.

L'ordre dans un matériau solide à des températures relativement basses peut se produire dans des endroits limités, au niveau de l'environnement immédiat de chaque atome. Ce type d'ordre est appelé *ordre limité*. Il s'agit d'ordre à courte distance (Short Range Order). Mais s'il s'étend à des distances plus grandes, on parle alors, d'*ordre à grande distance* (Long Range Order). Le diagramme de diffraction des rayons X montre que l'intensité des raies sensibles à l'ordre décroît avec l'approche de la température critique, mais l'ordre partiel subsiste. Donc, il y a un ordre intermédiaire entre l'ordre parfait à basse température et le désordre à haute température.

Le réordonnement des matériaux par la création d'un ordre à longues distances (OLD) ne peut être réalisé que par un traitement thermique adéquat. Le désordre par contre s'obtient thermiquement ou mécaniquement. Dans le premier cas, le matériau doit être réchauffé au-dessus de la température critique d'ordre (T_c), alors que dans le deuxième cas il est soumis à un traitement mécanique. Ce dernier provoque le déplacement d'une partie des atomes de leurs sites ordonnés suite aux fortes déformations plastiques subies par le matériau. L'irradiation par des ions, électrons ou photons est également possible, aboutissant à des effets similaires.

Comme dans le cas de la précipitation, l'ordre se produit de deux façons ; on distingue l'ordre continu et l'ordre discontinu.

III.5. Ordre continu et ordre discontinu

Les réactions de l'ordre dans les alliages, avec seulement quelques exceptions, sont de type transitions thermodynamiques du premier ordre et s'accomplissent par précipitation et croissance [45].

La réaction d'ordre discontinu a été découverte par Tanner [45] dans le composé Ni_2V et étudiée par la suite fortement dans les alliages Cu-Pt [46] et Fe-Co [47]. La réaction d'ordre discontinu dans les alliages est le mécanisme d'ordre atomique à basses températures, qui se produit sans mobilité des atomes (la mobilité peut être négligée). La transformation d'ordre discontinu a lieu seulement dans les régions balayées par la migration du joint de grain [48]. Durant la réaction d'ordre discontinu (OD), la phase ordonnée germe au niveau du joint de grain (GB) et croît vers l'intérieur des grains

désordonnés, par le processus de migration du joint de grains qui est en forme S. La diffusion est induite par la migration du joint de grain (DIMG). La réaction (DIMG) a été bien étudiée par D. Y. Yoon [49]. La microstructure de l'alliage formée après cette réaction ressemble fortement à celle produite par la réaction de précipitation discontinue.

La réaction d'ordre continu est une réaction d'ordre qui met en jeu l'ensemble des atomes du système. La mise en ordre de l'alliage est totale et apparaît partout au sein de la matrice, la phase mère ne subsiste plus dans son état initial.

La complexité des domaines ordonnés réside en la difficulté de définir expérimentalement les énergies de formation des différentes phases existantes en son sein à des températures relativement basses, chose qui se fait plus facilement à haute température. Sachant aussi que des phases différentes peuvent coexister en même temps et sous les mêmes conditions, la détermination de leurs énergies de formation et leur stabilité relative s'avère être un travail difficile voire impossible, vu la sensibilité et la complexité des phénomènes qui siègent dans ce genre de domaines.

III.6. La décomposition spinodale

La décomposition spinodale est caractérisée par de petites fluctuations de composition sur de grandes distances, alors qu'un procédé classique de germination est caractérisé par de grandes variations de composition sur de petites distances [41]. La différence avec la précipitation continue a été constatée par Gibbs en 1876, elle s'explique premièrement par le fait que :

- La réaction de précipitation inclut la nucléation qui est une étape activée thermiquement.
- La décomposition spinodale inclut de petites fluctuations (incohérentes) de la composition qui rendent le matériau instable et cause ainsi sa décomposition spontanée [50].

Puisque les nouvelles phases produites par la décomposition spinodale se forment par un procédé continu de diffusion (changement graduel de composition à travers l'interface), elles doivent avoir des structures cristallines similaires à la solution solide

originelle et doivent être cohérentes avec elle. La microstructure résultante consiste en une dispersion uniforme de petites particules cohérentes interconnectées. Il faut noter que l'apparition de ce type de décomposition ne nécessite pas un traitement bien précis.

III.7. Diagramme Temps-Température-Taux de transformation (T.T.T)

Le diagramme TTT est le tracé d'un ensemble de courbes de transformations isothermes en fonction du temps, échelonnées dans tout le domaine d'instabilité de l'alliage [51]. Ce diagramme permet de connaître les traitements thermiques à faire subir à un matériau pour obtenir une phase donnée. Ces diagrammes sont surtout utilisés pour la caractérisation des transformations relativement lentes comme les transformations de phases des métaux à l'état solide.

III.8. Cas des alliages : Cu-Ni-Sn, Pb-Ca-Sn

III.8.1. Cas de l'alliage Cu-15Ni-8Sn (%pds.)

Nous aborderons dans cette partie un rappel des principales propriétés des deux systèmes PbCaSn et CuNiSn ainsi que les transformations de phases au niveau des deux alliages et leurs diagrammes. Ces systèmes ont déjà fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et ce sont leurs propriétés physicochimiques qui font leur intérêt.

Depuis les années 70, un effort de recherche a été mené pour le développement d'alliages à base de cuivre combinant des propriétés mécaniques, électriques et thermiques remarquables. Les alliages de cuivre au béryllium, caractérisés par un durcissement structural leur conférant des propriétés mécaniques remarquables, satisfont ces critères (module de Young de 132GPa à l'état Trempé Revenu Ecroui) en plus de présenter une bonne résistance à l'usure et à la corrosion et d'être amagnétiques. La conjugaison de ces différentes propriétés permet aux alliages de cuivre au béryllium d'accéder à une large gamme d'applications (disque de frein d'avion, électrode de soudage, ressort pour manomètre, contacts, ressorts pour la fabrication de connecteurs, lames d'interrupteurs, diaphragmes, nombreuses pièces pour l'horlogerie: aiguilles, roues, ressorts, etc [52]).

Cependant, le principal inconvénient de ces alliages est la présence de l'élément béryllium qui est non seulement onéreux mais aussi nocif lorsqu'il est inhalé sous forme de

poudre ou de fumée. Bien que présent en faible quantité (1.7 à 2% massique) et malgré les précautions qui peuvent être prises lors de l'élaboration de ces matériaux, la prise de risque demeure. Ainsi, dans une volonté de préserver de saines conditions environnementales, une recherche d'alliage de substitution ayant des propriétés physico-mécaniques aussi remarquables que celles des alliages de cuivre au béryllium se poursuit. Deux principales familles d'alliages riches en cuivre se sont distinguées pour leurs propriétés mécaniques proches des cupro-béryllium : Les Cu-Ni-X (X=Sn, Si) et les Cu-Ti. [53]. Une famille d'alliages contenant 4-15 % Ni et 4-8 % Sn (pourcentage en poids) a été développée par le laboratoire « Bell Telephone » en 1970 pour remplacer les alliages Cu-Be [54].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'alliage Cuivre-Nickel-Etain, qui est un alliage de cuivre présentant une très haute résistance mécanique, une bonne tenue à la corrosion et de bonnes propriétés électriques. Les alliages Cu-Ni15-Sn8 (%pds.) présentent un compromis intéressant entre leurs propriétés mécaniques et électriques qui avoisinent celles des alliages de cuivre au béryllium [1,55]. Ces caractéristiques remarquables résultent entre autres des mécanismes de durcissement propres à cet alliage obtenu lors des traitements de revenu. Les études faites sur le système binaire Cuivre-Nickel [56] ont montré qu'ils sont complètement solubles l'un dans l'autre en toutes proportions. Le diagramme d'équilibre Cu-Ni présente à l'état solide une phase unique homogène indépendante des concentrations comme le montre la figure III.6.

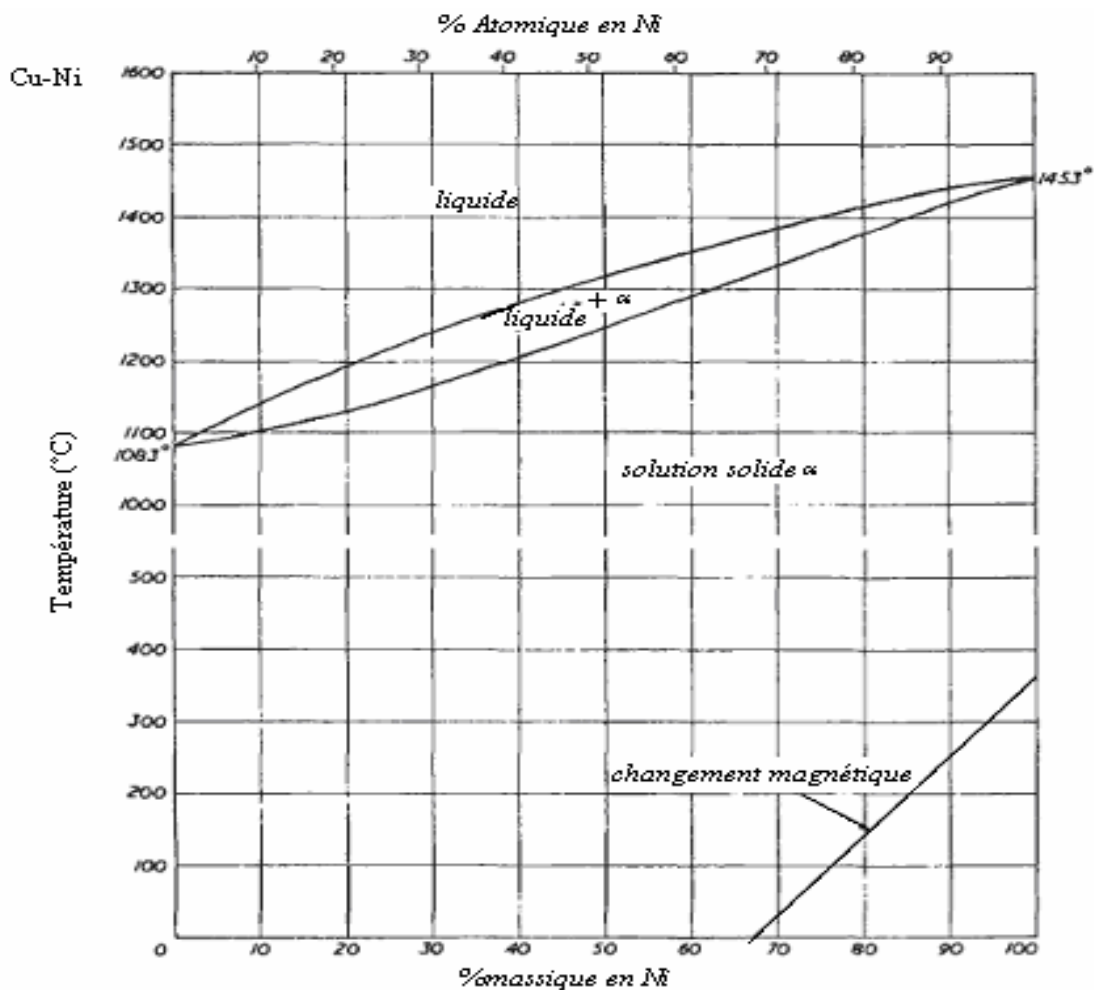


Figure.III.6 : Diagramme d'équilibre des phases du système binaire Cu-Ni [56]

Dans le système Cu-Ni, les règles de solubilité de Hume-Rothery sont vérifiées, car :

- La différence de rayons atomiques est inférieure à 15%.
- Les structures cristallines sont identiques.

Mais vu la miscibilité limitée (figure III.7) de l'étain (Sn) dans le cuivre et le nickel [56], le système ternaire Cu-Ni-Sn sera profondément modifié par l'ajout de Sn. Aux faibles concentrations en Sn, il sera équivalent à un système pseudo binaire dont la matrice Cu-xNi est homogène.

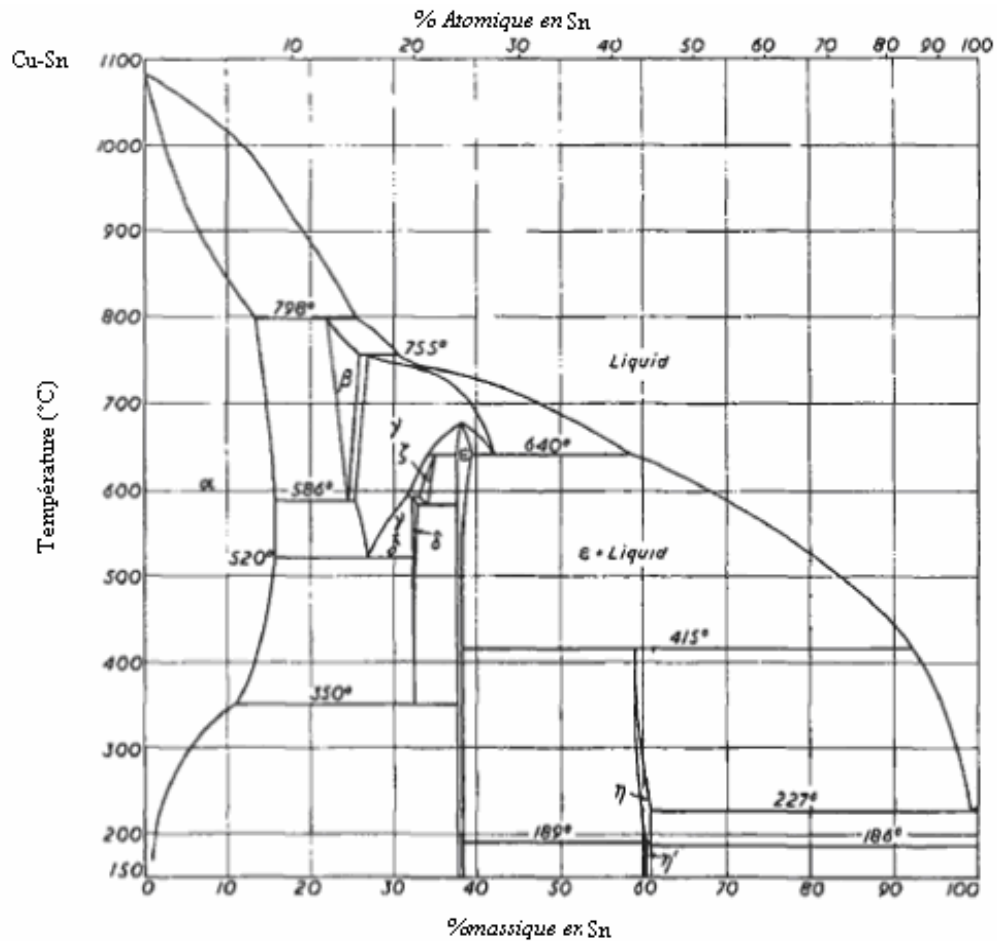


Figure.III.7 : Diagramme d'équilibre des phases du système binaire Cu-Sn [56]

Décomposition spinodale et transformation d'ordre dans l'alliage Cu-15Ni-8Sn (% pds.)

L'étude quasi systématique par microscopie électronique en transmission et mesures de résistivité électrique réalisée par Zhao *et al.* [1] pour l'étude des morphologies et cinétiques des transformations de phases dans le système Cu-15Ni-8Sn (% pds.) ont mis en évidence cinq (05) domaines de transformations différentes (figure III.8).

- 1) Structure (modulée) résultat de la décomposition spinodale.
- 2) Précipitation dans la structure ordonnée DO_{22} de la phase $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$.
- 3) Précipitation dans la structure ordonnée $L1_2$ de la phase $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$.
- 4) Précipitation aux inter et intragranulaire de la phase stable DO_3 γ $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$.
- 5) Précipitation discontinue de la phase stable DO_3 γ $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$ en (structure lamellaire).

Ces structures ont été observées dans des alliages à différentes compositions, ce qui montre la complexité de la cinétique des transformations. Zhao *et al.* [1] ont trouvé que :

- La décomposition spinodale se produit durant les premières étapes de décomposition pour des températures au-dessous de 520°C.

- Pour les température entre 520°C et 425°C, la séquence de transformation est : décomposition spinodale puis précipitation de la phase ordonnée de structure DO_{22} puis précipitation discontinue de la phase ordonnée de structure DO_3 (telle que la précipitation de la phase de structure DO_3 se développe directement de la matrice ordonnée de structure DO_{22})

- Aux températures au-dessous de 450°C, la structure ordonnée $L1_2$ apparaît après la structure ordonnée DO_{22} , bien avant la précipitation finale de la phase γ de structure DO_3 (figure III.8). La précipitation discontinue de la phase γ à basses températures apparaît après un long temps de décomposition et se produit à la dernière étape du processus de la décomposition (Par exemple à 300°C, la précipitation discontinue de la phase γ tient place après une semaine ($\sim 6.10^5$ s)). La phase DO_{22} ordonnée apparaît après la décomposition spinodale et la phase $L1_2$ apparaît après la DO_{22} .

Le diagramme TTT établi par Zhao *et al.* [1] sur des bases de caractérisation de la microscopie électronique en transmission (TEM) et mesures de la résistivité électrique est reporté sur la figue.III.8.

Les cinq courbes en (C) séparées, ont été établies pour les cinq transformations. Ce diagramme est très utile pour la clarification des confusions et l'inconsistance de la littérature concernant le processus de précipitation dans l'alliage. Le travail de Zhao *et al.* [1] est l'une des premières études expérimentales qui rapporte que la décomposition spinodale peut se produire avant la mise en ordre et que la structure ordonnée $L1_2$ est une structure d'ordre à grande distance dans l'alliage Cu-15Ni-8Sn (% pds.).

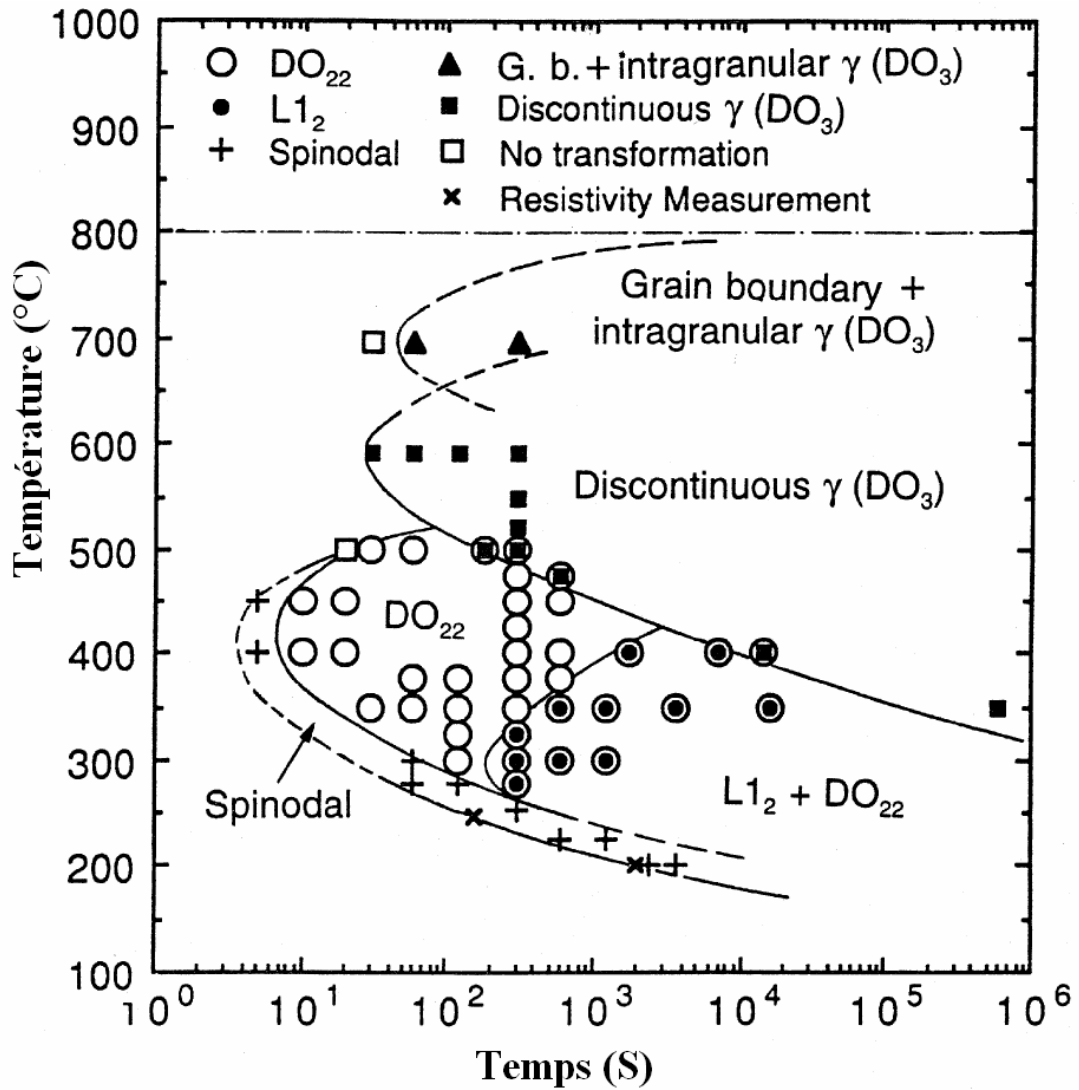


Figure.III.8 : Le diagramme TTT du Cu-15Ni-8Sn (%Pds.) d'après Zhao *et al.* [1]

La coupe isoplèthe (pseudo binaire à une concentration de 15 (%pds.) en Ni) est présentée sur la figure.III.9. Toutes les phases citées plus haut ne sont pas manifestement décrites par cette coupe pseudo binaire, d'où l'intérêt et l'importance des diagrammes TTT qui complètent les diagrammes de phases.

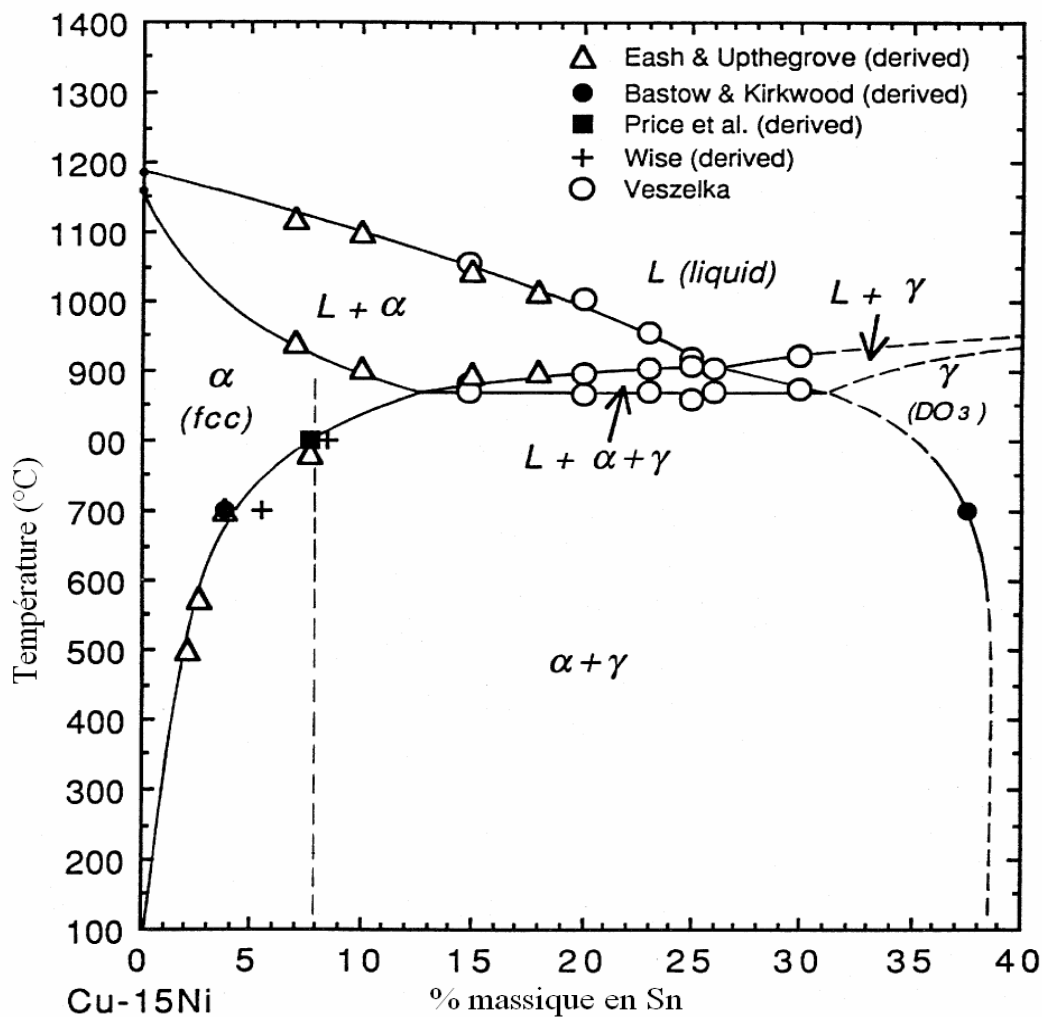


Figure.III.9 : L' isoplèthe du Cu-15Ni-8Sn (% pds.) à 15 % en poids de Ni du diagramme ternaire [1]

Les phases ordonnées précipitées (γ) de structures $L1_2$ et DO_{22} qui font l'objet de ce travail apparaissent à des températures inférieures à 500°C à partir d'une phase solide sursaturée α après la décomposition spinodale.

Par définition, le phénomène d'ordre n'implique que le réarrangement atomique à l'intérieur d'une maille élémentaire, alors que la décomposition spinodale a besoin, pour se produire, de diffusion atomique à de longues portées. Par conséquent, la transformation d'ordre est plus rapide que la décomposition spinodale. C'est la raison qui fait que, dans presque tous les cas où les deux transformations sont impliquées, l'ordre se produit en premier.

L'étude de l'alliage Cu15Ni8Sn (%pds.) faite par Zhao *et al.* [1] fait partie des études qui rapportent que la décomposition spinodale tient place avant la réaction de mise en ordre. Une autre étude réalisée par He & Chaturvedi [57] sur l'alliage Ni-14,56Ge (%at.) a rapporté aussi que la décomposition spinodale se produisait avant l'apparition de la phase précipitée ordonnée Ni₃Ge.

Le phénomène de décomposition spinodale qui se produit avant l'ordre a pu être expliqué par Zhao *et al.* [1] au moyen d'une confrontation des courbes d'enthalpie libre tracées en fonction de la composition.

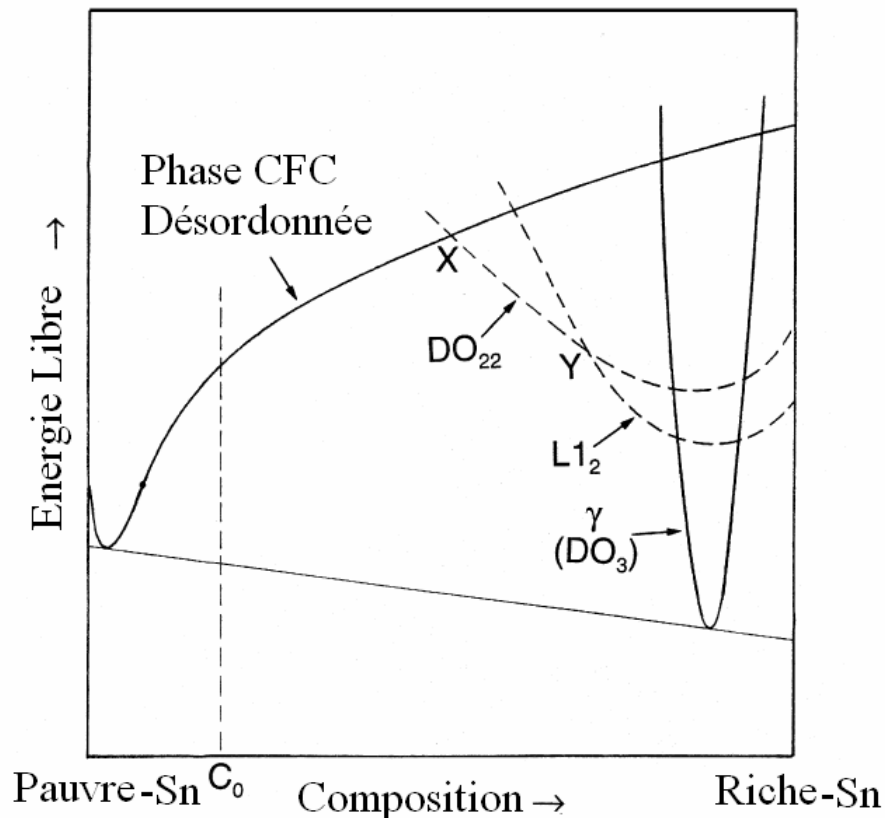


Figure.III.10 : Schématisation de l'énergie libre en fonction de la composition tracée avec la méthode des tangentes communes de l'énergie libre des phases ordonnées [1].

L'alliage de composition C_0 subit la décomposition spinodale donnant lieu à la ligne tracée entre la zone riche et la zone pauvre en Sn. La région riche en Sn (de composition arrivant jusqu'au point X) subit la transformation d'ordre donnant lieu à la phase de structure DO₂₂. Avec prolongement du traitement thermique, la région riche en

Sn se transforme de la structure ordonnée DO_{22} à la $L1_2$, diminuant ainsi encore plus l'énergie libre du système. La phase précipitée γ de structure DO_3 (d'équilibre) peut finalement apparaître par précipitation discontinue.

Le tracé de l'énergie libre présenté sur la figure III.10 explique ainsi la séquence de la transformation du TTT de la figure.III.8. Il est important de noter, d'après la configuration de l'énergie libre (figure.III.10) que, la décomposition spinodale tient place avant la transformation de mise en ordre parce que c'est seulement lorsque la composition des zones riches en Sn atteint le point X que l'ordre apparaît.

Coexistence des deux structures $L1_2$ et DO_{22}

L'ordre à longue distance de structure $L1_2$ et DO_{22} n'existe pas dans les alliages binaires à une composition stoechiométrique [58-59]. Cependant, l'existence de l'ordre à petite distance (SRO) $L1_2$ et à grande distance DO_{22} est possible dans ce type d'alliages [59]. Lorsque la composition des phases ordonnées peut varier, comme dans les systèmes ternaires, quaternaires ou plus, la coexistence des deux structures dans un ordre à grande distance (LRO) devient possible, tel que constaté par Bendersky *et al.* [60] dans l'alliage $Ni_3(Al,V)$. Comme autre exemple, la DO_{22} (Al_3Ti) et la $L1_2$ de l'intermétallique $(Al, TM)_3Ti$, coexistent dans l'alliage Al-Ti-TM (TM = Métaux de Transition) comme deux phases d'équilibre [61].

La coexistence des deux phases de structures $L1_2$ et DO_{22} d'ordre à longue portée dans le Cu-15Ni-8Sn (%pds.) peut être un effet de composition, comme expliqué à l'aide des courbes d'enthalpie libre (figure.III.10). Lorsque les régions riches en Sn ont des compositions entre X et Y, la DO_{22} se forme et lorsque la composition devient supérieure au point Y la $L1_2$ apparaît. Une telle variation de composition durant le processus de composition a été utilisé pour expliquer la coexistence de la DO_{22} et de la $L1_2$ d'ordre à longue distance dans les alliages binaires Al-Hf [62] et Al-Zr [63, 64, 65].

Dans les alliages binaires Al-Hf et Al-Zr, la phase ordonnée DO_{22} (Al_3Hf , Al_3Zr) est une phase stable (d'équilibre) alors que la $L1_2$ est une phase métastable. Les alliages Al-Hf et Al-Zr se transforment de la structure CFC à la $L1_2$, puis à la DO_{22} . Dans l'alliage eutectoïde $Ni_3(Al,V)$ étudié par Bendersky *et al.* [60], la transformation se produit de la

même façon, de la structure CFC à la $L1_2$ à la DO_{22} . L'observation faite dans l'étude du Cu-15Ni-8Sn (% pds.) par Zhao *et al.* [1] est tout à fait différente. A des températures en dessous de 420°C, la phase de structure DO_{22} se transforme en structure $L1_2$ après prolongement du temps de traitement. Cette transformation est inhabituelle, parce que l'alliage de structure CFC se transforme en une structure tétragonale et se transforme finalement en $L1_2$. Le résultat de cette étude est en bon accord avec celui de Sagane *et al.* [66] (Transformation de la DO_{22} à la $L1_2$). Ensemble, ils ont démontré que la suggestion de ($L1_2$ à DO_{22}) de Ray & Narayanan [67] et Miki & Ogino [68], n'est pas valide pour le Cu-15Ni-8Sn (% pds.).

Dans un autre travail réalisé par S -Z. Zhang *et al.* [69], l'effet de la précipitation de la phase de structure DO_{22} au sein du matériau Cu-15Ni-8Sn (% pds.) sur les propriétés mécaniques a été étudié. Il a été constaté que l'apparition de la phase DO_{22} augmente la dureté de l'alliage.

III.8.2. Cas de l'alliage Pb-0.08Ca-2Sn (%pds.)

Notre travail de calcul porte aussi sur la phase intermétallique $L1_2$ qui se forme au sein de l'alliage de Plomb allié au Calcium et à l'Etain. Cet alliage ternaire est utilisé dans la fabrication d'accumulateurs de batteries de nouvelles générations [70,40,71,72,73].

Le plomb et ces alliages comptent parmi les matériaux métalliques les plus anciennement connus et utilisés. Il était déjà connu et employé il y a plusieurs millénaires comme matériau de sarcophage ou pour la réalisation d'armatures métalliques pour vitraux de cathédrales. Les principales applications du plomb sont son utilisation comme canalisations (celles-ci sont amenées à disparaître pour des raisons de toxicité) ou caractères d'imprimerie, ... ses alliages binaires avec de nombreux éléments (Ag, As, Bi, Cd, Sb, Sn, Mg, ...) sont très souvent utilisés comme alliages de soudure à bas point de fusion ne dépassant pas 318 °C [71], alliages pour la fabrication de « fusibles » des circuits électriques (Bi, Sn). Enfin, la forte masse atomique et son nombre atomique élevé permettent d'utiliser le plomb pour ces propriétés d'absorption des rayons X dans le cadre de la protection contre les radiations.

L'application principale des alliages de plomb demeure la batterie dite *plomb-acide* destinée au stockage de l'énergie photovoltaïque, notamment dans les pays en voie de développement, au démarrage automobile et à la traction de véhicules électriques. L'accumulateur au plomb est employé dans des domaines très variés tels que les télécommunications, l'énergie ou encore la défense avec son utilisation dans les circuits de sécurité des sous-marins nucléaires [71].

L'ajout de l'étain au plomb modifie profondément sa microstructure. Nous rapportons le diagramme de phases de solidification de l'alliage Pb-Sn assorti de micrographies sur la figure.III.11. La phase sombre est la solution solide riche en Pb. La phase claire est la solution solide riche en Sn. Le diagramme de l'alliage PbSn est du type de diagrammes eutectiques simples, qui possèdent tous une structure identique résultant de la présence d'un seul équilibre triphasé eutectique entre une phase liquide et deux phases solides. Ces deux phases solides sont souvent dénommées "solutions solides terminales" et leur domaine de stabilité s'appuie sur chacun des deux constituants du système. Les constituants dissous abaissent la température de fusion commençante de ces solutions solides (solidus). En conséquence, la température de l'équilibre eutectique est inférieure à la température de fusion des constituants du système [74].

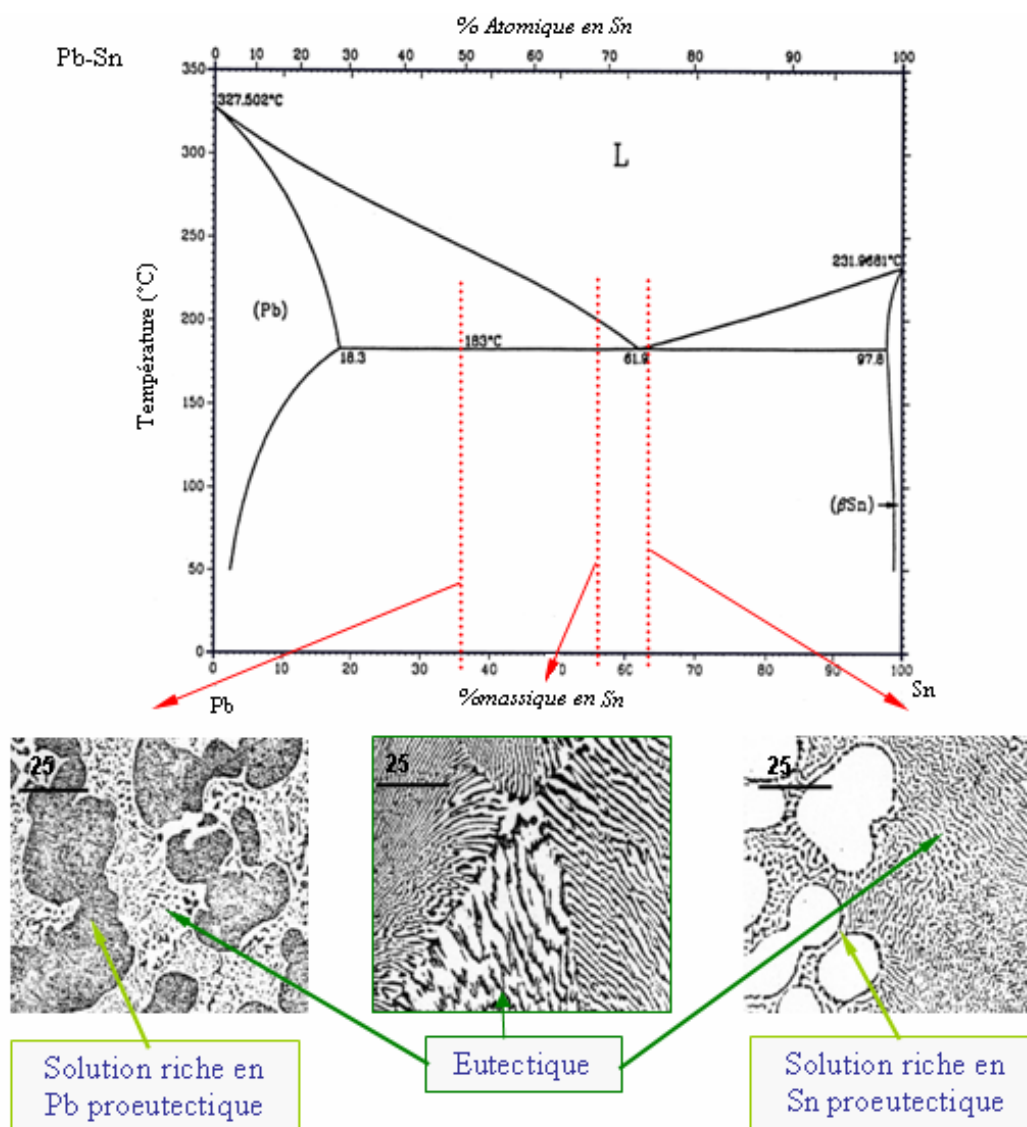


Figure.III.11 : Diagramme de phase du système binaire Pb-Sn [74] assorti de micrographies

Au niveau des propriétés mécaniques, l'étain favorise une augmentation de la dureté des alliages et une stabilisation des propriétés mécaniques. Ces effets sont généralement attribués à l'augmentation de la densité de précipités dans la matrice.

Le durcissement structural du plomb par l'ajout du calcium est connu depuis 1930, les études de ce système se sont succédées depuis les années 70, lors de son utilisation comme plaques négatives dans les batteries au plomb pour remplacer l'alliage Pb-Sb [40, 72]. La présence de l'antimoine dans une matrice de plomb permet d'abaisser la température de fusion de l'alliage et d'améliorer les propriétés mécaniques par la précipitation d'une phase riche en antimoine aux joints de grains [75]. Cet élément

d'addition a été peu à peu abandonné. En effet, la présence d'antimoine dans une matrice de plomb entraîne une corrosion accrue des électrodes de batteries et une consommation de l'électrolyte. La formation d'un gaz toxique SbH_3 (appelé la stibine) pendant l'utilisation de ce type de matériaux dans les grilles de batteries a rendu son utilisation limitée [75].

Le diagramme des phases du système Pb-Ca montre qu'il est possible de renforcer l'alliage par durcissement structural. La solubilité du calcium diminue en fonction de la diminution de la température. La phase à l'origine du durcissement est le composé défini Pb_3Ca (de groupe d'espace : Pm-3m, $a = 0.4916$) [65].

Boulahrouf [73] a clarifié le mécanisme de durcissement des alliages Pb-Ca. Il a mis en évidence que ce durcissement structural s'opérait grâce à une succession de trois transformations discontinues qui ont lieu après la trempe :

- la première est très rapide et dure pour l'alliage Pb-Ca (0.058 % pds.) moins d'une heure à la température ambiante. Les sites d'initiation peuvent être inter- ou intracristallins et la transformation est caractérisée par un déplacement régulier des fronts de transformations dans tout le volume du grain. Cette transformation permet de doubler la dureté de l'alliage.
- La deuxième transformation discontinue démarre sur les mêmes sites que la précédente. Elle est caractérisée par un déplacement très irrégulier des fronts de la transformation d'où l'expression de « Puzzling » qui lui est associée. Cette étape n'induit qu'un léger durcissement de l'alliage.
- La dernière transformation discontinue apparaît après un mois de vieillissement à la température ambiante pour l'alliage Pb-Ca (0.058 %wt). Elle est dans ce cas marquée par la précipitation intergranulaire de lamelles de Pb_3Ca .

Il convient de noter qu'après les deux premières transformations, la formation de précipités Pb_3Ca n'a pas été mise en évidence. Selon Boulahrouf [73], ces transformations seraient plutôt du type pré-précipitation car elle semblent conduire à la formation de zone à fluctuation de composition en calcium annonçant la formation future de la phase intermétallique.

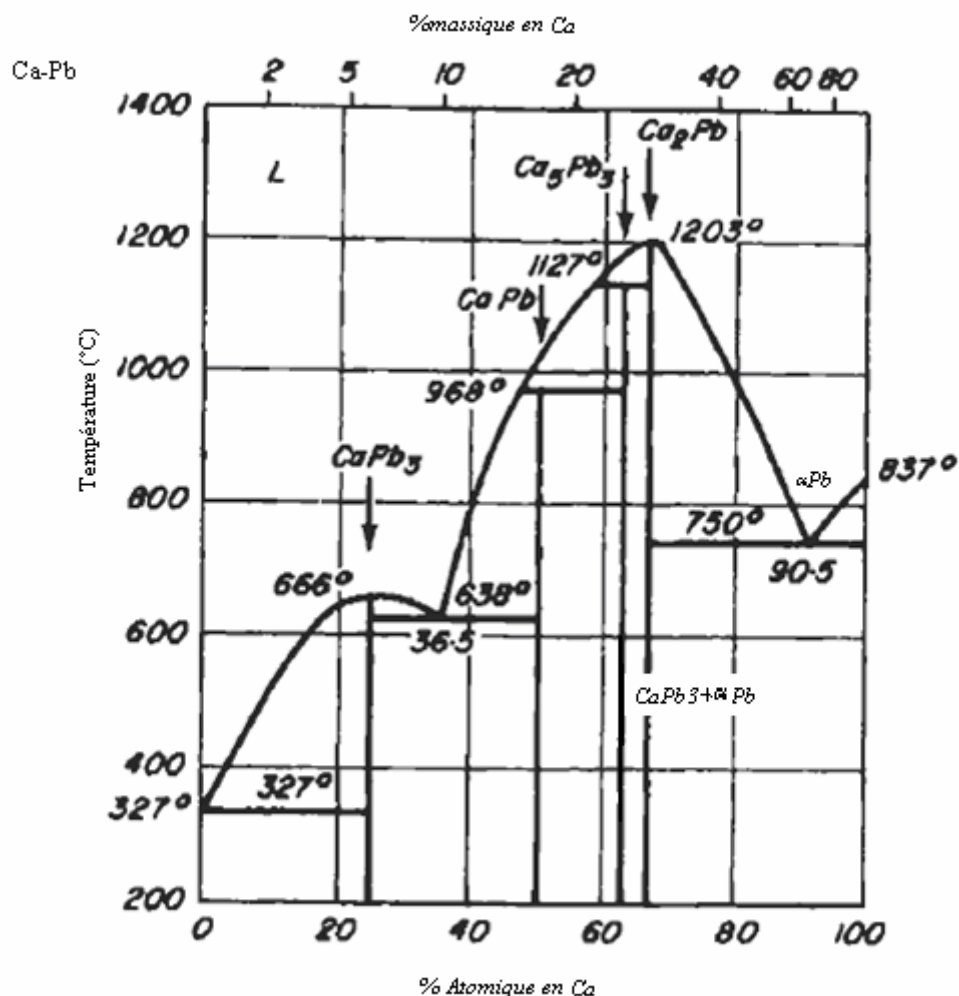


Figure.III.12 : Diagramme de phase du système binaire Ca-Pb [57].

Cependant, l'emploi de ce type d'alliage dans la fabrication des grilles de batteries, limite la capacité de recharge de celles-ci et une chute prématurée des performances a été observée [72]. L'ajout de l'étain à l'alliage Pb-Ca constitue une solution aux différents problèmes cités. L'étain participe au durcissement structural en entrant dans la composition des phases L_{12} pour former des composés de type $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$. Il augmente ainsi la résistance au fluage de l'alliage et il intervient dans l'amélioration de sa tenue à la corrosion.

La détermination des phases responsables du durcissement a fait l'objet de nombreuses études [40, 72, 73, 77, 78]. Ces travaux ont montré l'existence d'un domaine triphasé composé de solution solide α (Pb), d'un composé intermétallique $(Pb,Ca)_3Sn$ et de l'étain dans sa phase liquide, selon le domaine de température étudié. Plus récemment, l'établissement du diagramme de phases des alliages pour lesquels la concentration en

calcium $x(\text{Ca}) < 0.25$ réalisé par Hertz *et al.* [79] a clairement mis en évidence l'existence d'un domaine de solution solide $\alpha(\text{Pb})$ peu étendu et d'un domaine biphasé $\alpha(\text{Pb}) + L_{12}$. Le travail de Hertz a montré l'existence d'une solution solide de formule $(\text{Pb,Ca})_3\text{Sn}$ de structure L_{12} , dont le paramètre varie linéairement entre ceux de Pb_3Ca (4.916 \AA) et Sn_3Ca (4.745 \AA).

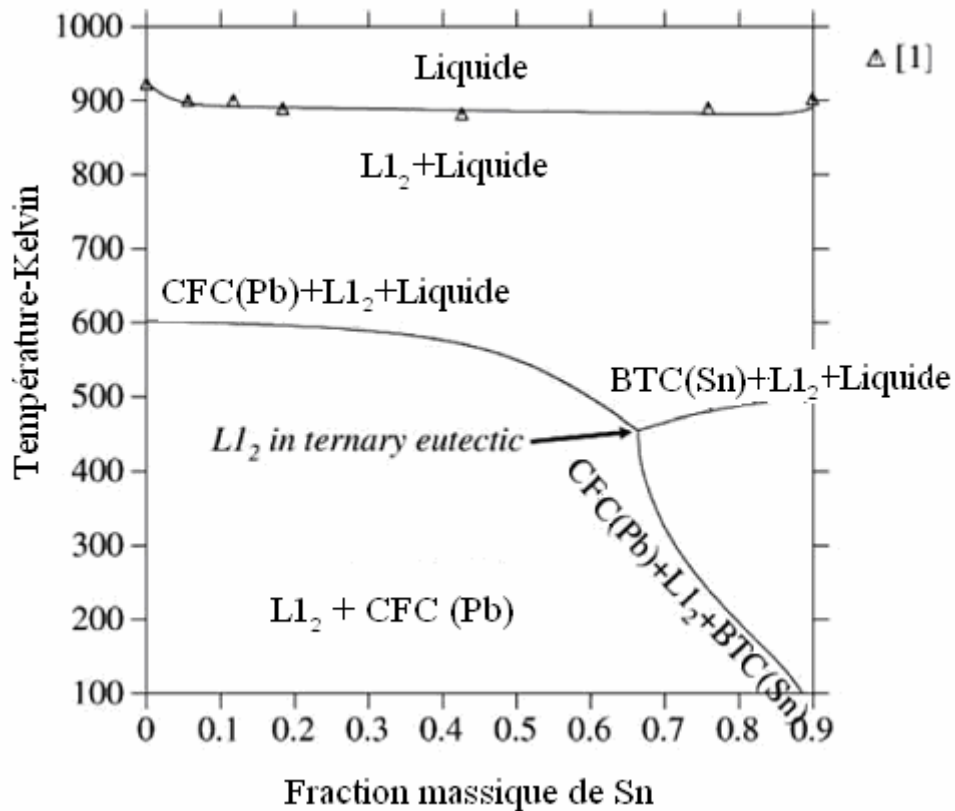


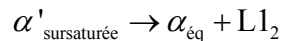
Figure.III.13 : Coupe isoplèthe calculée à la concentration $\text{Ca}=0.25$ (en poids) pour le système ternaire Pb-Ca-Sn donnée par la méthode de calcul (CALPHAD) [79].

La connaissance de la solubilité de l'étain dans la solution solide Plomb-Calcium est cruciale pour le développement de n'importe quel alliage destiné à l'application de fabrication de batteries acides. Particulièrement, l'étain après des traitements de vieillissement augmente la résistance à la corrosion de cet alliage ternaire (Pb-Ca-Sn) dans le milieu acide (H_2SO_4) de son application [80].

Dans leur étude du système Pb-Ca-Sn, Y. Cartigny *et al.* [81] ont montré que la solubilité du calcium dans le plomb diminue avec l'introduction de l'étain et avec la diminution de la température.

Les résultats des différentes études faites sur les mécanismes de durcissement des alliages Pb-Ca-Sn ne sont pas toujours cohérents entre eux. Néanmoins, la plupart des travaux soulignent que le mécanisme de précipitation peut être discontinu ou continu selon la teneur en étain ou le rapport Sn/Ca [40, 82, 73, 81]. Bouirden [82] a clarifié le mécanisme de durcissement structural pour cette famille d'alliages. Il a montré que la séquence des transformations observées lors du vieillissement varie selon le rapport massique $r = \text{Sn/Ca}$:

- pour $r < 3$: le mécanisme est identique à celui rencontré pour les alliages PbCa avec la succession de trois transformations discontinues
- pour $3 < r < 9$: ces alliages présentent deux transformations discontinues suivies d'une micro-précipitation continue de $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$, selon la réaction suivante :



- pour $r > 9$: les alliages ne sont le siège que d'une transformation continue (précipitation de la phase L_2) après une période d'incubation.

Un meilleur compromis entre les propriétés électrochimiques et mécaniques de l'alliage PbCaSn est obtenu pour une composition en calcium de 0,08% (en poids). La quantité de l'étain à ajouter doit être suffisante pour avoir le rapport $r > 9$.

Le retour à l'équilibre des alliages Pb-Ca-Sn, quel que soit le rapport massique Sn/Ca, s'achève par l'apparition du survieillissement. Cette étape est associée dans un premier temps, à la précipitation discontinue grossière de la phase L_2 , puis, dans un deuxième temps, à la coalescence de la phase précipitée. Le survieillissement se traduit par la chute des propriétés mécaniques de l'alliage (adoucissement) [83].

Au niveau des propriétés mécaniques, l'étain favorise une augmentation de la dureté des alliages et une stabilisation des propriétés mécaniques. Ces effets sont généralement attribués à l'augmentation de la densité de précipités dans la matrice [71].

Dans un autre travail [40,80], il a été mis en évidence le rôle important de la phase précipitée dans la tenue à la corrosion, le durcissement et le retardement de la précipitation discontinue (survieillissement) qui détériore les propriétés mécaniques. Les auteurs ont synthétisé 5 composés intermétalliques de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ répondant aux stoechiométries exactes Pb_3Ca , Pb_2CaSn , $\text{Pb}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Sn}$, PbCa_2Sn et enfin Sn_3Ca , c'est-à-dire respectivement $x=0$, $1/3$, $1/2$, $2/3$ et 1 . Ils ont mis en évidence que le meilleur durcissement et la meilleure tenue à la corrosion étaient lorsque la teneur en Sn est la plus élevée. Ils ont aussi étudié la variation du paramètre de maille de cette phase en fonction de la teneur en Sn par diffraction des rayons X.

Notre objectif dans ce travail est d'étudier par un calcul *ab initio*, les propriétés structurales (variation du paramètre de maille, du module de rigidité et détermination des énergies de formation) de la phase $L1_2 (\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_3\text{Ca}$ en fonction de sa teneur en étain ainsi que ces propriétés électroniques.

Chapitre IV
Résultats et discussion

IV. Résultats et discussion

IV.1. Détails de calcul

Nous présentons dans ce qui suit une application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) incluse dans le programme [2], qui est la méthode la plus utilisée dans les calculs de structure électronique des solides avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12-13]. L'ensemble de nos études est basé sur l'approximation GGA (P.B.E) [18] associée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Notre travail de calcul a été réalisé avec le code WIEN2k, qui a été développé par Peter Blaha *et al.* [2] pour l'étude des propriétés physiques des matériaux. Les étapes importantes et l'organigramme de fonctionnement du code sont donnés dans l'annexe B.

Comme dans toutes les méthodes de calcul *ab initio* basées sur la DFT, nous n'avons besoin que de quelques données d'entrée pour nos calculs. Nous devons introduire seulement les numéros atomiques des éléments constituant la structure à étudier et leurs arrangements dans l'espace : positions et vecteurs de translation. L'énergie est minimisée par rapport au volume (volume de relaxation), la forme de la cellule, les positions des atomes dans la maille, sans aucune autre restriction à part celle imposée par le groupe de symétrie.

Notre objectif dans ce travail est l'application de la méthode FP-LAPW à l'étude de la stabilité des phases précipitées ordonnées dans deux types de matériaux complètement différents qui sont présentés au chapitre (III). Nos résultats seront présentés comme suit :

- i) Résultats de l'étude de la stabilité relative des deux structures ordonnées $L1_2$ et DO_{22} , dans lesquelles précipite la phase $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$, qui apparaît dans le matériau Cu-15Ni-8Sn (% pds.) [1] (voir Chapitre III).
- ii) Résultats de l'étude de la stabilité de la phase $L1_2$ de formule chimique $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ qui précipite dans l'alliage Pb-0.08Ca-2Sn (%pds.) [80].

La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer les paramètres d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de l'expérience ou d'un autre modèle.

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à $T=0$ K) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [86] donnée par :

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{IV.1})$$

Les paramètres indicés B'_0 , B_0 , V_0 , E_0 représentent les paramètres d'équilibre suivants :

E_0 : L'énergie totale qui représente l'énergie cohésive d'une structure cristalline donnée.

B'_0 : Valeur de la dérivée du module de rigidité par rapport à la pression à l'équilibre,

B_0 : Module de compression qui mesure la rigidité du cristal : c'est-à-dire de l'énergie requise pour produire une déformation donnée (Plus ce module est élevé, plus le cristal est rigide). Il est donné au zéro absolu ($T = 0$ K) par la relation :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} = -V \frac{dP}{dV} \quad (\text{IV.2})$$

Avant d'entreprendre le travail de calcul, nous avons eu recours à des tests de convergence afin de définir le meilleur choix des paramètres pour un bon résultat de calcul. Ce sont ces paramètres qui gouvernent la précision de la méthode FP-LAPW. Ces paramètres sont le nombre de points « k » utilisés dans la première zone de Brillouin, le produit RG_{max} (du plus petit rayon muffin tin et du cut-off des ondes planes) qui détermine le nombre des fonctions de base (taille de la matrice) et le nombre d'itérations dans le cycle auto-cohérent de la résolution de l'équation de Kohn-Sham. Ces paramètres sont indiqués sur le tableau ci-dessous pour les deux structures étudiées. Plusieurs tests sont faits pour opter finalement pour les valeurs suivantes.

Structure	L1 ₂	DO ₂₂
Nombre de points dans la première zone de Brillouin	800 pts	
Nombre de points générés dans la zone irréductible de Brillouin	125	108
Nombre d'itérations	50	
RG_{max}	7	

Tableau.IV.1 : Paramètres de calcul.

IV.2. Etude des propriétés de la phase précipitée (Cu_{1-x}Ni_x)₃Sn dans les structures L1₂ et DO₂₂ dans l'alliage Cu-15Ni-8Sn (%pds.)

IV.2.1. Etude de la phase (Cu_{1-x}Ni_x)₃Sn dans la structure L1₂

Les données physiques et chimiques des éléments Cu, Ni, Sn sont données dans le tableau.IV.2. Les valeurs des énergies totales données sont des résultats de nos calculs.

L'élément et sa structure cristalline	Eléments de symétrie	Nombre atomique Z	Configuration électronique	Affinité électronique (KJ/mole)	L'énergie totale (Ry)
Cu CFC	Fm3m	29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	118.5	-3310.033
Ni CFC nm sp	Fm3m	28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	156	-3041.635 -3041.639
Sn Diamant (A4)	Fd3m	50	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² p ²	116	-12358.200
Tétraгонаle Snβ(A5)	I4/amd				-12358.203

Tableau.IV.2 : Données physiques et chimiques des éléments Cu, Ni, Sn [87]

Pour chaque métal pur Cu, Ni et Sn, nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre. Les structures les plus stables sont celles qui possèdent l'énergie totale la plus basse. Nous avons trouvé une énergie totale pour le nickel magnétique plus basse que celle calculée pour son état non magnétique. L'étain dans sa structure tétragonale β ($\text{Sn}\beta$) possède une énergie totale plus basse que celle calculée pour sa structure diamant α . Pour cela, dans la suite de nos calculs nous avons utilisé le Ni magnétique et le Sn de structure tétragonale, car ces structures sont plus stables que les autres. Les courbes de l'optimisation de l'équilibre des éléments simples sont reportées sur la figure.IV.1 :

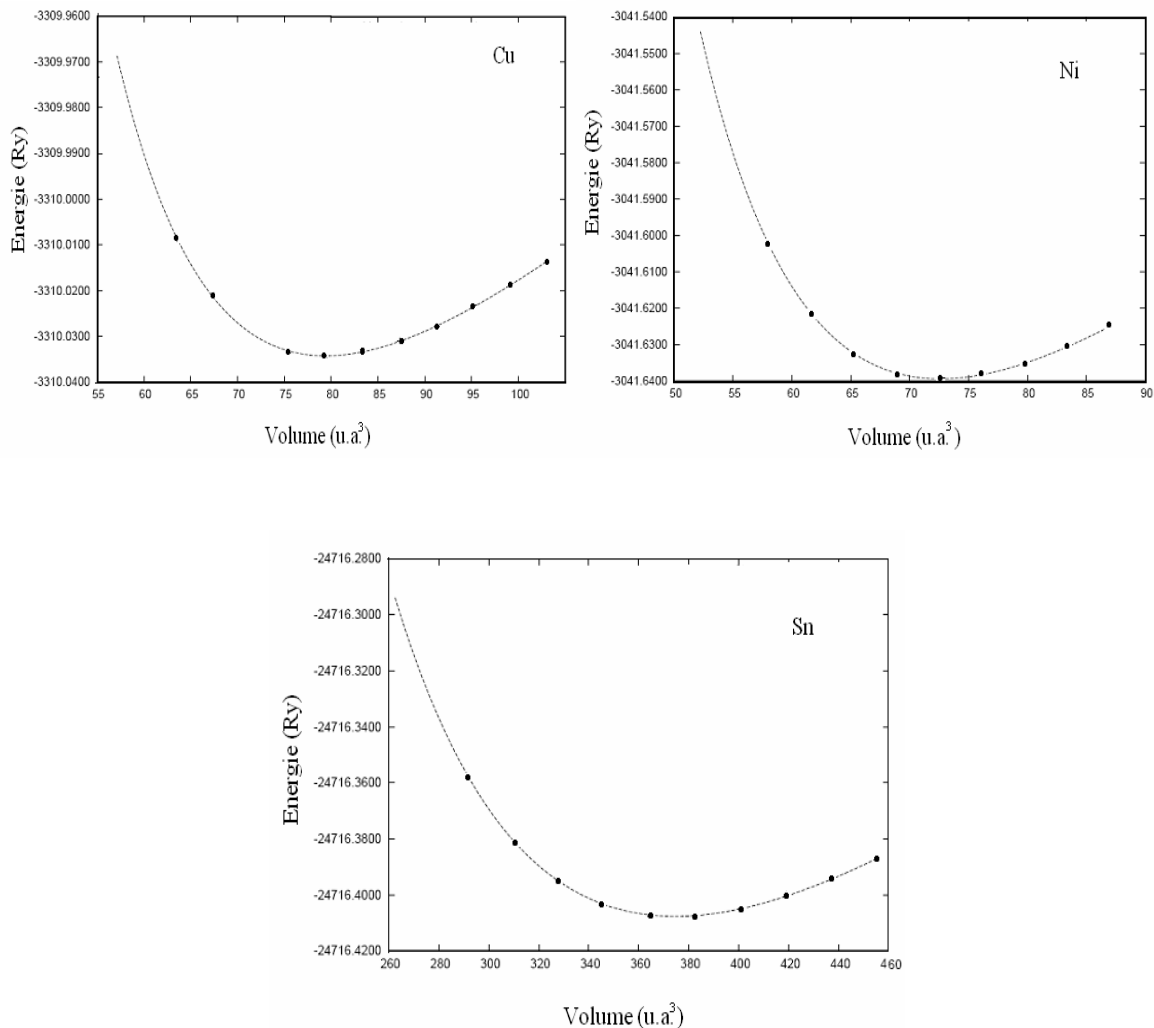


Figure.IV.1 : Courbe de l'optimisation du volume de l'équilibre des éléments simples. (la courbe de Ni est représentée pour l'état spin polarisé seulement).

Les résultats de l'optimisation des paramètres de l'équilibre des éléments simples sont consignés sur le tableau ci-dessous avec comparaison aux données de la littérature :

Métal	Paramètre du réseau a_0 (Å°)		Module de compression B (GPa)		B'		Méthode
	Nos calculs	littérature	Nos calculs	littérature	Nos calculs	littérature	
Cu CFC	3.612	3.61 ^[88]	138.672	137 ^[88]	5.190		Exp
		3.6146 ^[56]		137.8 ^[56]			
		3.64 ^[89]		134.19 ^[89]		4.94 ^[89]	
		3.54 ^[89]		178.62 ^[89]		4.95 ^[89]	
		3.63 ^[89]		138.47 ^[89]		4.97 ^[89]	
		3.55 ^[90]		177.7 ^[90]			
		3.6342 ^[90]		148.7 ^[90]			
		3.2844 ^[91]		133 ^[91]			
		3.64 ^[92]		141 ^[92]			
		3.64 ^[93]		140 ^[96]			
3.66 ^[94]	190 ^[96]						
3.52 ^[95]							
3.55 ^[97]							
3.61 ^[101]							
3.60 ^[102]							
Ni CFC	3.519	3.5240 ^[56]	222.977	177.3 ^[56]	4.316		Exp
		3.52 ^[88]		186.0 ^[88]			
		3.510 ^[99]		215.6 ^[99]			
		3.450 ^[100]					
				187.6 ^[101]			
β -Sn Tétrag- -onal	a=5.879 c=3.199	5.831 ^[56]	49.432	58.2 ^[56]	4.504		Exp
		3.181					
		5.83 ^[88]					
		3.18					
		5.800 ^[102]		55.3 ^[102]			
		3.141					
		6.163 ^[102]		92.5 ^[102]			
		3.219					
		6.025 ^[102]		41.4 ^[102]			
		3.256					
6.075 ^[102]	76.9 ^[102]						
3.220							

	5.70 ^[103] 3.11		60.5 ^[103]			LDA
	5.865 ^[104] 3.173		54.4 ^[104]			LDA
	5.70 ^[105] 3.10		61 ^[105]			LDA LDA
	5.831 ^[106] 3.184		57.0 ^[106]			Exp
	5.8119 ^[107] 3.1559		57.9 ^[108]			Exp

Tableau.IV.3 : Propriétés structurales des éléments simples calculés à T=0K.

PP-HGH : Pseudo-Potentiel de Hartwigsen, Goedecker and Hutter (HGH).

GGA(C) : Approximation du Gradient Généralisé (Corrigée)

LDA(C) : Approximation de la densité locale (Corrigée)

PAW: Projector Augmented Wave (PAW); Projecteur d'ondes augmentées.

DAC : Diamand-anvil cells. Cellule de diamant-anvil.

Pour les métaux simples, nos résultats de l'optimisation des paramètres de maille pour Cu, Ni et Sn sont en bon accord avec l'expérience, pour le cuivre notre méthode de calcul FP-LAPW avec la GGA donne des résultats meilleurs que ceux de la plupart des méthodes de calcul *ab-initio* données dans la littérature, à l'exception de ceux trouvés par la méthode PWA qui sont proches des nôtres. Pour le Ni, nos résultats de l'optimisation des paramètres avec ceux de la littérature obtenus par la méthode PP-GGA sont en accord avec l'expérience. Pour l'étain, nos résultats et ceux donnés par la plupart des méthodes *ab initio* sont en accord avec l'expérience. Pour l'optimisation du module de rigidité B , nous trouvons un bon résultat pour le cuivre, mais pas pour le nickel. La valeur de B trouvée pour Ni surestime la valeur donnée par l'expérience contrairement à l'étain pour lequel notre résultat sous-estime la valeur donnée expérimentalement. Cette différence entre le calcul et l'expérience pour le nickel est due à la précision du calcul spin polarisé que nous avons effectué.

IV.2.1.1 Représentation des structures étudiées

Suivant la teneur de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ en nickel, nous aurons différents composés intermétalliques :

- i) Pour $x = 0$ ou $x = 1$ on aura respectivement le composé Cu_3Sn ou Ni_3Sn de structure cubique à faces centrées $L1_2$ (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) comme montrée sur la figure.III.4.a. (ChapitreIII).
- ii) Pour $x = 0.33$, (ou 0.66) ; nous aurons le composé Cu_2NiSn (ou CuNi_2Sn) soit ; deux atomes de cuivre par maille (ou deux atome de nickel par maille). La structure peut se présenter comme suit :

- Les atomes du cuivre (ou nickel) dans des plans simples alternés avec les plans mixtes contenant l'étain et le nickel (ou de l'étain et du cuivre).

Comme montré sur la figure ci-dessous :

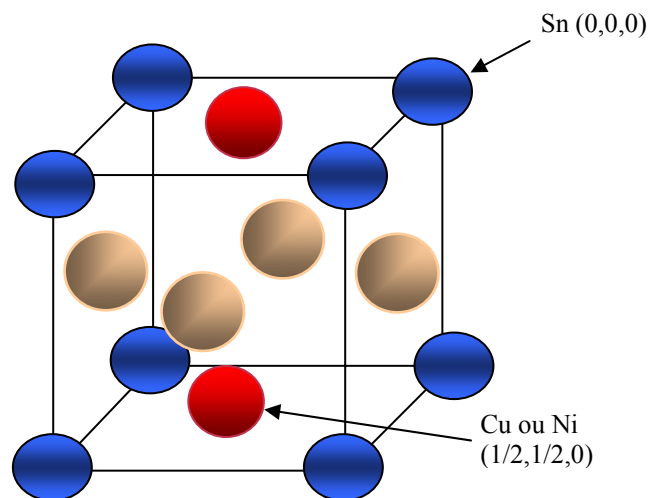
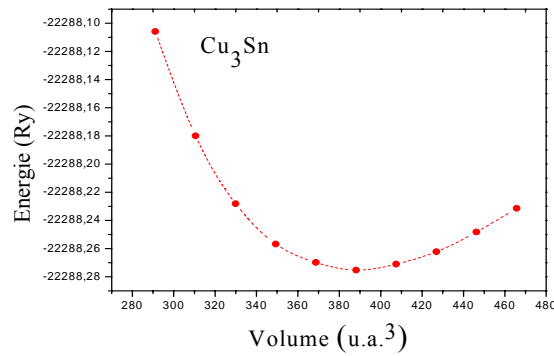
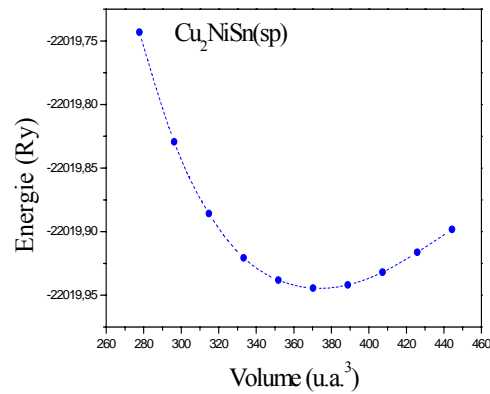
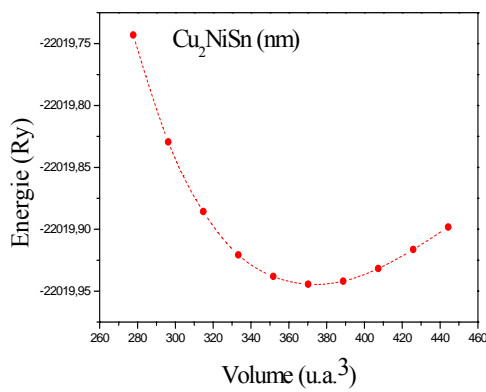


Figure.IV.2 : La configuration atomique de la structure $L1_2$ possible pour le composé $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$. (pour $x=0.33, 0.66$).

IV.2.1.2 Propriétés structurales

Il est à noter que pour tous les composés contenant le nickel (élément magnétique), nous avons fait deux types de calculs (même pour l'optimisation des paramètres à l'équilibre) : un calcul magnétique (spin polarisé) et un calcul non magnétique (spin non

polarisé) afin de mieux cerner l'effet du nickel sur les propriétés magnétiques de l'alliage. Les calculs sont faits pour les différentes valeurs de la teneur en Ni du composé ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$)₃Sn et pour les différentes configurations atomiques possibles. L'optimisation de l'énergie de la structure L1₂ est menée par rapport au paramètre de maille (volume). Pour chaque concentration en Ni ($x = 0, 1/3, 2/3, 1$), nous avons tracé la courbe de l'énergie totale en fonction du volume. Ces courbes sont représentées sur la figure.IV.3 (a, b, c, d).

a) $x=0$ b) $x=0.33$

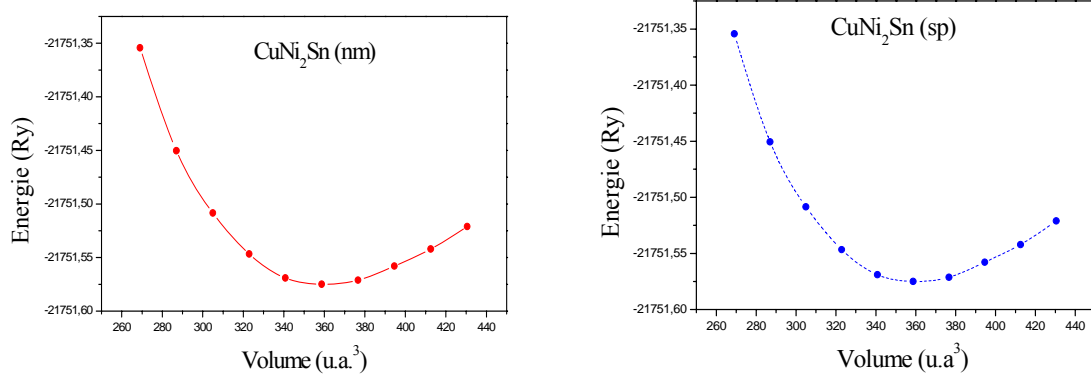
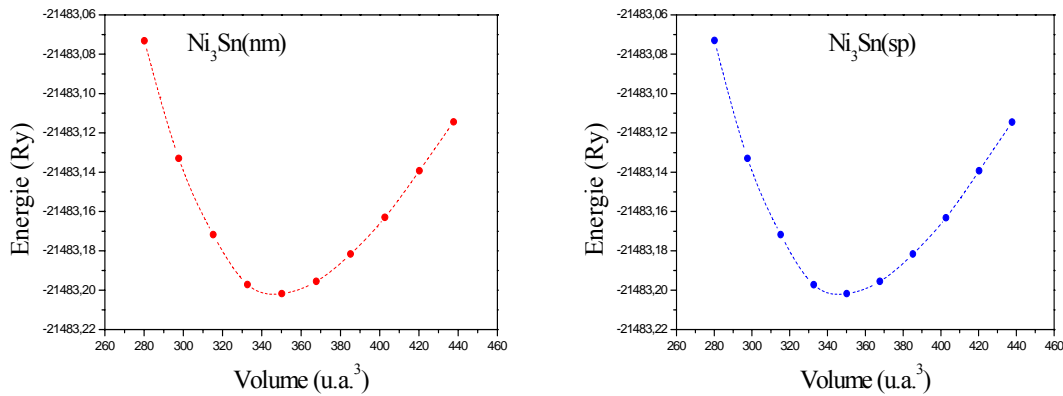
c) $x=0.66$ d) $x=1$

Figure.IV.3 (a, b, c, d) : Courbes de l'optimisation du volume de l'équilibre de la phase $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}$ de la structure $L1_2$ pour les différentes valeurs de x .
où nm : signifie non magnétique, sp : spin polarisé (magnétique).

La figure.IV.3 présente l'évolution de l'énergie électronique totale (ici en Rydberg) avec le volume de la cellule unitaire en unité rayon de Bohr (u.a).

Nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un volume donné qui correspond au paramètre de maille optimisé à $T=0\text{K}$. La méthode GGA nous permet de déterminer les paramètres reportés dans le tableau suivant à l'aide de l'équation de Murnaghan. Cette équation permet de déterminer le paramètre de maille d'équilibre, le module de compression et sa dérivée pour toutes les phases dans chaque concentration.

Composé		Paramètre du réseau a_0 (Å)	Module de compression B (GPa)	B'
x=0	Cu ₃ Sn	3.858	114.735	4.674
x=0.33	Cu ₂ NiSn nm	3.808	137.341	4.474
	sp	3.808	137.416	4.471
x=0.66	CuNi ₂ Sn(a) nm	3.766	159.567	4.298
	sp	3.766	159.304	4.317
x=1	Ni ₃ Sn nm	3.731	173.967	4.303
	sp	3.731	174.140	4.311

Tableau.IV.4 : Propriétés structurales de la phase $(Cu_xNi_{1-x})_3Sn$ de structure $L1_2$ pour les différentes valeurs de x.

Le paramètre de maille calculé pour la structure ordonnée $L1_2$ est proche de celui de la structure CFC désordonnée. La valeur expérimentale est égale à 3.632 Å [1]. L'approximation GGA nous a permis d'obtenir une bonne estimation du paramètre de maille. La variation des paramètres structuraux en fonction de la teneur en Ni est reportée sur les figures IV.4 et IV.5 :

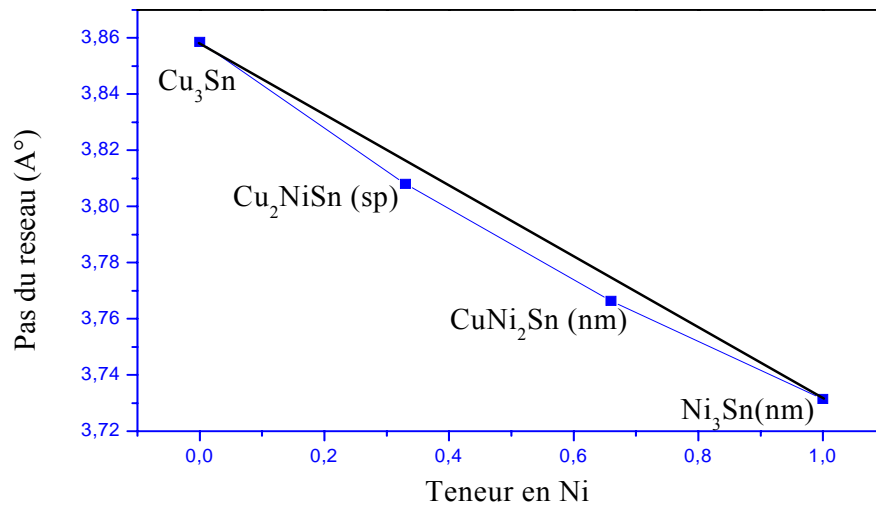


Figure.IV.4: Variation du paramètre de maille en fonction de la teneur en Ni de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ de structure $L1_2$

La figure.IV.4. montre la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration du nickel dans la phase $L1_2$ par sa substitution au cuivre. Nous constatons que le paramètre de maille de la structure $L1_2$ diminue avec l'augmentation de la teneur de la phase en nickel. Donc le réseau se contracte. L'évolution du paramètre du réseau présente un écart négatif de 0.26% par rapport à la loi de Vegard [109].

La loi de Vegard prévoit une variation linéaire du paramètre du réseau avec le taux de substitution x dans les alliages ordonnés qui forment des solutions solides solubles sur toute l'échelle de concentration. La loi de Vegard est donnée par :

$$a = (a_2 - a_1) \times (x/100) + a_1 \quad (\text{IV.3})$$

où, a_1 est le paramètre de réseau de la matrice (du solvant) avant substitution du soluté.

a_2 est le paramètre de réseau de l'élément substitué (du soluté).

a est le paramètre de maille de la solution solide ordonnée après substitution du soluté.

et x : est le taux de substitution du soluté dans le solvant.

L'écart à cette loi s'explique par la rigidité du nickel par rapport au cuivre.

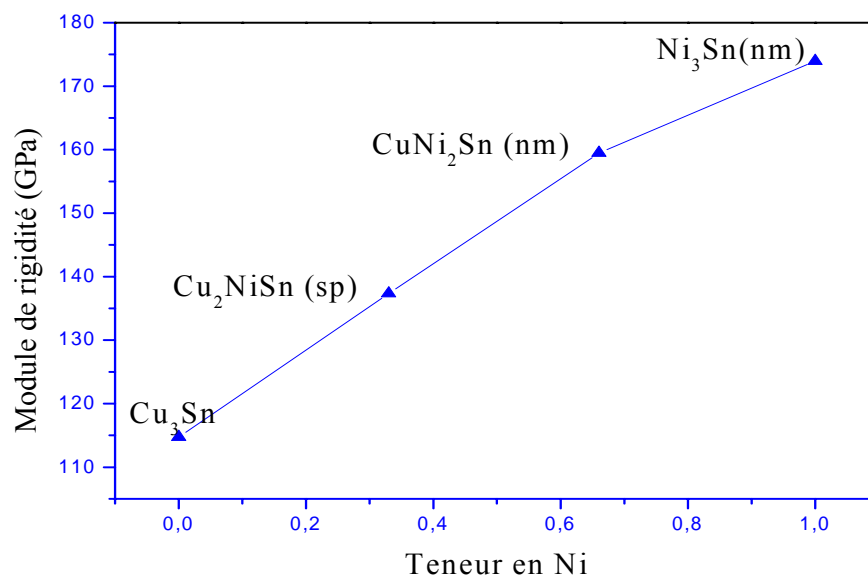


Figure.IV.5 : Variation du module de rigidité en fonction de la teneur en Ni de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ de structure $L1_2$

La variation du module de compressibilité B_0 tracée sur la figure.IV.5, montre que B_0 augmente d'une façon monotone quand la concentration du nickel augmente dans le composé; ce qui indique que B_0 dépend linéairement de la concentration de Ni qui rentre en substitution dans l'alliage ordonné. Ce résultat est en bon accord avec les études faites sur les alliages basés sur les matériaux de structure CFC en fonction de la concentration du soluté [110], ainsi qu'avec le résultat de T P. Kratochvils [111] qui a étudié l'effet de la concentration électronique sur le durcissement des solutions solides. Cet auteur a constaté une augmentation linéaire du module de rigidité en fonction de l'augmentation de la concentration électronique dans les matériaux (avec l'augmentation de l'élément d'addition). Ce qui est le même cas pour notre alliage avec l'ajout du Ni qui possède une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$.

Plus le module de rigidité d'un matériau augmente plus celui-ci est rigide et difficile à déformer, donc moins malléable et moins ductile. En conclusion, l'augmentation de la teneur en nickel dans le composé $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ le rend moins ductile.

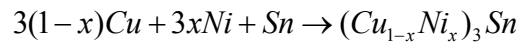
Energie de formation

Afin de vérifier la stabilité de la phase $L1_2$ du composé $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$ nous avons calculé les énergies de formation pour chaque concentration de Ni. L'énergie de formation ΔH_f d'une phase « i » est égale à la différence entre l'énergie totale à l'état d'équilibre du composé dans sa structure solide et la somme des énergies totales des éléments le constituant dans leurs phases solides modérées par leurs concentrations respectives dans cette phase. L'énergie de formation à 0 K est calculée par la relation :

$$\Delta H_f = E_T(\text{composé}) - \sum_i x_i E_T^{i0} \quad (\text{IV.5})$$

où, $E_T(\text{composé})$ est l'énergie totale de la phase cristalline du composé dans son état d'équilibre à 0 K. x_i est la concentration de l'élément i dans ce composé, E_T^{i0} est l'énergie totale du cristal i dans son état d'équilibre à 0 K.

La formation du composé se schématise selon l'équation suivante



L'énergie de formation correspondante s'écrit alors :

$$\Delta H_f^{L1_2}(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn = E_T^{L1_2}(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn - \left[3(1-x)E_T^{CFCC}(Cu) + 3xE_T^{CFCC}(Ni) + E_T^{\text{tetragonale}}(Sn) \right] \quad (\text{IV.6})$$

Les énergies de formation ΔH_f calculées sont indiquées dans le tableau.IV.5 et sont représentées en fonction de la concentration du nickel sur la figure.IV.6. Les énergies totales (à l'état d'équilibre) utilisées pour le calcul de ΔH_f sont obtenues par l'approximation GGA.

Composé		Energie de formation par atome ΔH_f (eV/atome)	
		Nos calculs	
x=0	Cu ₃ Sn		-0.040
x=0.33	Cu ₂ NiSn	nm	-0.1137
		sp	-0.1138
x=0.66	CuNi ₂ Sn	nm	-0.1969
		sp	-0.1968
x=1	Ni ₃ Sn	nm	-0.2708
		sp	-0.1332

Tableau.IV.5 : Energie de formation de la phase (Cu_xNi_{1-x})₃Sn de structure L1₂ en fonction de x

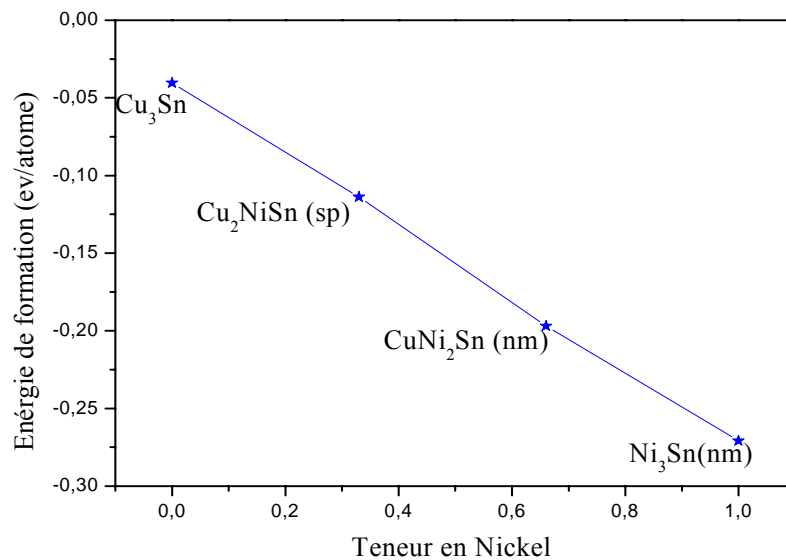


Figure.IV.6 : Variation de l'énergie de formation de la phase (Cu_{1-x}Ni_x)₃Sn de structure L1₂ en fonction de la teneur en Ni

Nous constatons qu'avec la substitution du nickel au cuivre dans la phase (Cu_{1-x}Ni_x)₃Sn L1₂, l'énergie de formation diminue (augmente en valeur absolue), ce qui nous renseigne sur l'effet stabilisant de l'ajout du Ni à la phase L1₂. Les valeurs des énergies de formation portées dans le tableau.IV.5 nous indiquent que :

- Le composé Cu_2NiSn (deux atomes de cuivre par maille) est plus stable dans un état magnétique.
- Le composé CuNi_2Sn (deux atomes de nickel par maille) est plus stable dans un état non magnétique.
- Une fois que le nickel aura pris toute la place du cuivre nous obtenons la phase (Ni_3Sn) qui est plus stable dans un état non magnétique.

Il est à noter que malgré la légère différence des énergies entre le calcul magnétique et non magnétique, le moment magnétique de tous les composés a été trouvé égal presque à zéro, ce qui veut dire que la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ de structure $L1_2$ n'est pas magnétique. La superposition des courbes de l'optimisation du volume de l'équilibre ne laisse voir aucune différence entre le cas magnétique et non magnétique.

Energie de cohésion

L'énergie de cohésion d'un composé est donnée par la différence entre l'énergie totale à l'état d'équilibre du composé dans sa structure solide et la somme des énergies totales des atomes libres des produits le constituant pondérées par leurs concentrations dans le composé étudié. L'énergie de cohésion à 0 K est calculée par la relation :

$$\Delta H_{\text{cohésion}} = E_{\text{tot}}^{\text{solide}} - \sum_i X_i E_{T_i}^{\text{atomique}} \quad (\text{IV.7})$$

Les énergies de cohésion $\Delta H_{\text{cohésion}}$ calculées sont indiquées dans le tableau.IV.6 et sont représentées en fonction de la concentration du nickel sur la figure.IV.7.

Composé		Energie de cohésion (eV/atome)
x=0	Cu ₃ Sn	-3.864
x=0.33	Cu ₂ NiSn (sp)	-4.195
x=0.66	CuNi ₂ Sn (nm)	-4.531
x= 1	Ni ₃ Sn (nm)	-4.852

Tableau.IV.6 : Energie de cohésion de la phase (Cu_{1-x} Ni_x)₃Sn de structure L1₂ en fonction de x

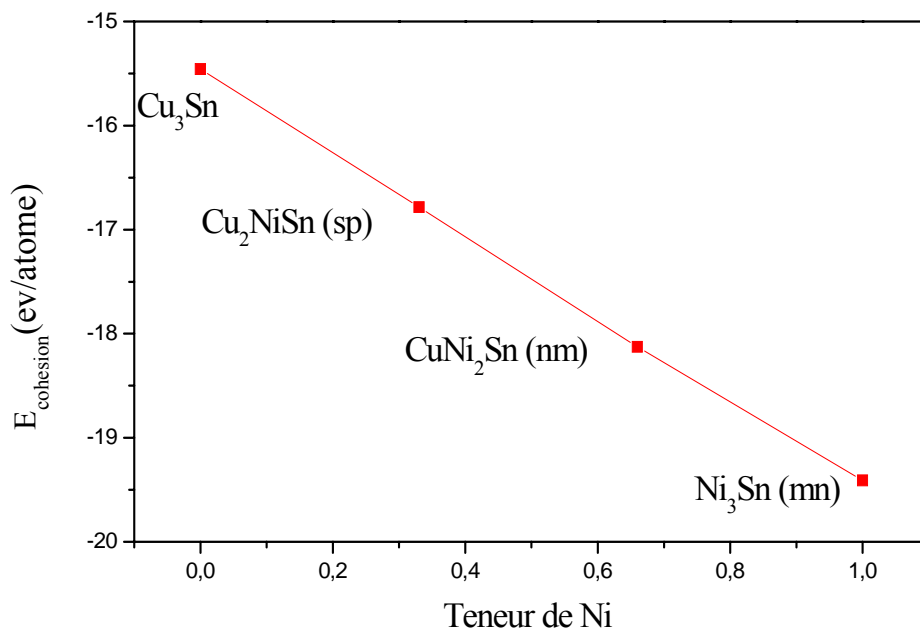


Figure.IV.7 : Variation de l'énergie de cohésion de la phase (Cu_{1-x} Ni_x)₃Sn de structure L1₂ en fonction de la teneur en Ni

Nous constatons qu'avec la substitution du Ni au Cu dans la phase (Cu_{1-x} Ni_x)₃Sn l'énergie de cohésion du composé diminue.

Sachant que l'augmentation de la teneur en Ni dans la phase (Cu_{1-x} Ni_x)₃Sn fait diminuer le paramètre de maille, augmenter le module de rigidité et diminuer son énergie de formation, on peut conclure que l'élément Ni a un effet cohésif sur la phase. Comme on peut conclure que l'effet entre le Cu et le Ni est attractif puisque les propriétés structurales sont améliorées avec la substitution du Ni.

IV.2.1.3 : Les densités d'état (DOS)

La figure.IV.9 montre les densités d'états totales de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ ($L1_2$) calculées pour chaque teneur en Ni, les calculs sont faits en considérant les cas magnétiques et non magnétique pour la phase. Le niveau de Fermi est indiqué par la ligne verticale.

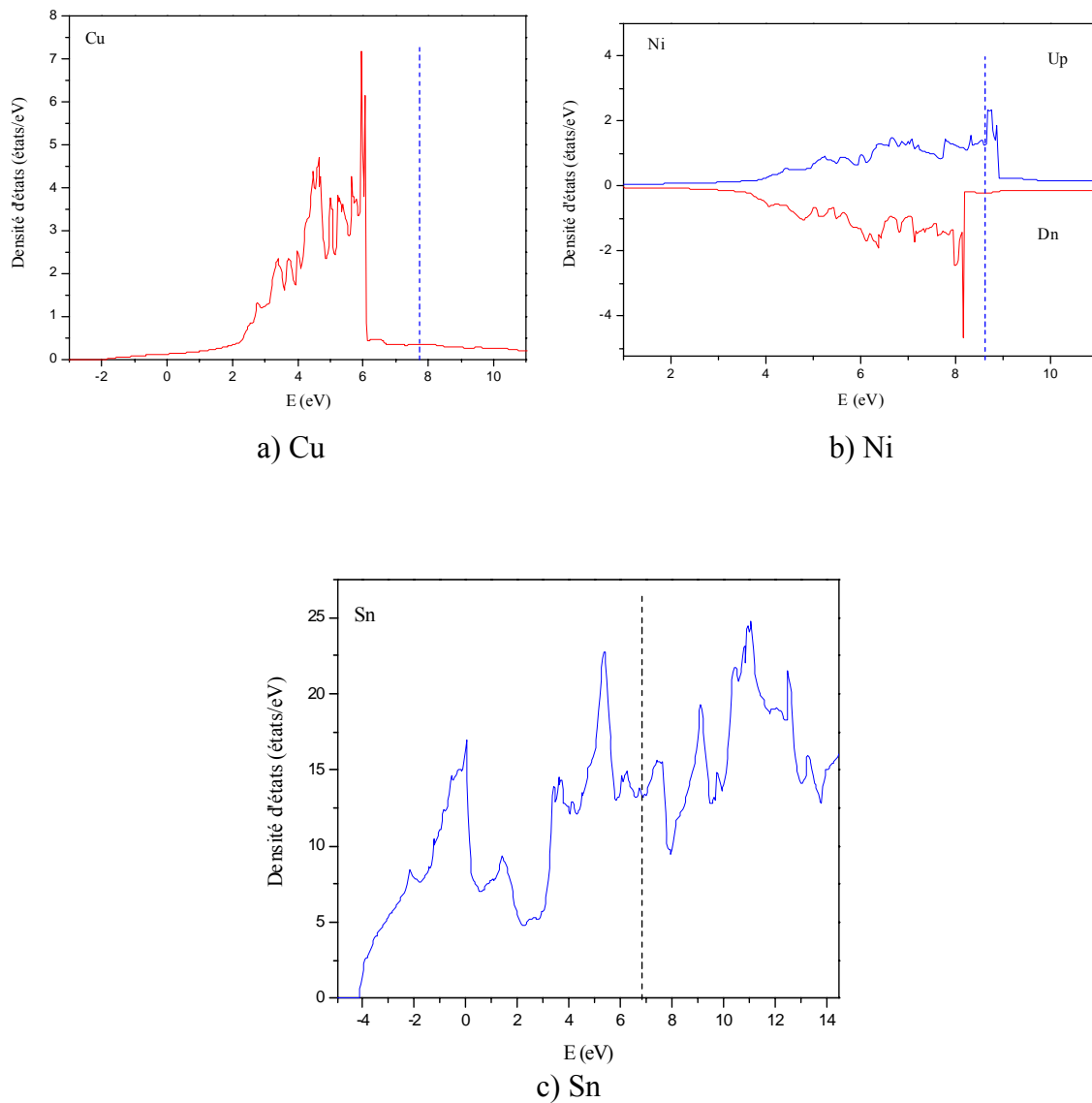
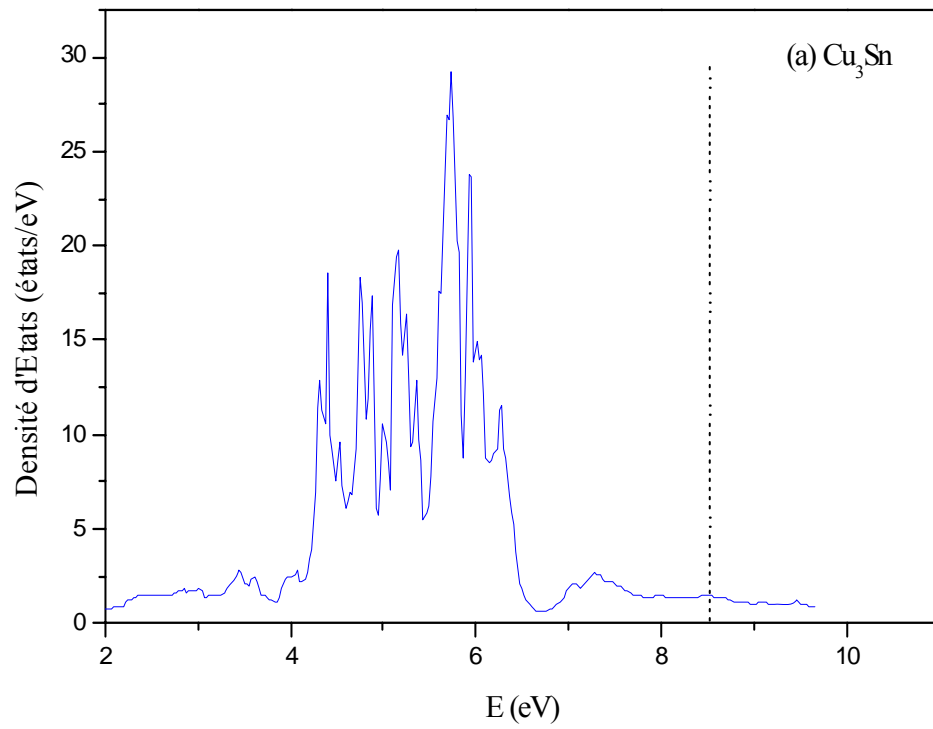
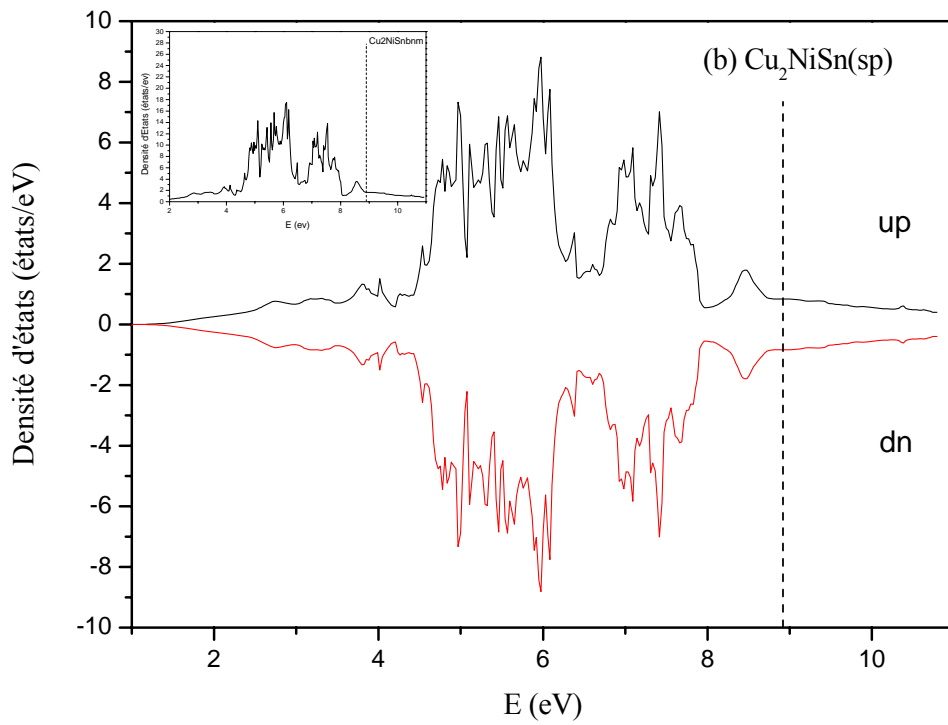


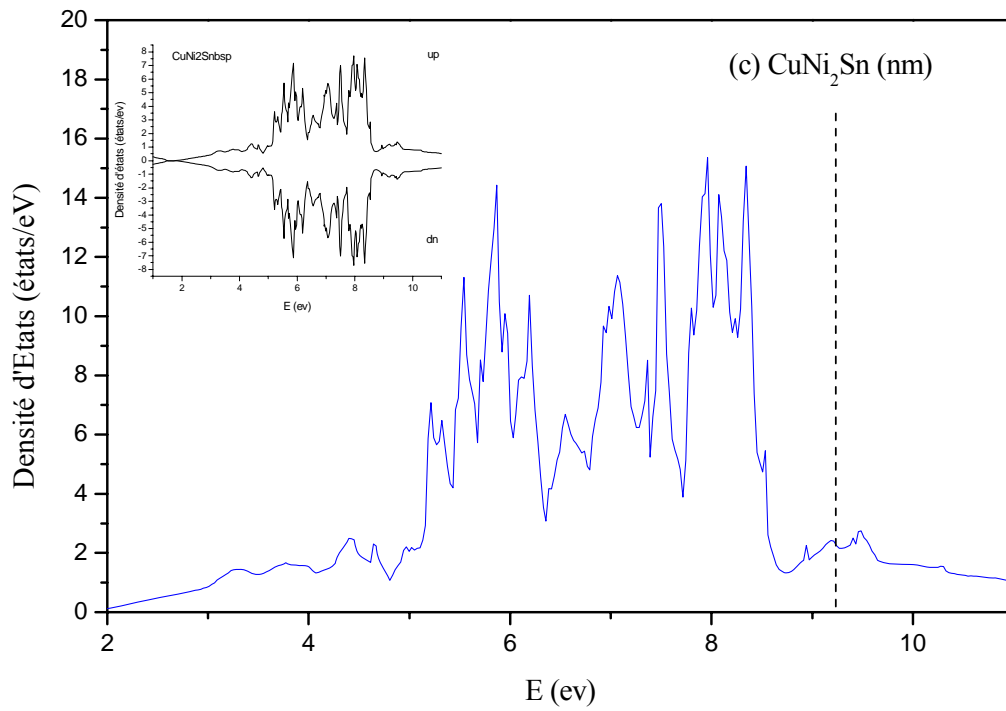
Figure.IV.8 : Densité d'états électroniques (DOS) des éléments simples :
(a) Cu, (b) Ni, (c) Sn



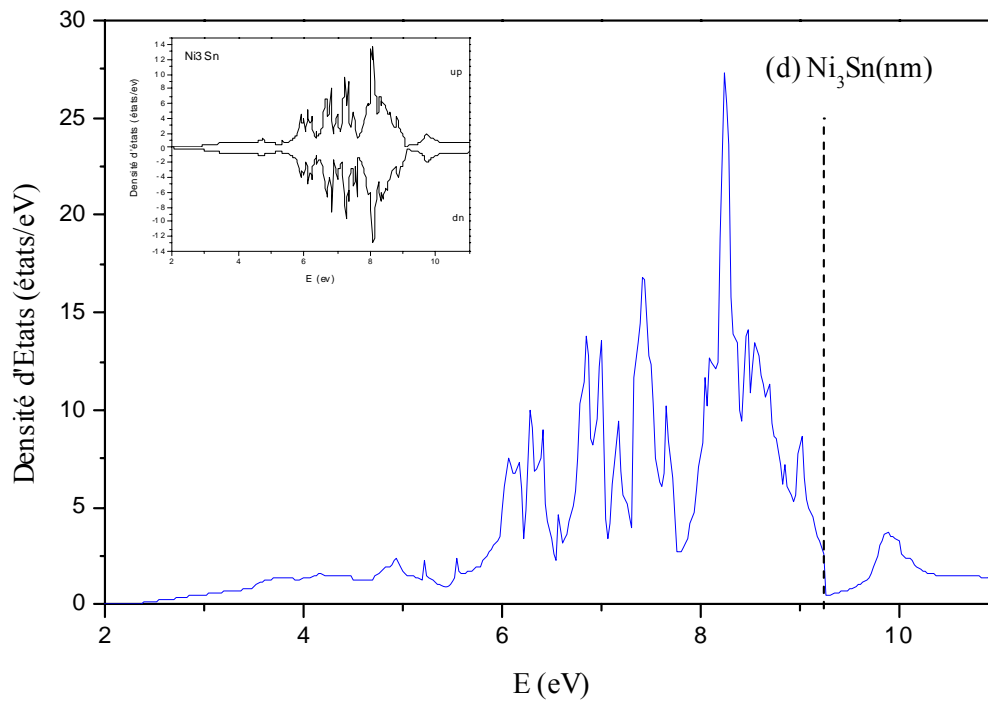
a) $x=0$



b) $x= 1/3$



c) $x = 2/3$



d) $x = 1$

Figure.IV.9 (a,b,c,d) : Densité d'états de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ ($L1_2$), pour les différentes valeurs de x

Les courbes de DOS du cuivre se trouvent toutes loin en dessous du niveau de Fermi marqué par une ligne discontinue, les DOS du Cu ne possède pas de gap, (toutes les DOS se situent dans la sphère de Fermi), chose qui fait du cuivre un bon conducteur (après l'argent) utilisé largement dans l'industrie.

On constate la même tendance au niveau du nickel, toutes les DOS se trouvent avant le niveau de Fermi sauf celles des électrons de spin up qui possèdent des états anti-liants, ces derniers sont la cause qui fait du nickel un élément avide de liaison. La courbe de densité d'états des spin up (majoritaire) du nickel n'est pas symétrique avec celle des spin down (minoritaire) au niveau de Fermi, la densité des spins au niveau de Fermi situé à (8.6195 eV) est de 1.236 (états/eV) pour les spin up et -0.214 (états/eV) pour les spins down. Ceci confirme le caractère ferromagnétique de ce matériau. La valeur du moment magnétique qu'on a trouvé est égale à $0.58 \mu_B$, valeur identique à la valeur déterminée expérimentalement [88].

La courbe de la DOS de Sn (tétraгонаle) montre un bloc à gauche du niveau de Fermi, un autre bloc de DOS sur la droite de ce niveau et le bloc du milieu qui contient ce niveau. On remarque que le niveau Fermi se situe dans un pseudo gap, chose qui confirme que l'étain est stable dans cette phase (Sn β tetragonale). Ce niveau est peuplé mais présente un pseudo gap et qui confirme sa nature semi-métallique.

La plupart des DOS de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ dans la structure $L1_2$ sont symétriques dans le cas spin polarisé, on ne voit presque pas de différence entre les spins up et les spins down. Seulement une petite différence se situe au niveau du dernier pic du Cu_2NiSn (sp). La DOS au niveau de fermi de ce composé est 0.80 pour les spins up et -0.85 pour les spins down. Ceci nous indique que la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ n'est pas magnétique dans sa structure $L1_2$. Le moment magnétique total de tous les composés est trouvé égal presque à zéro pour les calculs spin polarisés, ce qui veut dire que ces composés ne sont pas magnétiques. Le niveau de Fermi est peuplé faiblement ce qui nous confirme le caractère métallique du composé.

La densité d'état du composé Cu_3Sn ressemble à celle du Cu décalée légèrement vers le niveau de Fermi. L'ajout du nickel a pour effet de décaler les blocs de DOS vers le niveau de Fermi tout en laissant apparaître une bande d'états anti-liants, ce qui va altérer légèrement la bonne conductivité électrique de la phase et renforcer ces liaisons.

Une étude de l'effet du nickel sur les propriétés de la solution solide Cu-Ni a été réalisée par W. Hume-Rothery et B. R. Coles [112] en 1954. Ces auteurs ont constaté que le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la concentration de Ni dans la solution solide Cu-Ni, cette diminution du paramètre de réseau reflèterait selon ces auteurs un accroissement général des forces de cohésion des atomes constituant la solution solide. Accroissement résultant d'une augmentation de la contribution à la cohésion des électrons de la couche 3d.

En conclusion, l'ajout du Ni dans la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ de structure $L1_2$ a pour effet de décaler légèrement la courbe des DOS vers le niveau de Fermi, tout en donnant lieu à des structures stables. Ce résultat nous confirme les résultats structuraux. La substitution du nickel au cuivre a pour effet d'améliorer les propriétés structurales tout en détériorant légèrement les propriétés électroniques.

Dans ce qui va suivre, nous allons présenter les résultats de nos calculs faits pour l'étude des propriétés de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ dans la structure DO_{22} , nous avons pris pour cette structure un pas plus petit pour x (donc plus de valeurs pour x). Cela nous permettra de mieux voir l'effet du Ni sur le composé $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$.

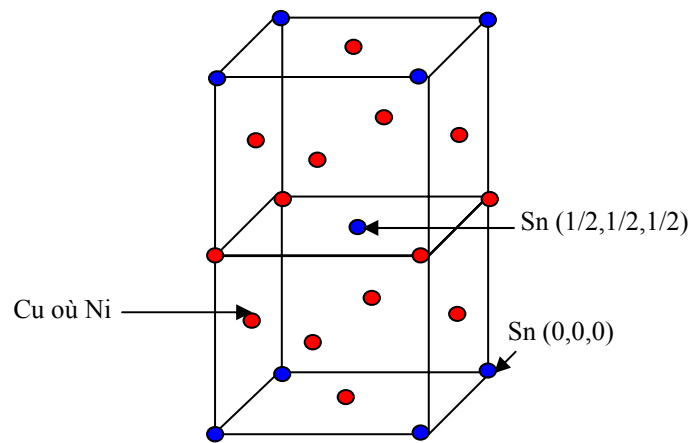
IV.2.2 Etude de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ dans la structure DO_{22}

IV.2.2.1 : Représentation de la structure DO_{22} de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$

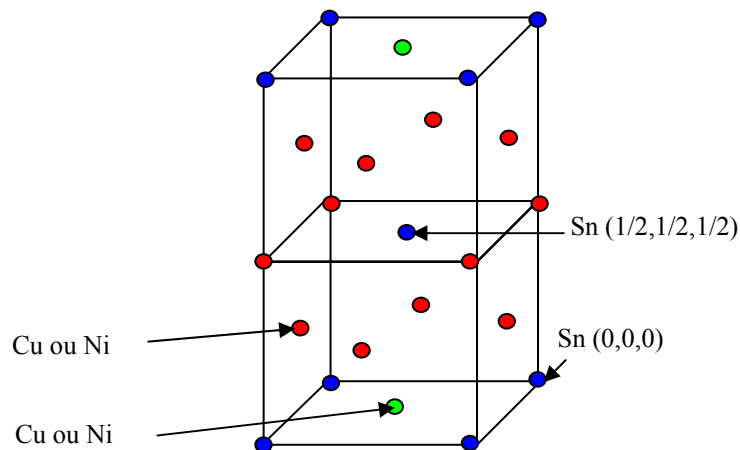
Nous avons pris pour cette phase (DO_{22}) les valeurs suivantes de x :

0, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6, 1 = 0, 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6, 1

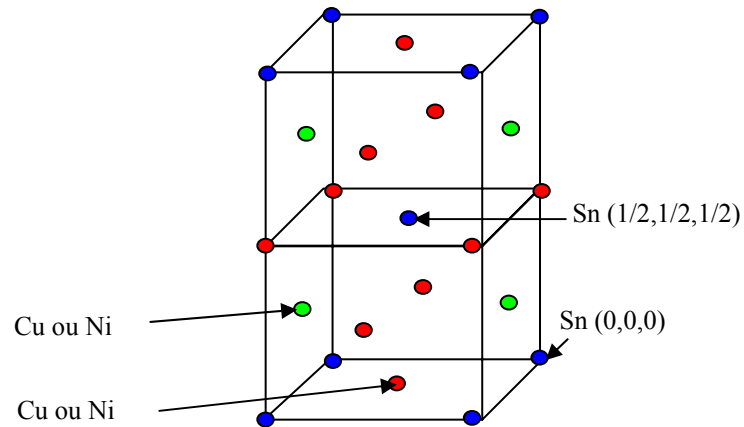
Les différentes configurations possibles de la structure DO_{22} sont présentées sur la figure.IV.10 :



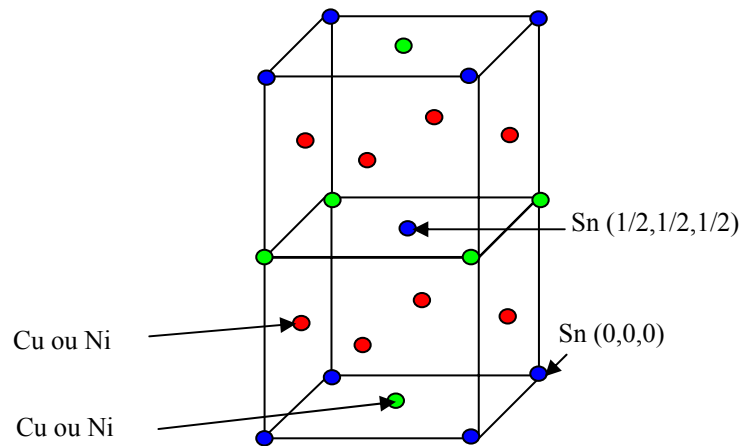
VI.10.1- $x = 0$ ou $1/6$, structure du composé binaire Cu_6Sn et Ni_6Sn respectivement



VI.10.2- $x = 1/5$ ou $5/6$, structure des composés Cu_5NiSn_2 ou CuNi_5Sn_2 respectivement

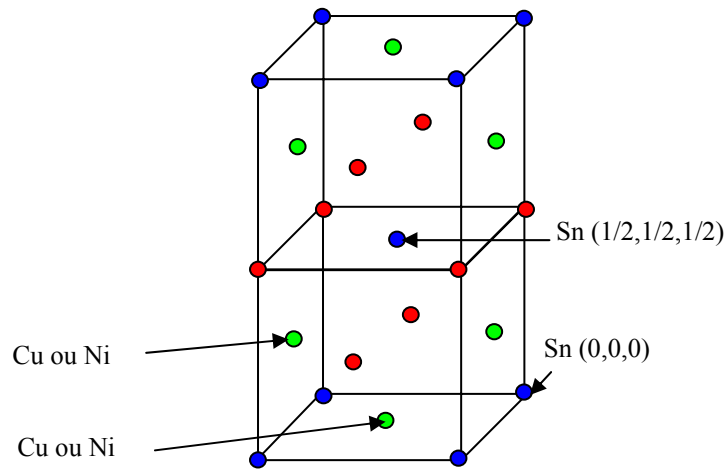


VI.10.3-a- Cu et Ni dans le même plan (mixte) + Cu ou Ni dans un autre plan mixte avec l'étain



VI.10.3-b- Cu et Ni dans des plan différents ; Cu ou Ni dans un plan simple + Cu ou Ni dans un plan mixte avec l'étain.

VI.10.3- $x = 2/6$ ou $4/6$, structure des composés $\text{Cu}_4\text{Ni}_2\text{Sn}_2$ ou $\text{Cu}_2\text{Ni}_4\text{Sn}_2$ respectivement, (deux configurations possibles) selon les positions des différents types d'atomes dans la maille qui produisent différentes distances entre les atomes.



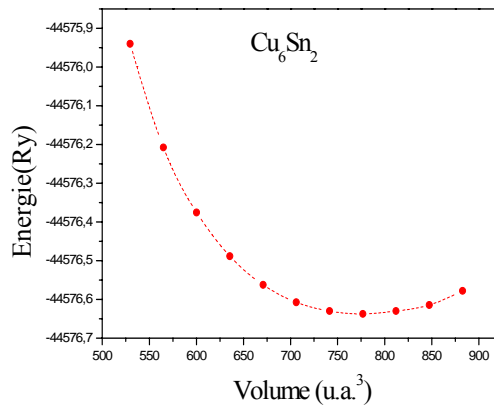
VI.10.4- $x = 3/6$ composé $\text{Cu}_3\text{Ni}_3\text{Sn}_2$

Figure VI.10 -1 - 4 : Schéma de la composition cristallographique de la structure DO_{22} du composé ternaire $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ selon la valeur de x

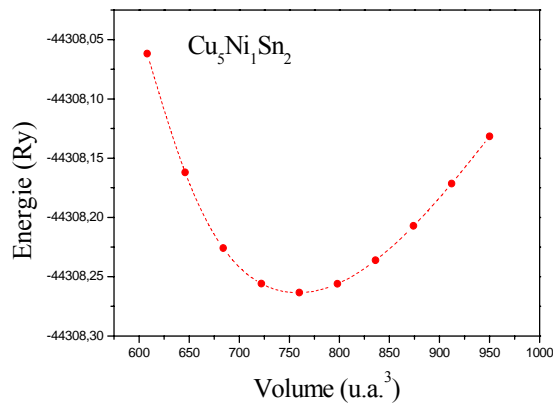
L'optimisation de l'énergie dans la structure DO_{22} est menée par rapport au paramètre de maille et par rapport au paramètre c/a (relaxation de la structure).

IV.2.2.2 : Propriétés structurales

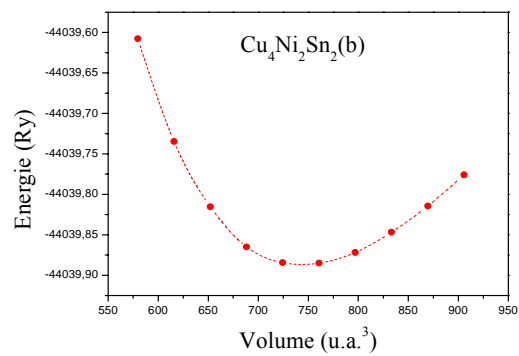
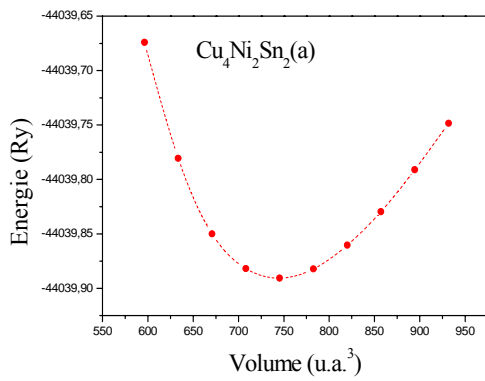
Nous avons fait les calculs de l'optimisation des paramètres de l'équilibre de la structure DO_{22} par un calcul non magnétique sauf dans le cas où le nickel remplace complètement le cuivre ($x=1$, composé Ni_6Sn_2). Nous avons effectué deux calculs magnétique et non magnétique. Le résultat est reporté sur la figure IV.11 pour les valeurs de $x=(0, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6, 5/6, 1)$



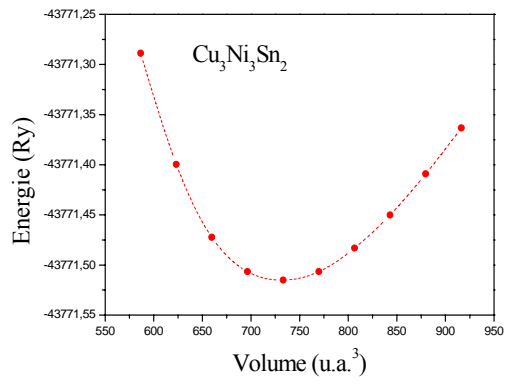
a) $x = 0$



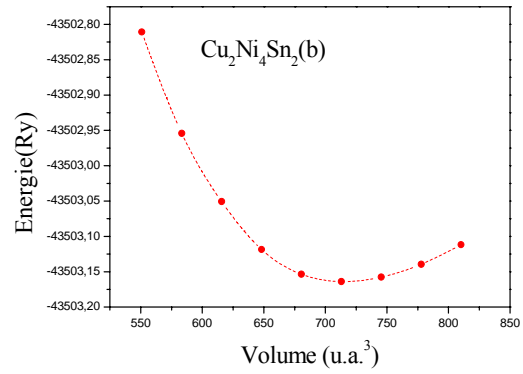
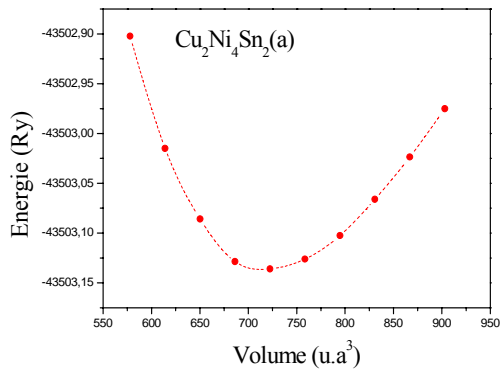
b) $x = 1/6$



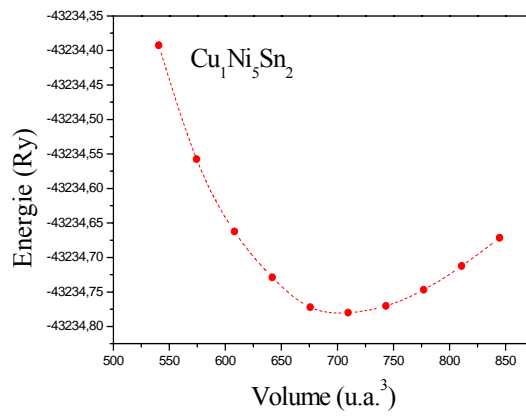
c) $x = 2/6$ configurations structurales (a) et (b)



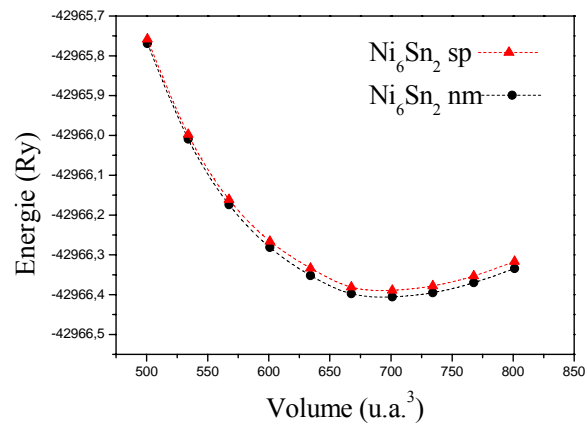
d) $x = 1$



e) $x = 4/6$



f) $x = 5/6$



g) $x = 1$

Figure.IV.11 (a,b,c,d,e,f,g) : Courbes de l'optimisation des paramètres de l'équilibre de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ de structure DO_{22} pour chaque valeur de x

Les résultats de l'optimisation des paramètres structuraux de l'équilibre, sont reportés sur le tableau.IV.7, la variation de ces paramètres est reportée sur les figures IV.12 et IV.13

Composé	Paramètre du réseau (Å°)		Module de rigidité B (GPa)		B'	
	a ₀	c ₀	Nos calculs	Littérature Exp		Nos calculs
x=0 Cu ₆ Sn ₂	3.953			-----	106.054	5.310
	7.354					
x=0.33 Cu ₅ NiSn ₂	3.767				124.047	4.968
	7.9195					
x=2/6 Cu ₄ Ni ₂ Sn ₂ (a)	3.768				135.908	4.925
	7.763					
(b)	3.824				135.335	4.611
	7.546		3.77 ^[1]			
x=3/6 Cu ₃ Ni ₃ Sn ₂	3.768				146.506	4.788
	7.636		7.24 ^[1]			
x=4/6 Cu ₂ Ni ₄ Sn ₂ (a)	3.771				155.406	4.398
	7.524					
(b)	3.824				168.621	3.719
	7.289					
x=5/6 CuNi ₅ Sn ₂	3.868				170.355	4.048
	7.037					
x=1 Ni ₆ Sn ₂ nm	3.868				186.110	3.590
	6.953			-----		
sp	3.867				183.752	3.652
	6.960					

Tableau.IV.7 : Propriétés structurales de la phase (Cu_{1-x}Ni_x)₃Sn de structure DO₂₂ en fonction de x

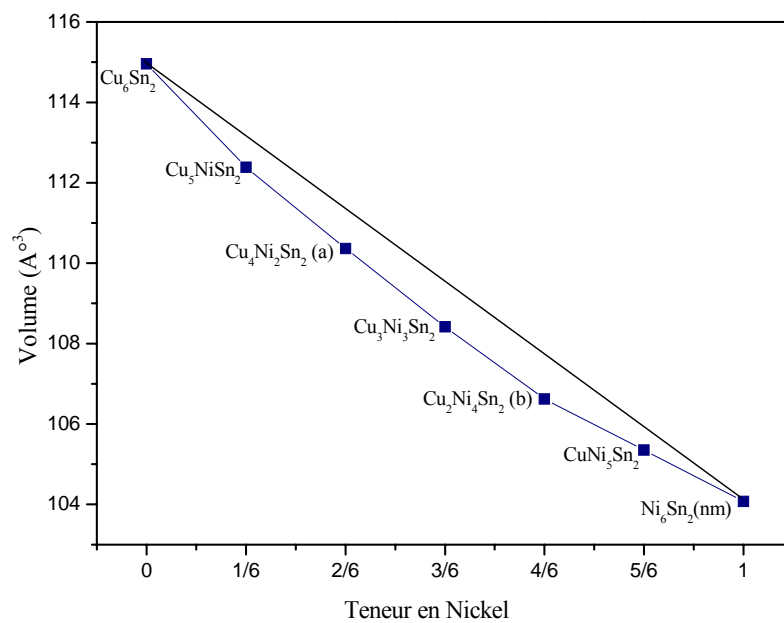


Figure.IV.13: Variation du volume de la phase $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}$ de structure DO_{22} en fonction de la teneur en Ni.

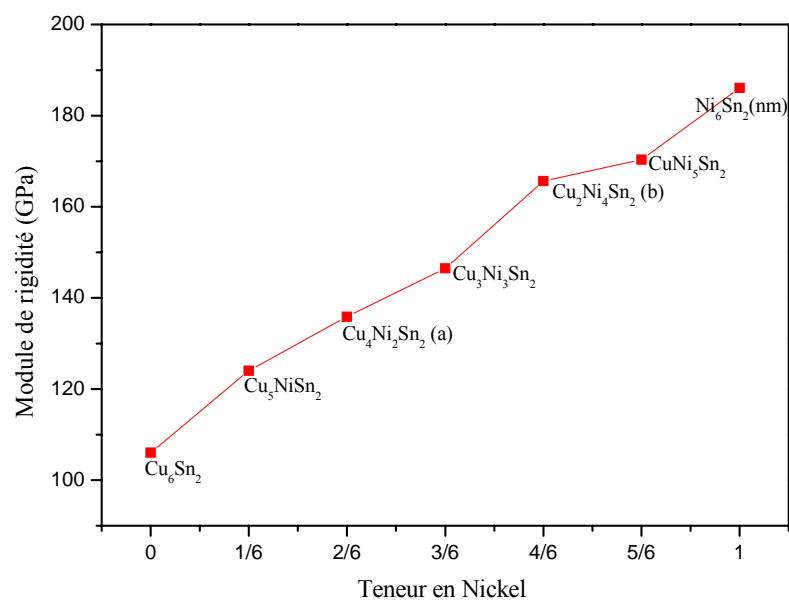


Figure.IV.12 : Variation du module de rigidité de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ de structure DO_{22} en fonction de la teneur en Ni

La substitution du nickel au cuivre dans la phase $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}$ de structure DO_{22} a pour effet de diminuer le volume de la maille et d'augmenter le module de rigidité. L'évolution du paramètre du réseau présente un écart négatif de 0.95% par rapport à la loi

de Vegard [109]. L'optimisation des paramètres de maille de la structure DO₂₂ a donné des résultats en bon accord avec ceux de Zhao *et al.* [1].

Energie de formation

Pour le calcul de l'énergie de formation de la structure DO₂₂, nous avons effectué encore une fois des calculs (self consistent) magnétiques et non magnétiques.

Composé		Energie de formation par atome ΔH_f (eV/atome)	
		Nos calculs	
x=0	Cu ₆ Sn ₂		-0.041
x=1/6	Cu ₅ NiSn ₂ nm		-0.0121
	sp		-0.0821
x=2/6	Cu ₄ Ni ₂ Sn ₂ (a) nm		-0.1195
	sp		-0.1193
	Cu ₄ Ni ₂ Sn ₂ (b) nm		-0.1099
	sp		-0.1100
x=3/6	Cu ₃ Ni ₃ Sn ₂ nm		-0.1515
	sp		-0.1516
x=4/6	Cu ₂ Ni ₄ Sn ₂ (a) nm		-0.1779
	sp		-0.1778
	Cu ₂ Ni ₄ Sn ₂ (b) nm		-0.2221
	sp		-0.2222
x=5/6	CuNi ₅ Sn ₂ nm		-0.2428
	sp		-0.2429
x=1	Ni ₆ Sn ₂ nm		-0.2473
	sp		-0.2472

Tableau.IV.8 : Energie de formation du composé (Cu_xNi_{1-x})₃Sn de structure DO₂₂ en fonction de x

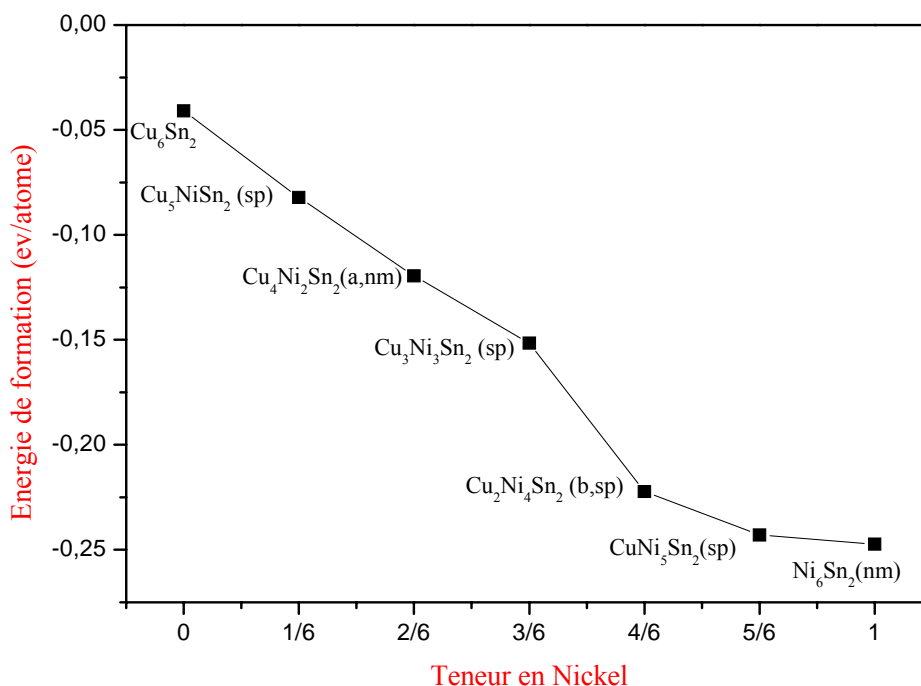


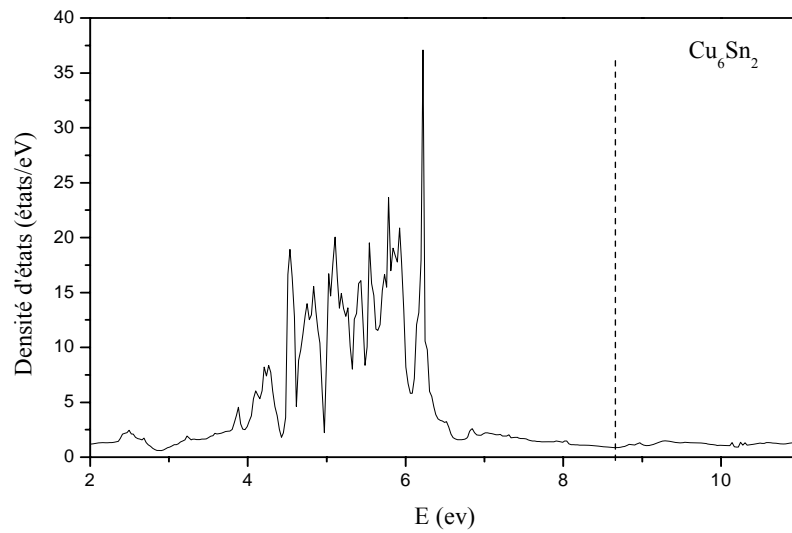
Figure.IV.14 : Variation de l'énergie de formation de la phase $(\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}$ de structure DO_{22} en fonction de sa teneur en nickel

La substitution du nickel au cuivre dans la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ de structure DO_{22} a le même effet sur les propriétés structurales que celui constaté au niveau de la structure L1_2 . Nous remarquons qu'en fonction de l'ajout du nickel, l'énergie de formation du composé diminue. Pour $x > 0.5$ nous remarquons un changement du type d'évolution de l'énergie qui passe d'une évolution linéaire vers une évolution parabolique.

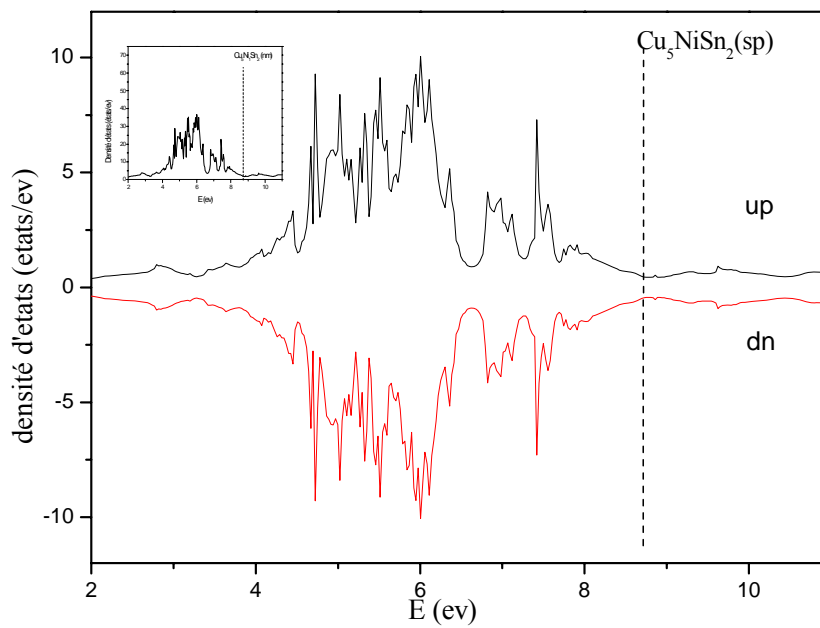
Cette substitution dans la phase de structure DO_{22} a pour effet aussi de diminuer le volume du réseau et d'augmenter le module de rigidité donc, le nickel a un effet cohésif sur la phase DO_{22} . Nous avons constaté aussi que la plupart des structures DO_{22} sont stables dans un état magnétique, sauf pour le cas où le cuivre est entièrement remplacé par le Nickel (Ni_6Sn_2) et le cas où la phase contient deux atomes de nickel avec une structure de plans mixtes. Ceci contrairement à la structure L1_2 qui dans la plupart des cas est stable dans son état non magnétique.

IV.2.2.3 : Les densités d'états (DOS)

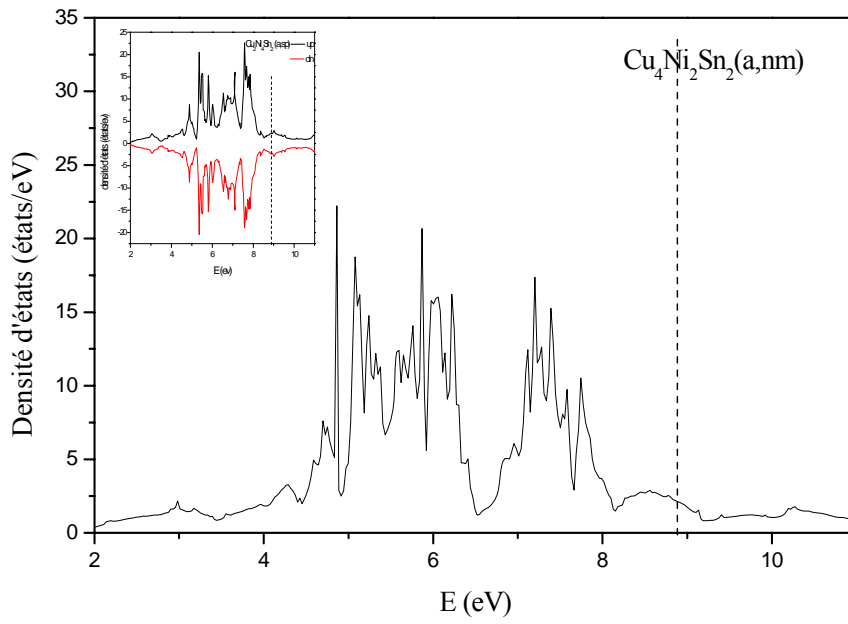
La figure IV.15 présente les densités d'états totales de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ de structure DO_{22} , calculées pour chaque teneur en Ni de la phase, qu'elle soit dans un état magnétique ou non magnétique. Le niveau de Fermi est indiqué par la ligne verticale.



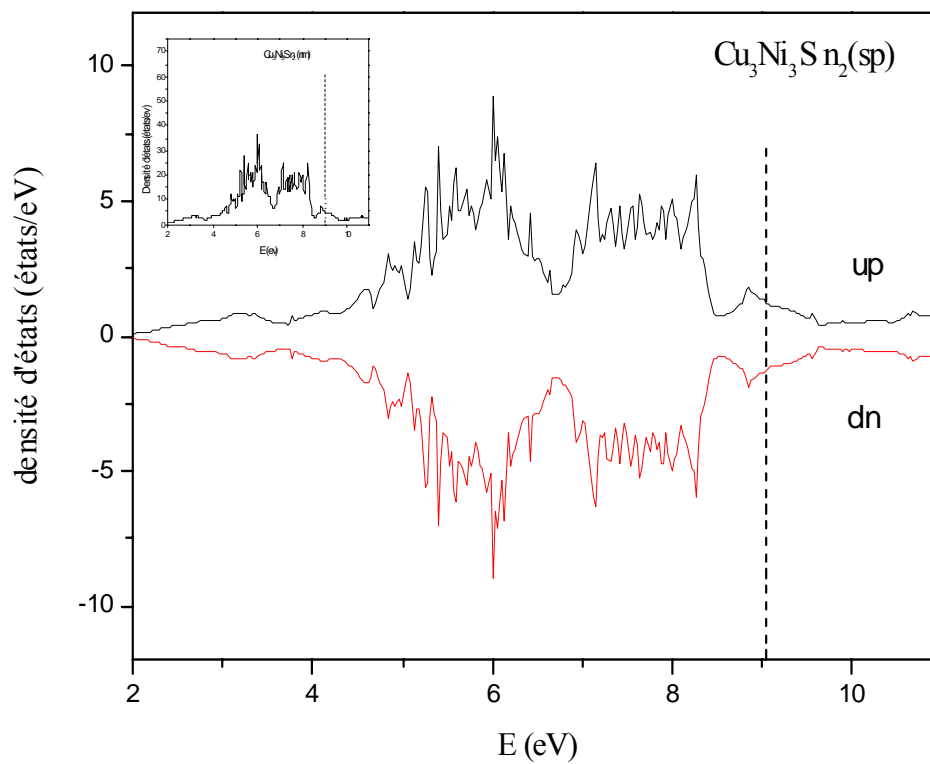
a) $x=0$



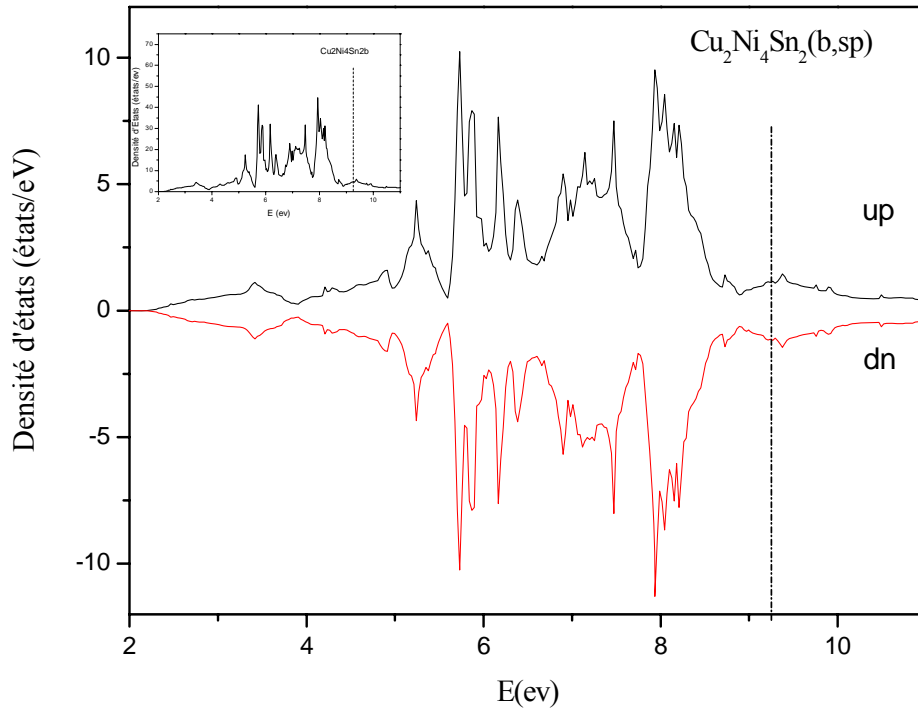
b) $x=1/6$



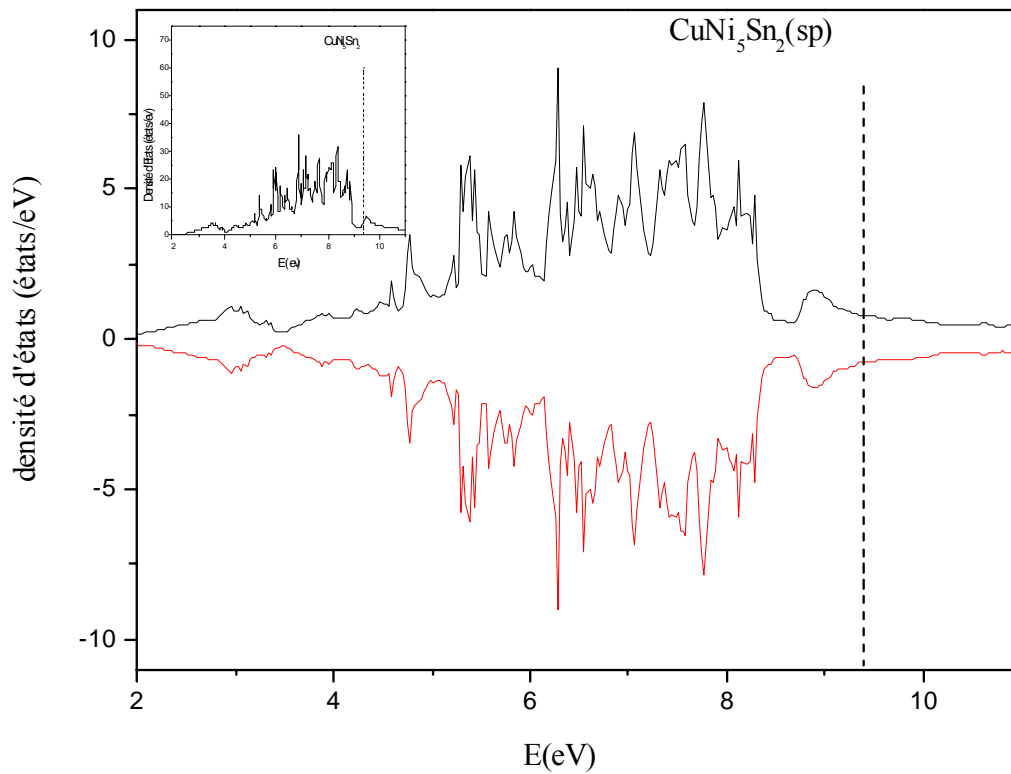
c) $x = 2/6 = 1/3$



d) $x = 3/6 = 1/3$



e) $x = 4/6 = 2/3$



e) $x = 5/6$

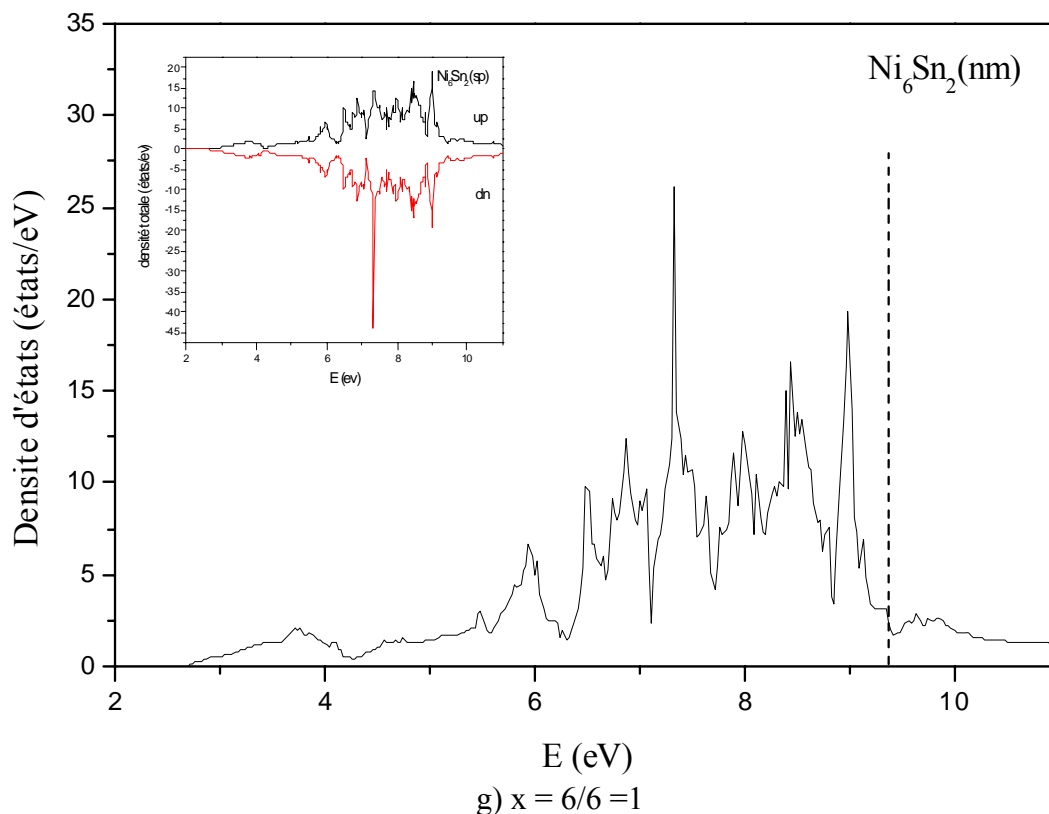


Figure.IV.15 (a,b,c,d,e,f,g) : Densité d'états de la phase $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ de structure DO_{22} pour chaque valeur de x

Les figures IV.15.a-g présentent les configurations de DOS pour toutes les configurations atomiques possibles de la structure DO_{22} en fonction de la substitution du Ni dans $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$.

L'ajout du nickel a pour effet de rapprocher les blocs de la DOS du niveau de Fermi. Comme on remarque aussi l'apparition de DOS (anti-liantes) à droite du niveau de Fermi avec la substitution du nickel au cuivre, chose qui nous indique que le nickel affaiblit légèrement la bonne conductivité électrique de l'alliage pour renforcer les liaisons. Donc le matériau va gagner en matière de propriétés structurales (module de rigidité qui augmente, paramètre de maille diminue, l'énergie de formation qui diminue), les DOS confirment les premiers résultats de ce calcul.

Lorsque le nickel envahit complètement la place du cuivre le niveau de Fermi se situe dans ce pseudo gap. Ce résultat confirme que l'ajout du nickel stabilise la phase DO_{22} .

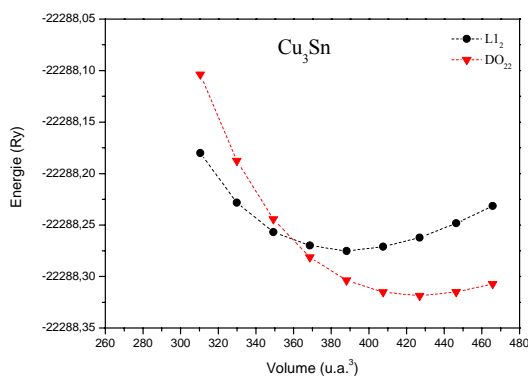
Malgré la légère différence constatée entre la densité de spin up et down au niveau de Fermi pour la phase DO_{22} , les valeurs retrouvées pour les moments magnétiques ne sont pas reportées parce que leurs valeurs sont insignifiantes. Donc malgré que les valeurs des énergies des calculs magnétiques soient plus basses que celles retrouvées pour les calculs non magnétiques, la phase DO_{22} n'est pas magnétique.

On peut conclure que l'ajout du nickel dans le $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$ renforce ses propriétés structurales, cependant il perd légèrement sa bonne conductivité électrique.

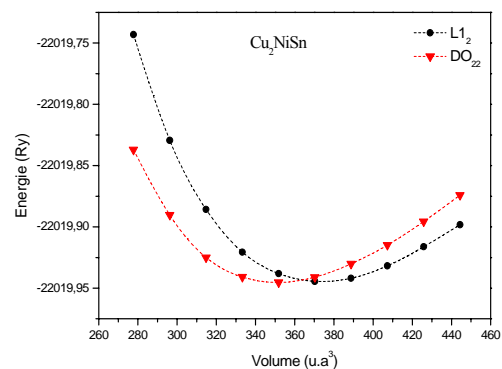
IV.3 : Etude de la stabilité relative des deux structures $L1_2$ et DO_{22} de la phase précipitée $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$

IV.3.1 : Comparaison des résultats des deux phases $L1_2$ et DO_{22}

La comparaison des courbes de l'optimisation entre les deux structures $L1_2$ et DO_{22} a été faite entre les courbes des structures les plus stables et qui possèdent la même teneur en nickel. Les phases $L1_2$ et DO_{22} ont été trouvées plus stables dans des structures en plans mixtes de Ni et Cu.



a) $x = 0$



b) $x = 1/3$

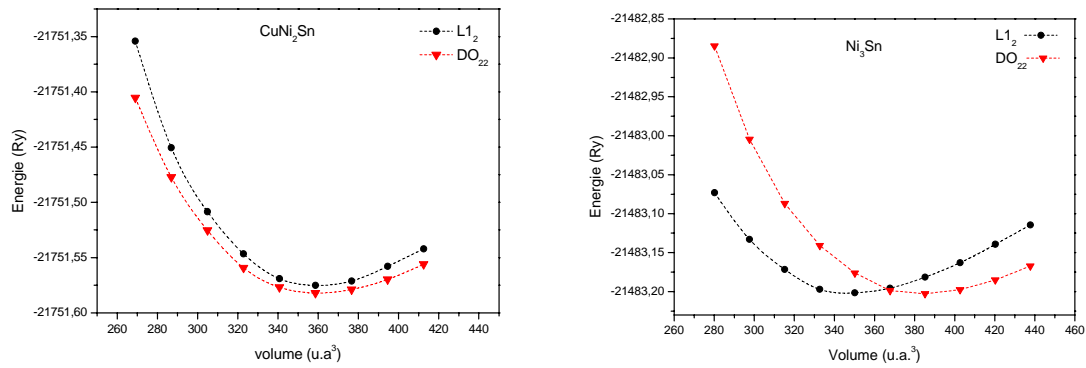
c) $x = 2/3$ d) $x = 1$

Figure.IV.16 (a,b,c,d) : Comparaison des courbes de l'optimisation des structures L₁₂ et DO₂₂ de la phase (Cu_{1-x}Ni_x)₃Sn

On remarque bien que lorsque le composé contient 2 atomes de nickel (figure.c) la structure DO₂₂ est plus stable que la L₁₂. Mais lorsqu'il ne contient pas (a) ou contient un seul atome de nickel ou lorsque le nickel envahit complètement la place du cuivre on ne peut pas trancher sur la stabilité de l'une ou de l'autre des deux structures à cause de la proximité des minima (a, b et d). On peut juste conclure que les calculs prédisent la coexistence des deux structures DO₂₂ et L₁₂ (cette coexistence a été trouvée expérimentalement).

La comparaison des énergies de formation des phases (L₁₂ et DO₂₂) en fonction de la teneur en nickel est représenté sur la figure ci-dessous.

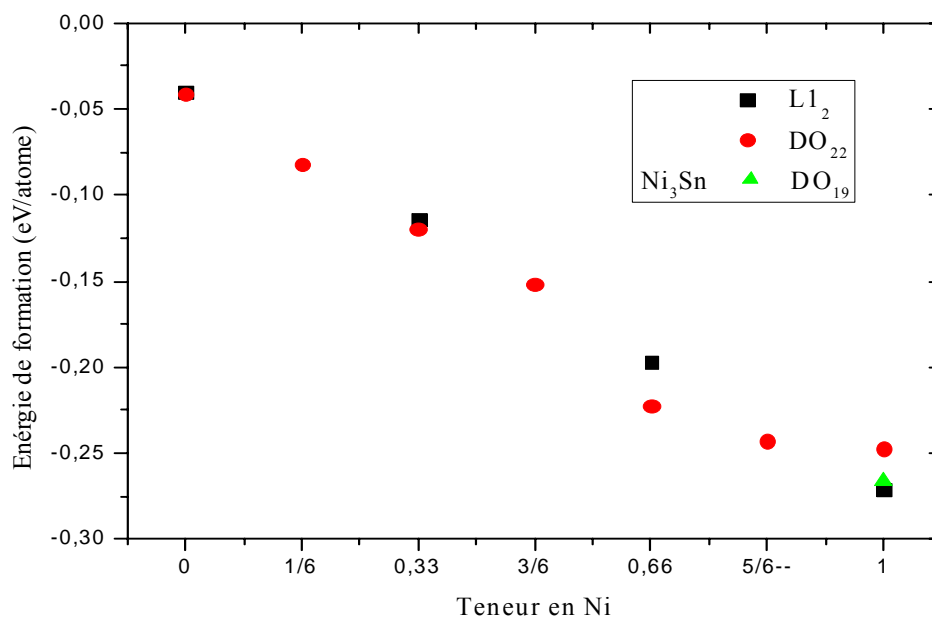


Figure.VI.17 : Comparaison des énergies de formation des différentes structures de la phases $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ en fonction de sa teneur en Ni.

La comparaison entre les valeurs des énergies de formation des différentes structures de la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$, nous permet de déduire que celles de la structure DO_{22} sont inférieures à celles de la structure L1_2 , résultat qui est confirmé par les courbes qui les comparent. Le point-triangle sur la courbe représente l'énergie de formation de la structure DO_{19} du Ni_3Sn (structure réelle connue dans la littérature).

Les deux points au milieu de la courbe en $x=0,33$ et $x=0,66$ représentent les structures réelles (caractérisées expérimentalement [1]), de la L1_2 et DO_{22} . Tandis que les points en $x=0$ et $x=1$ représentent des structures hypothétiques DO_{22} et L1_2 , pour ces valeurs de x ($x=0$ et $x=1$) respectivement les composés définis sont Cu_3Sn de structure orthorhombique ϵ et Ni_3Sn de structure hexagonale DO_{19} . Nous avons pu faire le calcul de l'énergie pour la structure DO_{19} .

On remarque que l'énergie de formation du Cu_3Sn dans les structures (hypothétiques) L1_2 et DO_{22} se superposent, leur écart relatif est très faible (0,00061 eV/atome c-à-d 1.51%). Celle de Ni_3Sn dans la structure L1_2 est proche de l'énergie de formation de la structure réelle DO_{19} avec une différence relative égale à -0,0051 (eV/atome) c-à-d 1.88%, ce qui implique que ces deux structures sont toutes les deux possibles pour ce composé de structure A_3B . Ce résultat confirme le fait -bien connu- de

ressemblance entre les structures CFC et HC dû à leurs configurations atomiques semblables. Il est donc théoriquement raisonnable que les énergies de formation du CFC et de HC soient très proches. Un résultat similaire est donné par J. B. Liu *et al.* [113] dans leur étude des composés Ni_3W et NiW_3 . Pour le Ni_3W ils ont trouvé une différence de 3% entre les énergies cohésives des deux structures, mieux encore pour le NiW_3 , la différence entre les énergies cohésives des deux structures est moins de 1.4%. Dans un autre travail [114] (du même auteur) le calcul des énergies totales des deux structures pour le composé Ag_3Ni a donné une différence entre l'énergie totale de la DO_{19} et de la L_{12} égale presque à 0.005 eV/atome (c-à-d 0.16%). Leurs études ont été réalisées au moyen du code VASP [115-116] qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation du potentiel d'échange corrélation (GGA) de Perdew et Wang [117] utilisant la méthode des ondes planes pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

Nous avons trouvé une énergie de formation de la phase DO_{22} beaucoup plus grande que celle de la phase DO_{19} , ce qui montre que cette structure est très loin de la réelle avec un écart relatif de 0,26573 (eV/atome) c-à-d 7.42% eV/atome.

Le résultat essentiel de ce travail est que pour la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ la structure DO_{22} est plus stable que la L_{12} avec un écart relatif de 0,00573 eV/atome c-à-d 5.03 % pour $x=0.33$ et 0,02529 eV/atome c-à-d 12.83 % pour $x=0.66$. Ce résultat contredit les résultats expérimentaux de Zhao et Notis [1], mais confirme la validité de la suggestion de (L_{12} à DO_{22}) de Ray et Narayanan [68] et Miki et Ogino [69] pour l'alliage Cu-15Ni-8Sn (%pds).

Plusieurs travaux de calcul *ab initio*, dans lesquels plusieurs méthodes de calcul et d'approximation du potentiel V_{xc} sont utilisées, ont été consacrés à l'étude de la stabilité des phases du trialuminure MAI_3 où M les éléments de transition des groupes IIIB, IVB, VB (de la classification périodique des éléments) sont réalisés durant les quinze dernières années et rassemblés par C. Colinet dans [118]. La plupart de ces composés cristallisent dans la structure DO_{22} . Plusieurs études théoriques ont été faites pour tenter de comprendre la stabilité relative des phases L_{12} , DO_{22} et DO_{23} des trialuminures. La principale conclusion qui est tirée des différents travaux est l'importance de la relaxation pour la stabilisation de la structure DO_{22} . Il est constaté que la relaxation stabilise la structure DO_{22} par rapport à la L_{12} , contrairement au cas idéal (le rapport (c/a) est égal à deux), pour lequel c'est la structure L_{12} qui est trouvée plus stable.

Dans notre étude, nous n'avons pas traité le cas idéal ($c/a=2$) pour la structure DO_{22} , nous avons étudié seulement le cas relaxé de la DO_{22} (optimisation des paramètres avec déplacement des atomes) et nous avons trouvé que la DO_{22} est plus stable que la $L1_2$. Nos résultats sont en bon accord avec la conclusion de Colinet [118].

La structure cristalline préférée est celle pour laquelle le niveau de Fermi se situe dans un pseudo gap et pour laquelle la densité d'états au niveau de Fermi est la plus basse. La comparaison des densités d'états entre les deux structure $L1_2$ et DO_{22} au niveau de Fermi est donnée sur le tableau.IV.10:

x	Phase	E_{Fermi} (eV)	Valeur de la DOS_{totale} au niveau de Fermi (états/eV)	ΔH_f (eV/atome)
0	Cu_3Sn			
	$L1_2$	8.527	1.425	-0.040
	DO_{22}	8.654	0.475	-0.041
1/3	Cu_2NiSn			
	$L1_2$	8.902	1,68	-0.1138
	DO_{22}	8.879	1.045	-0.1195
2/3	$CuNi_2Sn$			
	$L1_2$	9.237	2.31	-0.1970
	DO_{22}	9.244	1.14	-0.2222
1	Ni_3Sn			
	$L1_2$	9.235	2.26	-0.2708
	DO_{22}	9.388	1.175	-0.2473

Tableau .IV.10 : Comparaison des densités d'états au niveau de Fermi et des énergies de formations des deux structures $L1_2$ et DO_{22}

IV.3.2 Conclusion

La comparaison des densités d'états des deux structures $L1_2$ et DO_{22} confirme les résultats structuraux, car nous constatons que les DOS au niveau de Fermi de la structure DO_{22} sont moins importantes que celles de la structure $L1_2$, pour des compositions similaires en Ni. Sauf pour le cas où $x=1$ (Ni_3Sn) pour lequel la DOS au niveau de Fermi est plus importante pour la structure DO_{22} , résultat qui confirme que la $L1_2$ est plus stable pour ce composé (Ni_3Sn).

IV.4 : Etude des propriétés de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ qui précipite dans l'alliage Pb-0.08Ca-2Sn (% en poids) sans la structure $L1_2$

IV.4.1 : Détail de calculs

Les paramètres importants utilisés pour le calcul sont le nombre de points dans la première zone de Brillouin qui est pris égal à 800 points K qui génèrent 125 points dans la zone irréductible de Brillouin, le nombre d'itérations est pris égal à 50 et enfin le produit RG_{max} est égal à 7.

Les données physiques et chimiques des matériaux Pb et Ca sont reportées dans le tableau.IV.12

Elément	Eléments de symétrie	Nombre atomique Z	Configuration électronique	Affinité électronique (KJ/mole)	L'énergie totale (Ry)
Pb CFC	Fm3m	50	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2p^2$	35.1	-41857.247
Ca CFC	Fm3m	20	$[\text{Ar}] 4s^2$	-186	-1360.794

Tableau IV.12 : Données physiques et chimiques des matériaux Pb et Ca [87]

VI.4.2 Propriétés structurales

La structure $L1_2$ étudiée pour l'alliage ternaire du plomb $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ a la même configuration atomique que la structure $L1_2$ du composé $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$; selon que :

- les atomes de plomb (ou de l'étain) se situent dans des plans simples alternés avec les plans mixtes contenant du calcium et de l'étain (ou du calcium et du plomb).

Les courbes de l'optimisation de l'équilibre de la structure sont reportées sur le figureIV.18

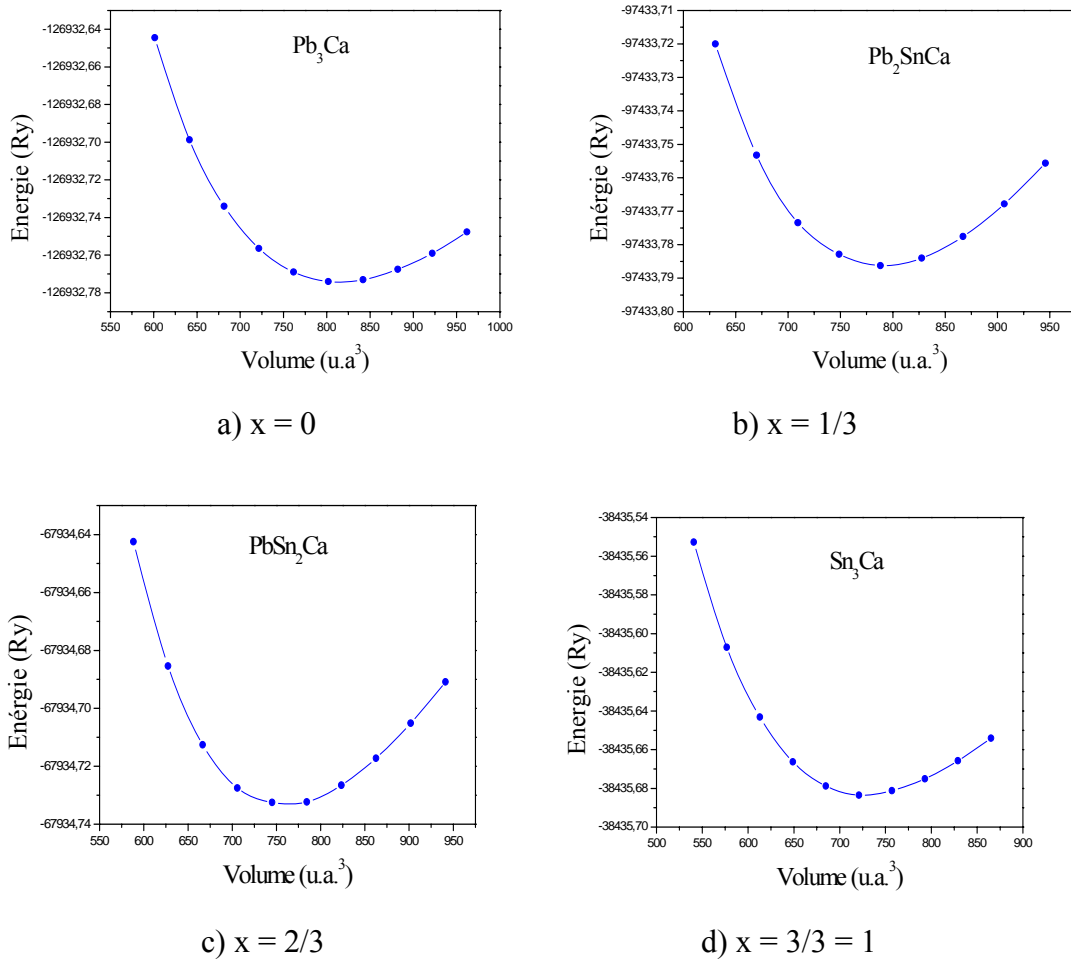


Figure IV.18 (a,b,c,d) : Courbes de l'optimisation du volume d'équilibre de la phase $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_3\text{Ca}$ dans la structure $L1_2$ pour les différentes valeurs de x et configurations atomiques.

La figure IV.18. présente l'évolution de l'énergie électronique totale (en Rydberg) en fonction du volume de la cellule unitaire en unité rayon de Bohr. Les résultats du calcul des propriétés structurales à l'équilibre des éléments simples (Pb, Ca) et de a structure $L1_2$ de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ (x variant entre 0 et 1 avec un pas de $1/3$) sont consignés sur le tableau.IV.11.

Composé		a ₀ (Å)		B (GPa)		B'
		Nos calculs	littérature	Nos calculs	littérature	
Pb	CFC	4.978	4.95 ^[88]	40.620	43.0 ^[88]	5.126
Ca	CFC	5.543	4.9502 ^[56] 5.58 ^[88]	16.693	45.8 ^[56] 15.2 ^[88]	2.511
x=0	Pb ₃ Ca	4.941	5.5884 ^[56] 4.89 ^[56] 4.916 ^[87] 4.9009 ^[88]	38.095		4.347
x=0.33	Pb ₂ SnCa	4.885		40.374		4.277
x=0.66	PbSn ₂ Ca	4.826		42.022		4.544
x=1	Sn ₃ Ca	4.762	4.73 ^[56] 4.745 ^[87] 4.7421 ^[88]	45.734		4.142

Tableau IV.11 : Propriétés structurales à l'équilibre des éléments simples (Pb, Ca) et de la phase (Pb_{1-x}Sn_x)₃Ca dans la structure L1₂ en fonction de x.

Le tableau IV.11 montre clairement que nos résultats de l'optimisation des paramètres de l'équilibre sont en bon accord avec les résultats de la littérature disponibles. La variation des paramètres structuraux est reportée sur les courbes suivantes.

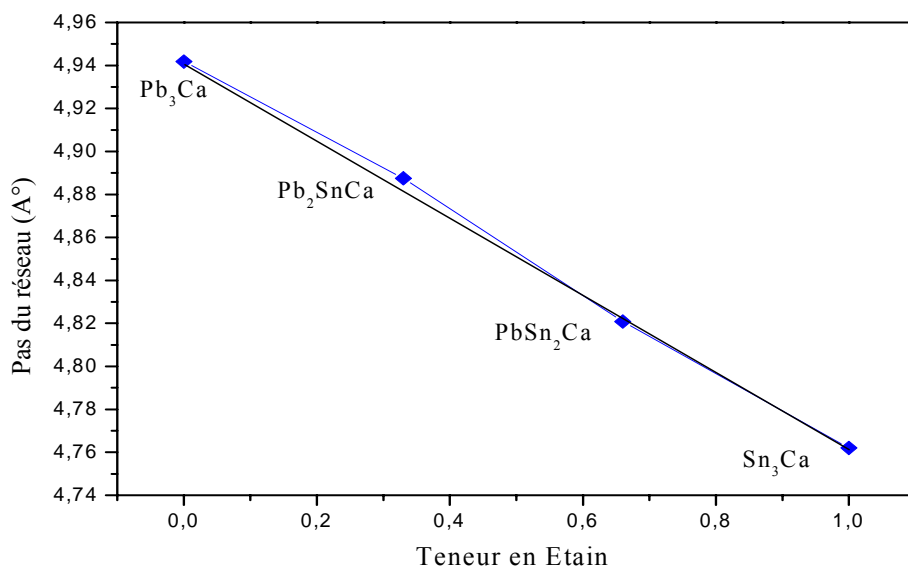


Figure.IV.19. Variation du paramètre de maille de la phase $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ dans la structure $L1_2$ en fonction de la teneur en Sn

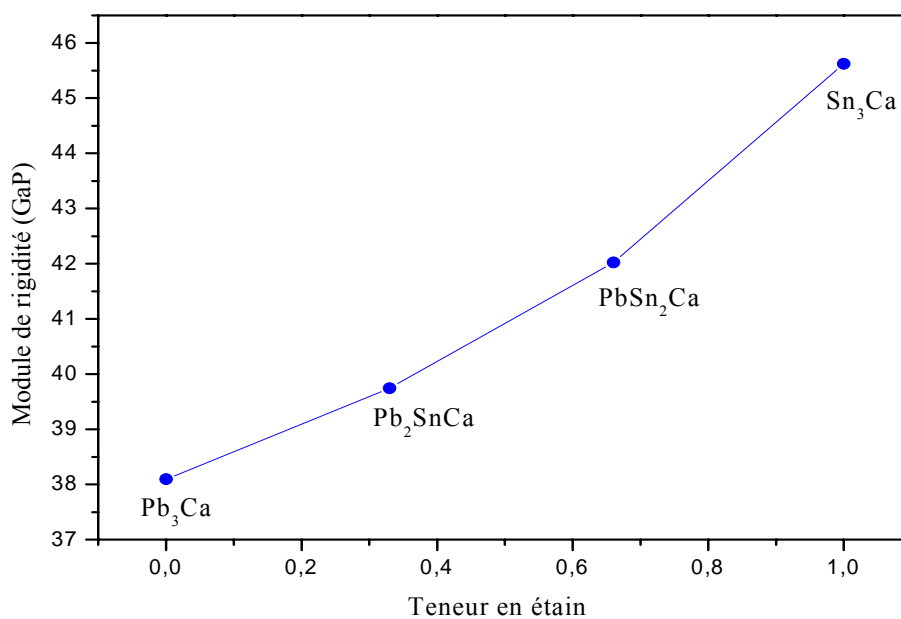


Figure.IV.20 : Variation du module de rigidité de la phase $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ dans la structure $L1_2$ en fonction de la teneur en Sn

La figure IV.19 présente la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration de l'étain dans la phase $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ de structure $L1_2$. Le paramètre de

maille diminue avec l'augmentation de la substitution de l'étain au plomb conformément à la loi de Vegard [109] avec un très léger écart positif. Ce résultat est en bon accord avec celui de Hertz *et al.* [79] qui ont montré l'existence d'une solution solide de formule $(\text{Pb,Ca})_3\text{Sn}$ de structure $L1_2$, dont le paramètre varie linéairement entre ceux de Pb_3Ca (4.916 \AA) et Sn_3Ca (4.745 \AA) pour les alliages de $x(\text{Ca}) < 0.25$. Le module de rigidité B_0 augmente quand la concentration de l'étain augmente dans la phase comme le montre la figure IV.20, donc B_0 dépend linéairement de la concentration de Sn qui rentre en substitution dans l'alliage ordonné. Ce résultat est en bon accord avec les études faites sur les alliages basés sur les matériaux de structure CFC [110]. L'étain améliore la dureté de la phase précipitée $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ de structure $L1_2$.

Energie de formation

L'énergie de formation de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ dans la structure $L1_2$ est donnée sur le tableau IV.12 :

Composé		Energie de formation ΔH_f (eV/atome)
x=0	Pb_3Ca	-1.040 -0.40 ^[40]
x=1/3	Pb_2SnCa	-1.0016
x=2/3	PbSn_2Ca	-0.9695
x=1	Sn_3Ca	-0.9453 -0.9327 ^[47]

Tableau.IV.12 : Energie de formation de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ dans la structure $L1_2$ en fonction de x

Nous constatons d'après les valeurs des énergies de formation données sur le tableau IV.12 que le composé $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ est plus stable dans la configuration de plans mixtes (Pb, Sn) et (Pb, Ca) alternés dans le cas où le composé contient deux atomes de plomb. Mais lorsque le composé contient deux atomes de Sn, la structure de plans simples d'étain alternés avec les plans mixtes de (Pb, Ca) est plus stable. Comme le composé qui

contient deux atomes de Sn possède une énergie plus basse, on peut conclure que les atomes d'étain forment de plus fortes liaisons entre eux qu'avec le plomb ou le calcium. Nous notons un bon accord de notre résultat pour le composé Sn_3Ca (écart relatif $<2\%$) alors que pour le composé Pb_3Ca notre résultat s'écarte des valeurs expérimentales (écart relatif $>50\%$).

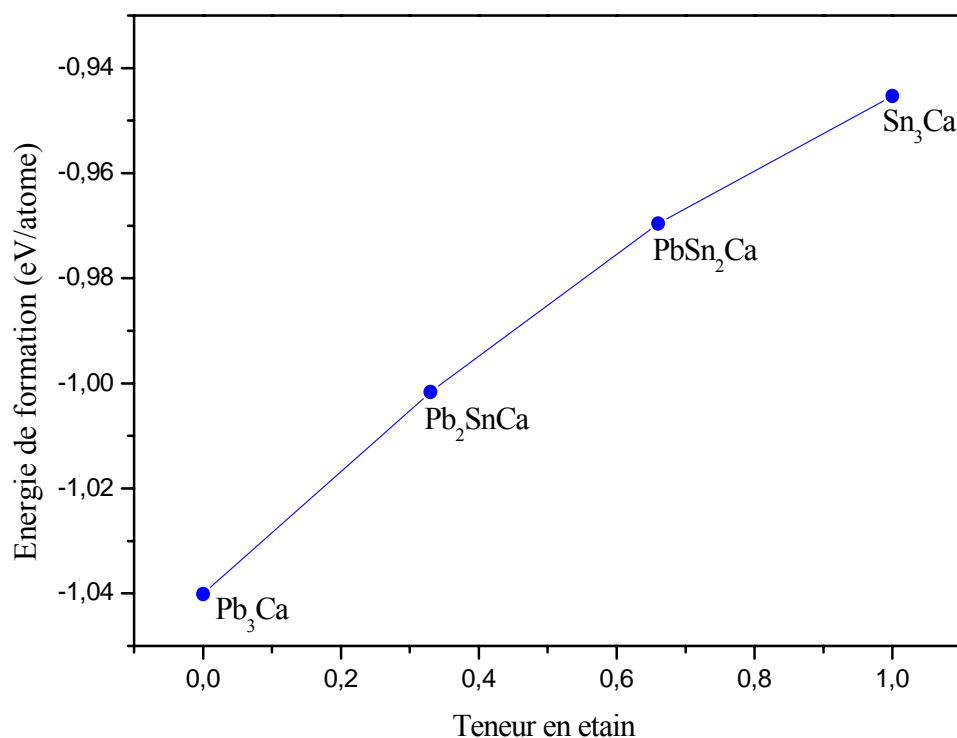


Figure.IV.21 : Variation de l'énergie de formation de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ dans la structure $L1_2$ en fonction de la teneur en Etain

En fonction de l'augmentation de la teneur en étain l'énergie de formation de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ augmente (diminue en valeur absolue), malgré que l'étain diminue le paramètre de maille et augmente le module de rigidité. Ce qui nous mène à penser que l'étain ne renforce pas les liaisons qui sont à la base de la formation de cette phase. L'étude des densités d'états va nous montrer d'une façon plus claire l'effet de l'étain sur les propriétés de l'alliage.

IV.4.3 : Les densités d'états (DOS)

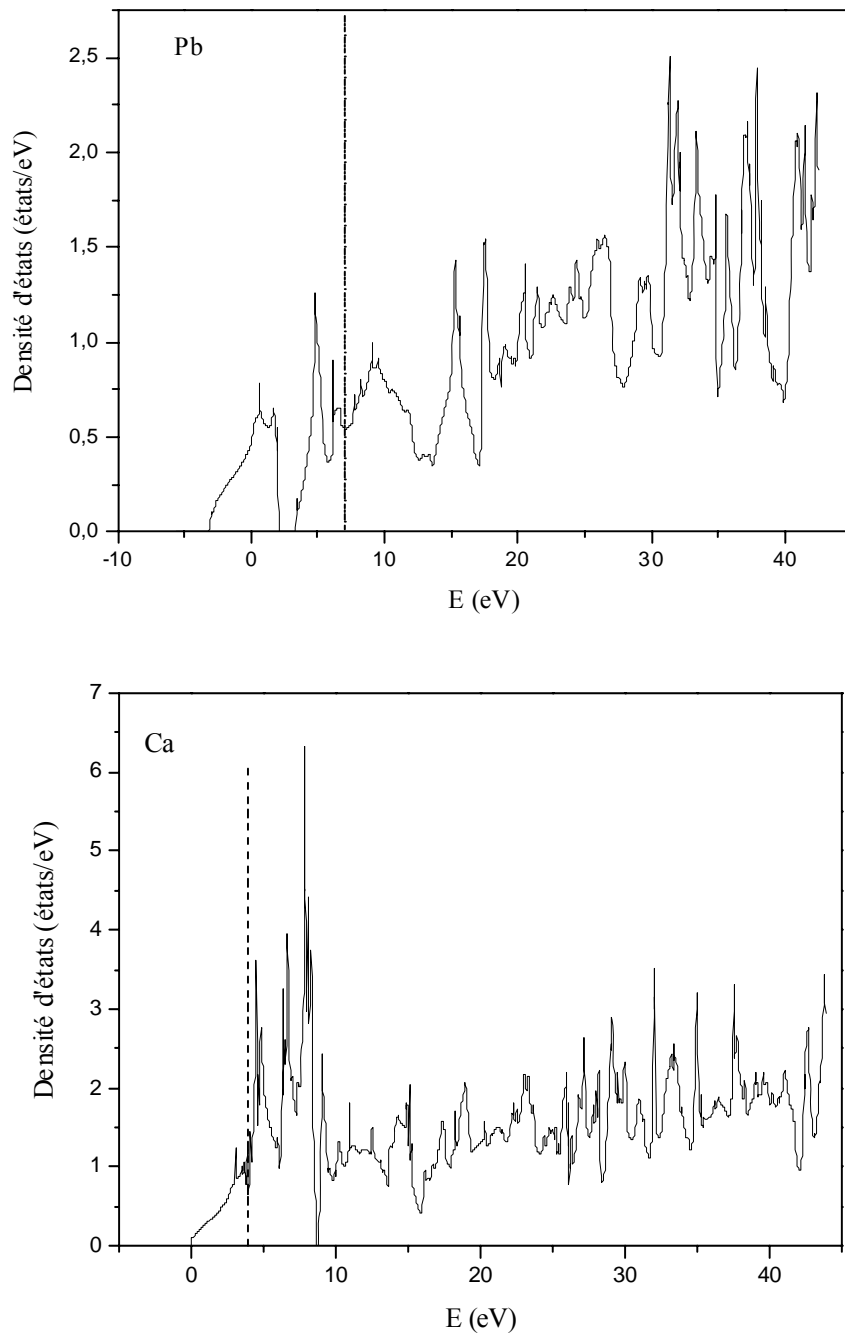
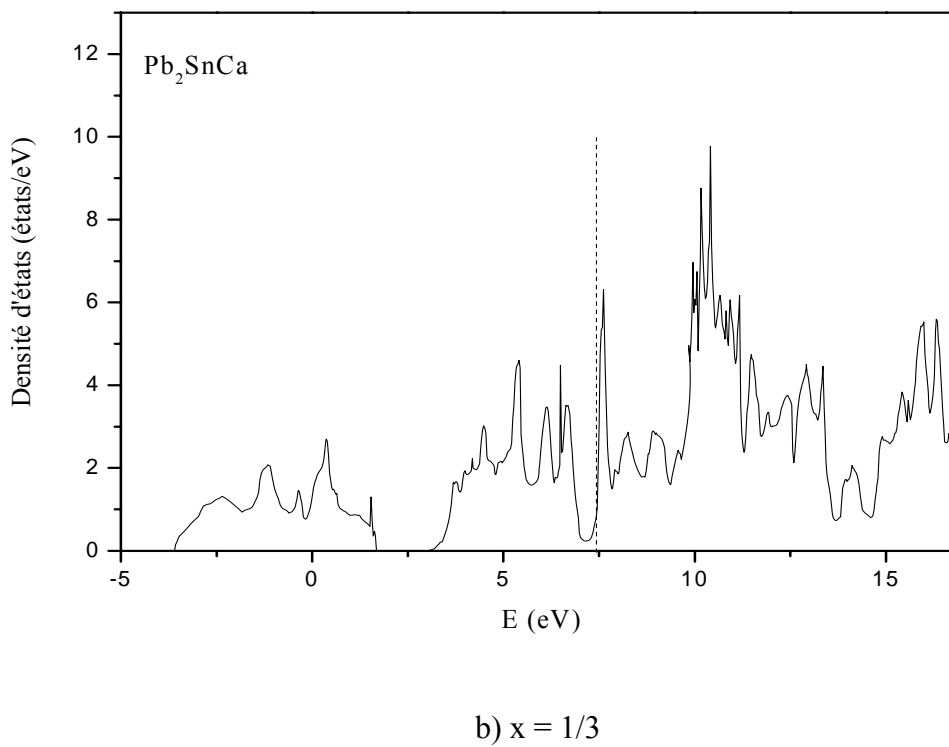
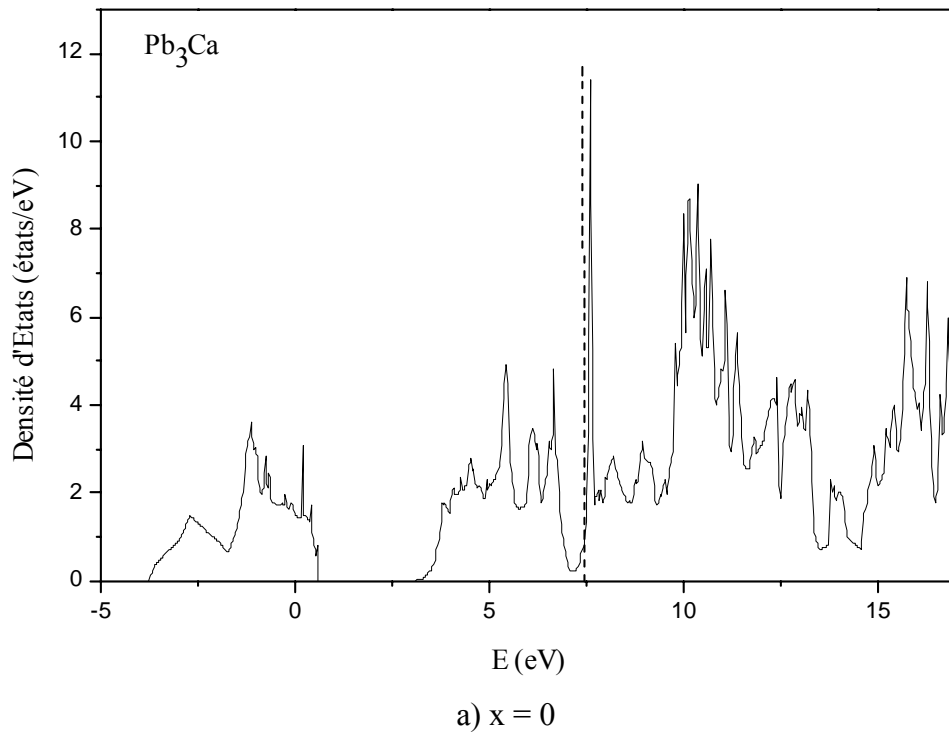


Figure IV.22 : Densités d'états électroniques (DOS) des éléments simples : (a) Pb, (b) Ca.



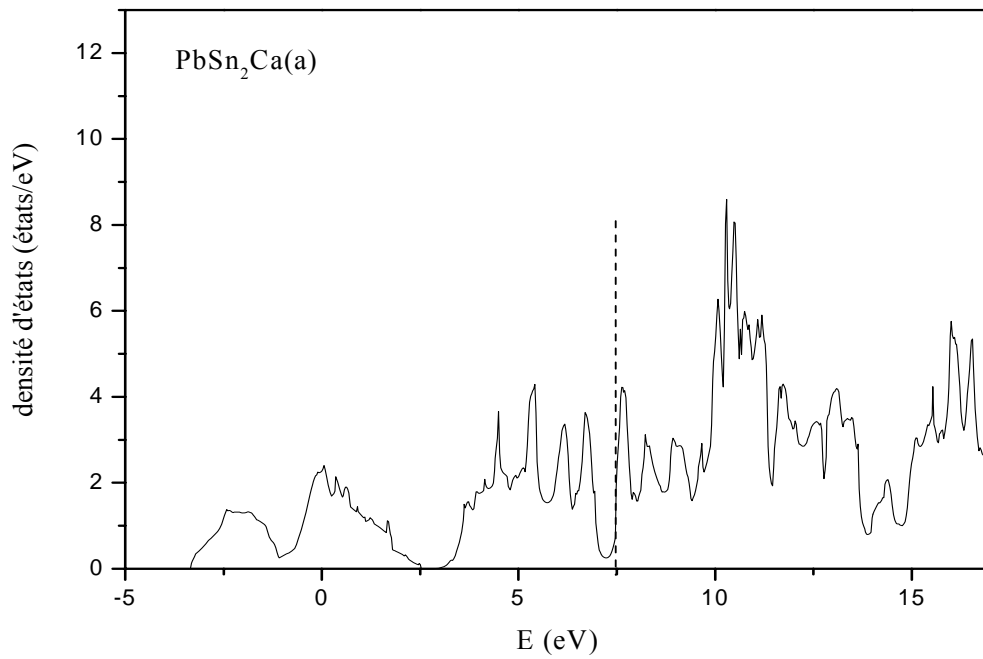
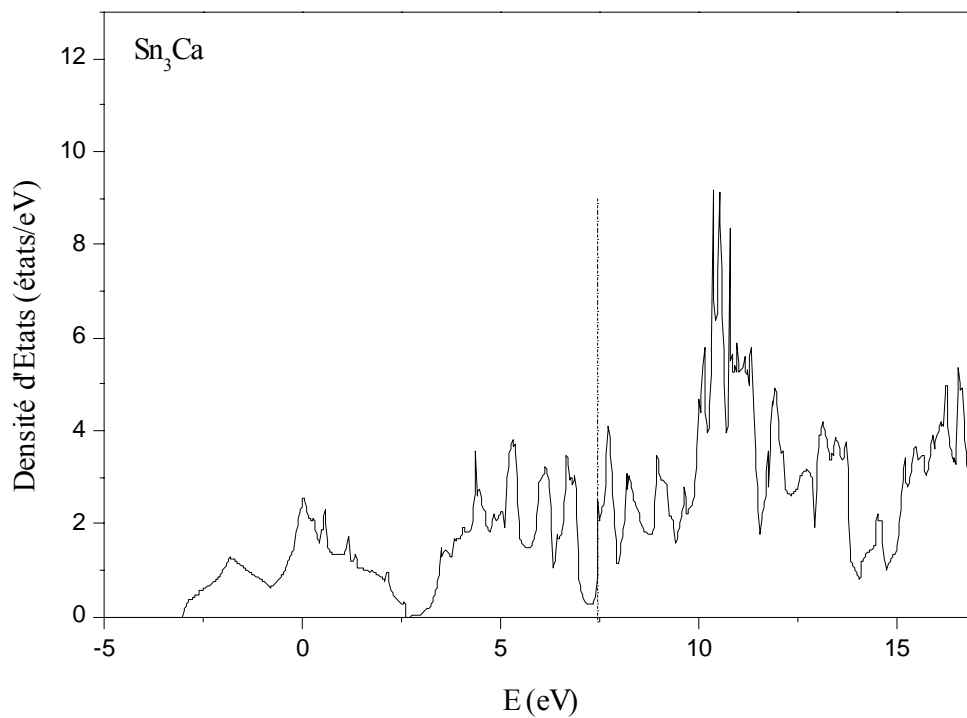
c) $x = 2/3$ d) $x = 1$

Figure 4.23 (a, b, c, d) : Densités d'états de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ de la structure $L1_2$ pour les différentes valeurs de x (teneur en étain).

Les courbes des DOS de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ ($L1_2$) présentent quatre pics distincts. Le premier pic est séparé du deuxième par un gap. Après le premier minimum, on retrouve un deuxième minimum moins prononcé juste au dessous du niveau de Fermi. Le niveau de Fermi est faiblement occupé et se situe dans un pseudo gap; ce qui indique que cette phase possède un caractère semi-métallique. La densité d'état de la phase $L1_2$ présente deux autres blocs au dessous du niveau de Fermi.

Après le niveau de Fermi on trouve un pic de bandes anti-liantes très important au niveau du composé Pb_3Ca (la phase contient 0% d'étain) mais ce pic devient de plus en plus faible avec la substitution de Sn au Pb et atteint sa valeur minimale lorsque l'étain envahit complètement la place du Plomb (le composé Sn_3Ca). Tous les pics subissent la même modification, ceux avant et après E_f .

Les blocs de la densité d'états des bandes liantes du composé se rapprochent de plus en plus avec la substitution de Sn au Pb jusqu'à ce que le premier gap devienne presque nul. Ce qui nous permet de dire que :

- i) Ce résultat confirme le résultat structural (l'énergie de formation qui augmente avec la substitution de l'étain) parce que cette substitution fait apparaître sur la courbe des DOS de nouvelles bandes liantes responsables de la conductivité électrique et fait diminuer les pics de DOS de bandes anti-liantes qui se situent juste après le niveau de Fermi (responsable des liaisons). L'étain améliore les propriétés électriques de l'alliage puisqu'il tend à éliminer le premier gap et à peupler de plus en plus de niveaux dans la bande liante responsable de la conductivité électrique.
- ii) L'étain ne déstabilise pas la phase $L1_2$, le niveau de Fermi se situe partout dans un pseudo gap.

Le tableau IV.13 montre les valeurs des DOS au niveau de Fermi pour de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ de la structure $L1_2$ en fonction de x (en fonction de la substitution de Sn au Pb).

Composé		E_{Fermi} (eV)	DOS à E_{Fermi}
Pb		7.132	0.54
Ca		3.833	0.93
Sn tetra		6.803	13.27
x =0	Pb ₃ Ca	7.428	0.95
x=1/3	Pb ₂ SnCa	7.422	0.84
x=2/3	PbSn ₂ Ca	7.456	0.77
x=1	Sn ₃ Ca	7.436	0.69

Tableau IV.13 : Valeurs de la DOS au niveau de Fermi des éléments Pb, Ca, Sn de la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ de structure $L1_2$ en fonction de x

Nous constatons d'après le tableau ci-dessus que les valeurs des DOS au niveau de Fermi diminuent en fonction de l'augmentation de la teneur en Sn dans la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$. En plus, le niveau de Fermi sur toutes les courbes des DOS se situe dans un pseudo gap. Donc on peut conclure que l'étain stabilise la phase dans la structure $L1_2$.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait comme objectif l'étude des propriétés structurales et énergétiques des composés intermétalliques qui se forment après des traitements thermiques dans les alliages CuNiSn et PbCaSn à basse température par un calcul *ab initio*.

Les résultats de nos calculs présentés dans ce manuscrit ont été effectués en utilisant le code WIEN2k, dont les fondements sont donnés par Peter Blaha *et al.* [3].

Notre objectif principal dans ce travail était la détermination de la stabilité relative des phases ordonnées de structures $L1_2$, DO_{22} de composition stoechiométrique $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$ qui précipitent dans l'alliage CuNi15Sn8 (% pds.) après des traitements thermiques. Vu le nombre d'études expérimentales faites sur ces phases et qui donnent souvent des résultats controversés [1] et [68-69]. Dans cette étude nous avons fait varier x , de 0 à 1 par un pas $1/3$ pour la structure $L1_2$ et $1/6$ pour la structure DO_{22} , afin de voir l'effet de la substitution du nickel au cuivre sur les propriétés structurales, électroniques et la stabilité des deux structures.

Nous avons effectué aussi l'étude de la stabilité des propriétés structurales et électroniques de la phase $L1_2$ $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ qui forme une solution solide dans le système PbCaSn. L'étude a été faite en fonction de la substitution de l'étain au plomb. Nous avons choisi les mêmes valeurs de x que précédemment pour la $L1_2$, entre 0 et 1 par un pas de $1/3$.

Nous avons effectué, avant d'entreprendre l'étude des phases ordonnées $(Cu_{1-x}Ni_x)_3Sn$ et $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$, l'étude des propriétés et de la stabilité des différentes structures et différents états de l'existence des métaux simples qui les constituent. Pour chaque métal pur Cu, Ni, Sn, Pb et Ca, nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre. Nous avons trouvé une énergie totale pour le nickel magnétique plus basse que celle calculée pour son état non magnétique. L'étain dans sa structure tétragonale β ($Sn\beta$) possède une énergie totale plus basse que celle calculée pour sa structure diamant α . Pour cela, dans tous nos calculs, nous avons considéré le nickel (CFC) magnétique, l'étain de structure tétragonale, les atomes Cu, Pb et Ca de structure CFC.

Nos résultats de l'optimisation des paramètres de maille pour Cu, Ni, Sn, Pb et Ca sont en bon accord avec ceux tabulés dans la littérature.

Pour l'optimisation du module de rigidité B , nous avons trouvé des valeurs acceptables pour le cuivre, le plomb et le calcium mais, pas pour le nickel et l'étain. La valeur de B trouvée pour Ni est sur-estimée par rapport à celle de la littérature contrairement à l'étain, pour lequel notre résultat sous-estime la valeur donnée expérimentalement.

Nos résultats de l'étude des propriétés structurales, ont montré que les paramètres de mailles et les modules de rigidité des deux phases $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$ et $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ sont modifiés avec la substitution de l'élément du soluté, respectivement substitution de Ni pour la première phase et Sn pour la seconde. Le paramètre de maille pour les deux phases diminue avec cette substitution, tandis que le module de rigidité augmente. Ce qui veut dire que l'élément soluté améliore les propriétés structurales.

Nous avons trouvé que les énergies de formation des deux phases varient différemment avec cette substitution. Pour la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$, cette énergie diminue avec l'augmentation de sa teneur en Ni, qu'elle soit dans la structure $L1_2$ ou DO_{22} . Et ceci contrairement à la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ pour laquelle l'énergie de formation augmente avec la substitution de Sn.

Nous avons conclu que le nickel possède un effet cohésif sur la phase $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{Sn}$, puisque il améliore ces propriétés structurales tout en diminuant son énergie de formation et de cohésion. Mais l'étain n'a pas cet effet sur la phase $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$ puisqu'il améliore ces paramètres structuraux sans faire augmenter son énergie de formation.

Les résultats du calcul des énergies de formation montrent que la phase DO_{22} est plus stable que la phase $L1_2$. Nos résultats ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux de Zhao *et al.* [1] mais confirment la validité de la suggestion de la transformation $L1_2 \rightarrow \text{DO}_{22}$ suggérée par Ray et Narayanan [68] et Miki et Ogino [69] pour le système Cu-15Ni-8Sn (wt%). Il est à noter que les calculs ont été réalisés pour les composés Cu_3Sn et Ni_3Sn dans les structures hypothétiques $L1_2$ et DO_{22} , leurs structures réelles sont respectivement orthorhombique et hexagonale DO_{19} . Les énergies de formation des deux phases sont presque égales pour le composé Cu_3Sn , alors que pour le Ni_3Sn , la

structure $L1_2$ possède une énergie manifestement inférieure à celle de la DO_{22} . Nous avons pu faire le calcul de l'énergie de formation du composé Ni_3Sn dans la structure DO_{19} , le résultat trouvé est très proche que celui de la structure $L1_2$, ce qui nous mène à conclure que la structure hypothétique $L1_2$ n'est pas loin de la structure réelle DO_{19} .

Nous avons aussi trouvé que pour la phase $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$, l'énergie de formation augmente avec l'ajout de l'étain au composé, ce qui veut dire que la formation de cette phase de structure $L1_2$ est favorisée avec l'ajout de l'étain dans la matrice. La variation des propriétés structurales de $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ dans la structure $L1_2$ sont en bon accord avec les résultats déjà tabulés [73,74,81].

En perspectives, nous souhaitons corroborer cette étude avec une autre approche dite Modèle Macroscopique, qui est une méthode thermodynamique *semi-empirique* de Miedema établie pour le calcul des énergies de formation des composés intermétalliques et d'étudier d'autres phases pour les mêmes systèmes et d'autres systèmes avec les deux méthodes.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] J.C. Zhao, M.R. Notis; *Acta Mater*, **46**, p.4203-4218 (1998).
- [2] P. Sahu, S.K. Pradhan, M. De; *Journal of Alloys and compounds*, **377**, p.103-116 (2004).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Tech. University at Wien, Austria), ISBN. 3-9501031-1-2, 2001.
- [4] P. Kiréev, *La Physique des Semi-conducteurs*, Editions Mir, Moscou, 1975.
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [6] V. Fock, *Z. Phys.* **62**, 795 (1930).
- [7] Eugene S.Kryachko and Eduardo V.Ludeña, *Energy Density Functional Theory of Many-electron Systems*, Editions Kluwer Academic Publishers. 1990.
- [8] L. H. Thomas, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Mathematical and Physical Sciences* **23**, 542 (1926).
- [9] E. Fermi, *Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei* **6**, 602 (1927).
- [10] PAM Dirac, *Les principes de la mécanique quantique*, Gauthier-Villars, 1931. Réédité par Jacques Gabay (1990) (ISBN 2-87647-071-3). Version française de : (en) The principles of quantum mechanics, Oxford university press (4e édition, 1958).
- [11] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **162**, 165 (1967).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B136**, 864 (1964).
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **B140**, 1133 (1965).
- [14] P. Ziesche, *Int. J. Quantum Chem.* **30**,1361 (1996).
- [15] P. Ziesche et al. *Comput Mat. Sci.* **11**,122–127 (1998).
- [16] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys.* **4**, 2064 (1971).
- [17] U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys.* **C 5**, 1629 (1972).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] G.L. Oliver, J.P. Perdew, *Phys. Rev. A* **20**, 397(1979).
- [20] Xavier ROCQUEFELTE, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2001.
- [21] http://www-drecam.cea.fr/spcsi/cbarreteau/physique_du_solide/physol.htm
- [22] O.K. Andersen, *Phys. Rev.* **B 12**, 3060 (1975).
- [23] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [24] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Franck Laloe, *Mécanique quantique. TOME II*, Editions Hermann 1973.
- [25] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction* (Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U.Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).

- [26] Fouad El Hajhassan, Thèse de doctorat, Université de METZ (2000).
- [27] Pierre-Matthieu Anglade, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée (2005).
- [28] Abdelhafid Kellou, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Djilalli Liabès (Sidi-Bel-Abbes) (2004).
- [29] L. Smrcka, Czech. J. Phys. **B 34**, 694 (1984).
- [30] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. **B 35**, 62 (1985).
- [31] D.J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby. J. Phys. **F 14**, 1671 (1987).
- [32] D.J. Singh, Phys. Rev. **B 43**, 6388 (1991).
- [33] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, Solid State Comm. **114** 15–20 (2000).
- [34] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1994.
- [35] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662 (1979).
- [36] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [37] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B **33**, 823 (1986).
- [38] E. Wigner, Phys. Rev. **46**, 1002 (1934).
- [39] Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, Y. Quéré, *Eléments de métallurgie physique*, Tome VI, CEN Saclay, Grenoble, 1978, p. 1058.
- [40] L. Bouriden ; Thèse Doctorat ès Sciences Physiques, Université de Nancy I, 1990.
- [41] J. Philibert, A. Vignes, Y. Brechet et P. Combrade ; *métallurgie du minerai au matériau*, 2^{ème} édition, Dunod, Paris, 2002.
- [42] C. Colinet, A Pasturel, Intermetallics **10**. 751-764 (2002).
- [43] http://fr.wikipedia.org/wiki/Notation_Structurbericht
- [44] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/index.html>.
- [45] Tanner, L. E., Acta Metall. **20**, 1197 (1972)
- [46] Irani. R. S. and Chan, R. W., J. Mater. Sci., **8**, 1453 (1973)
- [47] Rajkovic. M. and Buckely. R. A., Metal Sci., **15**. 21 (1981)
- [48] V. Smenov, E. Rabkin, E. Bischoff and W. Gust., Acta Mater **00**, 1-10 (1998).
- [49] Yoon, D. Y., Int. Mater, Rev., **40**, 149 (1995).
- [50] J. W. Martin and R. D. Doherty, *Stability of microstructure in metallic systems*, © Cambridge University Press 1976, Page 36.
- [51] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot ; *Métallurgie Générale*, édition Masson, Paris, 1969.
- [52] Lamineries MATTHEY SA, Alliage BRUSH190. Edition N°. **2.04** Fr, 2004-09 – Page 1/3.
- [53] Valérie LEBRETON. Thèse de doctorat (Alliages à base de cuivre à hautes propriétés physiques et Mécaniques). Laboratoire : Centre des Matériaux. Etablissement : Ecole des Mines de Paris 2006.
- [54] L.H. Schwartz, S. Mahajan, J.T. Plewes, Acta Metall. **22**, 601–609 (1974).

- [55] <http://brushwellman.com/alloy/products/copper-nickel-tin/copper-nickel-tin.asp>.
- [56] Smithells Light Metals Handbook, Edited by E. A. Brandes *CEng, BSc(Lond), ARCS, FIM* and G. B. Brook *DMet(Sheff), FEng, FIM*, Reed Educational and Professional Publishing Ltd 1998.
- [57] He, Z. and Chaturvedi, M. C., in Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations, ed. W. C. Johnson, J. M. Howe, D. E. Laughlin and W. A. Sofka. TMS, Warrendale, Pennsylvania, 1994, p. 297.
- [58] Richards, M. J. and Cahn, J. W., *Acta metal*, **19**, 1263 (1971).
- [59] Solal, F., Caudron, R., Ducastelle, F., Finel, A. and Loiseau, A. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2245 (1987).
- [60] Bendersky, L. A., Biancaniello, F. S. and Williams, M. E., *J. Mater. Rev.*, **9**, 3068 (1994).
- [61] Morris, D. G., Lerf, R. and Leboeuf, M., *Acta metall.*, **43**, 2825 (1995).
- [62] Hori, S., Furushiro, N. and Fujitani, W., *Keikinzoku. L. Metals.*, **30**, 617 (1980).
- [63] Nes. E., *Acta metall.*, **20**, 499 (1972).
- [64] Ohashi, T. and Ichikawa, R., *Z. Metallk.*, **64**, 517 (1973).
- [65] Ryum, N., *J. Mat. Sci.*, **10**, 2075 (1975).
- [66] Sagane, H., Kuwano, N. and Oki, K., *J. Japan Inst Met.*, **56**, 998 (1992).
- [67] Ray, R. K. and Narayanan, S. C., *Metall. Trans.*, **13A**, 565 (1982).
- [68] Miki, M. and Ogino, Y., *Trans. Japan Inst Metals.*, 25, 593 1984.
- [69] S. Z. Zhang et al., *Wear of Cu–15Ni–8Sn spinodal alloy*, *Wear* (2007), doi:10.1016/j.wear.2007.03.003
- [70] Dragan Slavkov, Bala S. Haran, Branko N. Popov, Frank Fleming., *J. P. Sources* **112** (2002) 199–208
- [71] Yohann. Cartigny. Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I (2004).
- [72] G. Bourguignon. Toussaint. Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I (2003)
- [73] A. Boulahrouf, thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I (1989)
- [74] Cours (Diagrammes d'Equilibre) de B. Pieraggi. Professeur des universités, Institut National Polytechnique de Toulouse (2005-2006).
- [75] T.B. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, 2nd édition, ASM international, 3 3009-3010 (1990).
- [76] H.E. Haring, K.G. Compton., *Trans. Electrochem. Soc.*, **68** 283 (1935)
- [77] Itkin VP, Alcock CB., *J Phase Equilibria*, **13**, 162 (1992)
- [78] Notin M, Bouirden L, Belbacha E, Hertz J., *J Less-Common. Metals*; **154**, 121 (1989)
- [79] J.Hertz, C. Fornasieri, J.P. Hilger, M. Notin., *J. P. Sources*, **45** 299-310 (1993)
- [80] Bourguignon G, Maître A, Rocca E, Steinmetz J, Torcheux L., *J. P. Sources.*, **113**, 301–7 (2003)
- [81] Y. Cartigny, J.M. Fiorani, A. Maître, M. Vilasi. *Intermetallics*. **11**, 1205–1210 (2003)
- [82] J L. Bouirden, J.P.Hilger, J.Hertz. *J P Sources*, **33**, 27 (1991).

- [83] A. Maître, G. Bourguignon, J.M. Fiorani, J. Steinmetz, J. Ghanbaja and P. Lailler., *Mat Sci and Eng A*, **340**, n° 1-2, 103-113 (2003).
- [84] Gwenaëlle Bourguignon, Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy I. 2003.
- [85] Yohann Cartigny, Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy I. 2004
- [86] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244 (1944).
- [87] <http://elements.chimiques.free.fr/>
- [88] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7ème ed., Dunod (1998).
- [89] C. Bercegeay and S. Bernard., *Phys Rev* **B72**, 214101 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.214101
- [90] F. Jona and P. M. Marcus, *Phys. Rev.* **B 63**, 094113 (2001)
- [91] A. Dewaele, P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Phys. Rev. B* **70**, 094112 (2004).
- [92] Z. Xiong et al. *Phys Lett., A* **337** 247–255 (2005).
- [93] C.S. Bae, D.L. Freeman, J.D. Doll, G. Kresse, J. Hafner., *J. Chem. Phys.* **113** 6926 (2000).
- [94] Z. Crljen, P. Lazic, D. Sokcevic, R. Barko., *Phys. Rev. B* **68** 195411 (2003).
- [95] C. Domain, C.S. Becquart., *Phys. Rev. B* **65** 024103 (2001).
- [96] A. Khein, D.J. Singh, C.J. Umrigar., *Phys. Rev. B* **51** 4105 (1995)
- [97] Ž. Crljen, P. Lazic, D. Šokcevic, R. Barko., *Phys. Rev. B* **68** 95411 (2003).
- [98] Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai, *Thermophysical Properties of Matter*, vol. 12, Plenum, New York, 1977.
- [99] H. Y. Geng, N. X. Chen and M. H. F. Sluiter., *Phys. Rev.* **B70**, 094203 (2004)
- [100] A. Pasturel, C. Colinet, A. T. Paxton, and M. Van. Schilfgaarde, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4** 945 (1992).
- [101] G. Simmons and H. Wang, in *Single Crystal Elastic Constants and Aggregate Properties* (MIT Press, Cambridge, 1971).
- [102] Andrés Aguado, *Phys. Rev. B* **67**, 212104 (2003)
- [103] B.H. Cheong and K.J. Chang, *Phys. Rev. B* **44**, 4103 (1991).
- [104] N.E. Christensen and M. Methfessel, *Phys. Rev. B* **48**, 5797.(1993).
- [105] P. Pavone, S. Baroni, and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **57**, 10 421 (1998).
- [106] C. S. Barrett and T. B. Massalski, *Structure of Metals* (McGraw-Hill, New York, 1966).
- [107] J.A. Rayne and B.S. Chandrasekhar, *Phys. Rev.* **120**, 1658 (1960).
- [108] S.N. Vaidya and G.C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2329. (1970).
- [109] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Editions Dunod (Paris) 1964.
- [110] P. Jax, T P. Kratochvil and P. Haasen. , *Acta Metal*, VOL. **18**, pp. 237-245 (1970).
- [111] T P. Kratochvils, *Scripta Metallurgica*, Vol **4**, pp. 333-336 (1970).
- [112] Hume Rothery and B.R.Coles. *Advances in physics*, **3**, 149 (1954).

- [113] B. J. Liu, G. W. Yang, B. X. Liu, G. Kresse and J. Hafner., Phys rev B., volume **62**, N°17, page 11277-11279 (2000).
- [114] B. J. Liu, Z. C. Li, B. X. Liu, G. Kresse and J. Hafner., Phys Rev B. volume **63** 132 204-132 208(4) (2001).
- [115] G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993)
- [116] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996)
- [117] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13 244 (1992).
- [118] C. Colinet., Intermetallics **11**, pp. 1095-1102 (2003).

Annexes

Annexe A

Algorithme de la résolution de l'équation de Kohn et Sham

L'algorithme du code de la résolution de l'équation de Kohn et Sham est représenté dans la figure ci-dessous. Il est important de revenir ici sur la signification des états à un électron i et des énergies correspondantes ε_i . En effet, ces énergies ne possèdent aucune signification physique. De la même manière, les vecteurs propres de l'équation (A1) ne représentent aucune réalité physique. Cependant, il est assez fréquent d'interpréter les énergies ε_i comme des énergies d'excitation de l'électron et aussi d'utiliser les états i comme les fonctions d'onde à un électron correspondant.

$$H\psi_i(r) = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\rho(r)) \right\} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{A.1})$$

La recherche des fonctions d'ondes Ψ_i et de leurs énergies ε_i et la détermination de la densité électronique autocohérente sont séparées et exécutées de façon hiérarchique. Il est donc nécessaire de déterminer de façon répétée les couples $\{\varepsilon_i, \Psi_i\}$ qui résolvent les équations de Kohn et Sham pour une densité de charge fixée.

La première étape consiste de façon générale en la superposition des densités atomiques (ρ_{at}) en vue de générer la densité de charge cristalline initiale.

$$\rho_i = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho^{at} \quad (\text{A.2})$$

Cette densité d'entrée est ensuite utilisée au sein de l'équation de Poisson afin de générer le potentiel coulombien correspondant (V_c)

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{A.3})$$

Ce potentiel coulombien correspond à la somme du potentiel de Hartree (contribution classique à V_{el-el}) et du potentiel nucléaire ($V_{noy-noy}$). Le potentiel effectif est alors obtenu en sommant cette contribution coulombienne au terme d'échange et de corrélation (V_{xc}). Le potentiel effectif V_{eff} et la densité électronique $\rho(r)$ sont utilisés afin de construire l'hamiltonien électronique. Les équations de Kohn et Sham monoélectroniques sont alors résolues afin d'accéder aux ε_i, Ψ_i . Une fois les fonctions d'ondes à un électron déterminées, une nouvelle densité électronique (ρ_{i+1}) est générée par la somme du module de leur carré sur l'ensemble des états occupés. Cette densité électronique de sortie (ρ_{i+1}) est

Annexe A

"mélangée" à la densité de départ (ρ_i) et réintroduite dans le cycle jusqu'à l'obtention d'une densité de charge autocohérente. Le critère de convergence peut être la densité électronique, mais également l'énergie totale du système en vertu du principe variationnel.

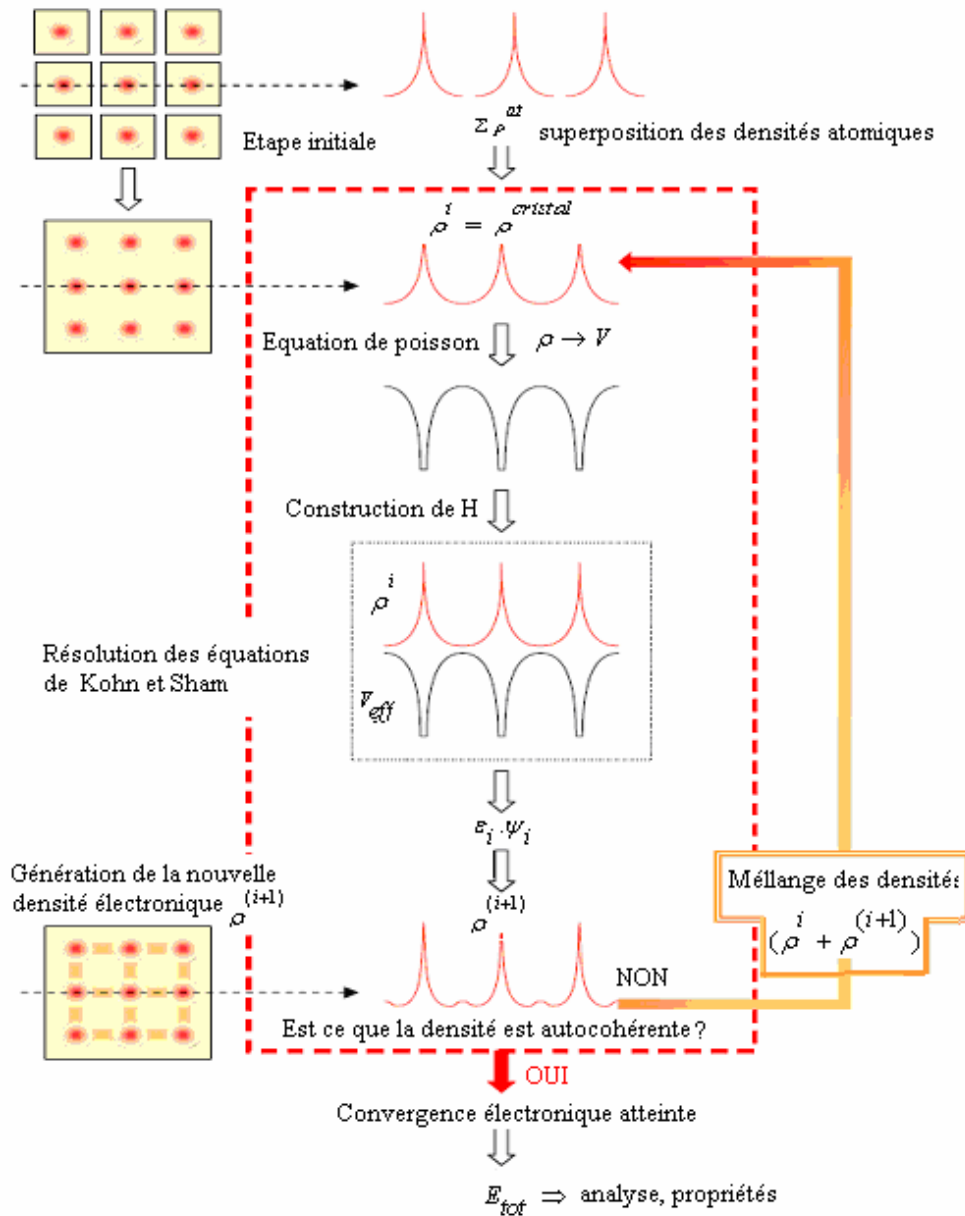


Figure : Cycle autocohérent lors d'une minimisation de l'énergie électronique [1].

Référence

[1] Xavier ROCQUEFELTE, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2001

Annexe B

Le code WIEN2k et la machine de calcul utilisée:

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est la méthode la plus précise pour le calcul de la structure électronique des solides avec la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le code WIEN qui utilise cette méthode LAPW pour l'étude des solides cristallins est développé durant une période de plus de deux décennies et publié pour la première fois par P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, en 1990 [1]. Par la suite plusieurs mises à jour de ce code ont été faites et ont donné naissance à d'autres versions, WIEN93, WIEN95 et WIEN97, la version actuelle est WIEN2k. WIEN2k [2] est rédigé sous FORTRAN90 et nécessite la plateforme Linux comme système d'exploitation, parce que ces deux programmes sont reliés via les scriptes C-Shell.

WIEN2K est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-Shell Script. Pour faire un travail de calcul il faut commencer par l'exécution de ces différents programmes. Cette étape qu'on appelle l'initialisation du calcul consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes qui gènèrent :

NN Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

S GROUP Détermine le groupe spatial à partir de : type de maille, constantes de la matrice, position atomiques.

SYMMETRY Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère le développement des harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

LSTART Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales.

KGEN Il génère les points spéciaux à partir de K points dans la première zone de Brillouin.

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

L'étape qui suit l'initialisation est l'exécution du cycle self-consistant qui est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 Génère le potentiel pour la nouvelle densité.

LAPW1 Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

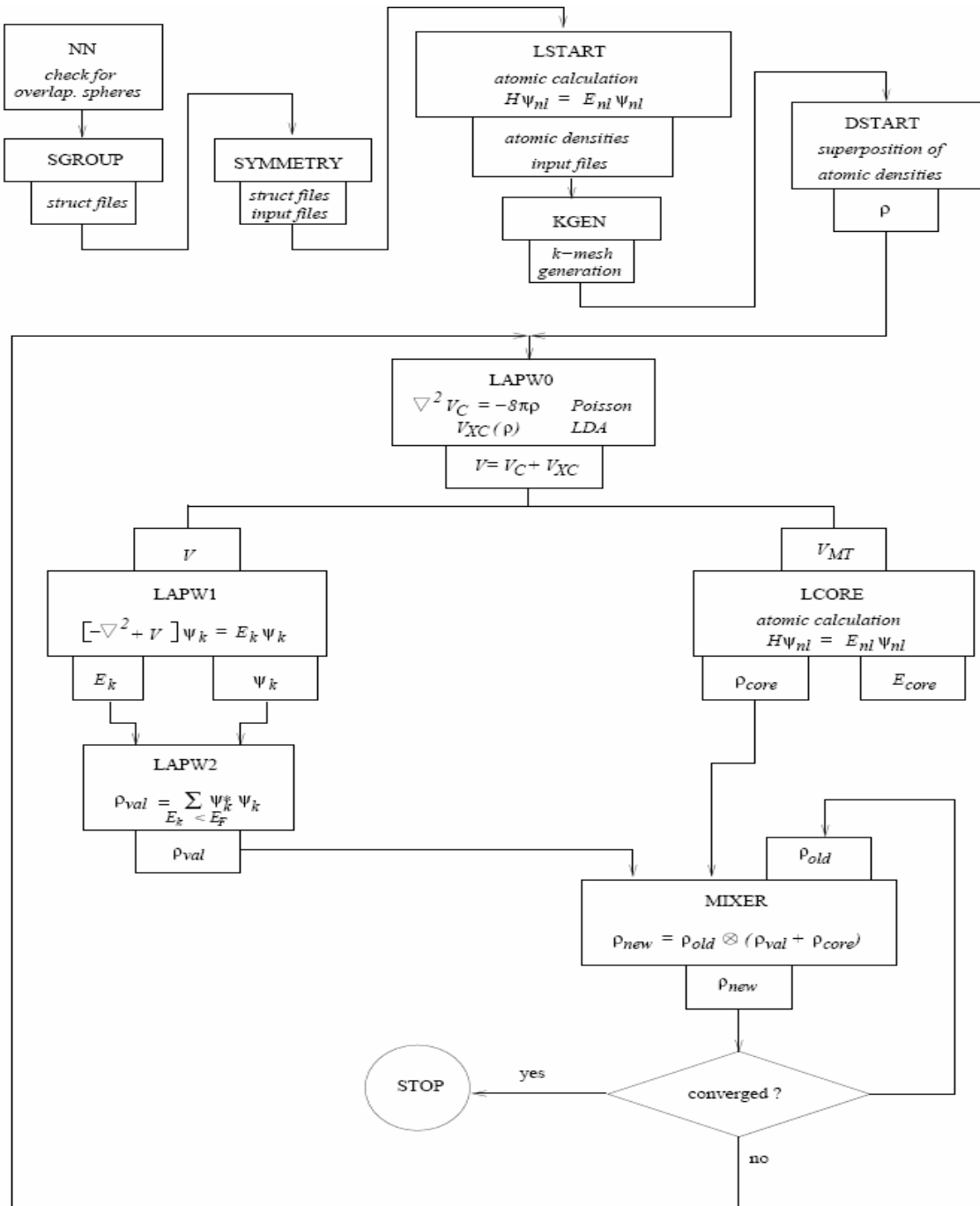
Annexe B

LAPW2 Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE Calcul les états de coeur et les densités.

MIXER Mélange la densité d'entrée et celle de sortie.

L'organigramme de fonctionnement du code WIEN2k est représenté sur la figure suivante.



Organigramme du code WIEN2k [2].

Annexe B

Nous avons utilisé pour nos calculs une machine **INTEL** dotée des spécifications suivantes :

_ Carte Mère GIGABYTE Chipset Intel 875P FSP 800

ICH5R/AGPPro/ DPS2/ ATX/ 6Channel Audio.

6DDR/ GigabitLAN/4SATA/ 8 USB 2.0/ Dual BIOS/ ATA 100

_ Processeur Intel Pentium 4 PRESCOTT 3.0 Ghz

FSB 800Mhz / 1Mo Mémoire Cache

_ Carte Graphique GIGABYTE Chipset Nvidia FX5700

256 MB DDR / AGP 8x / DVI-I /TV-OUT / DIRECTX 9.X

_ Mémoire Vive 6 x 256 Mo PC 3200 400MHz

_ Disque dur 80Go 7200 tpm

Avec cette machine, le temps de calcul pour une optimisation d'un paramètre de la structure DO_{22} est d'une semaine. L'optimisation des deux paramètres c et a est faite après trois calculs d'optimisation. Alors que pour la structure $L1_2$ l'optimisation est plus rapide, l'optimisation du volume tient presque quatre jours. Le calcul self-consistent de l'énergie totale est plus rapide par rapport à l'optimisation, il se fait en quelques heures seulement.

Références:

[1] Blaha P., Schwarz K., Sorantin P. I. and Trickey S. B., Comput. Phys. Commun. **59**, 399 (1990)]

[2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Tech. University at Wien, Austria), ISBN. 3-9501031-1-2, 2001.