

N° d'ordre : 41/2010-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



Faculté de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux & Composants

Par

Mr RABAHI Lyacine

Sujet :

**ÉTUDE ATOMISTIQUE (AB INITIO) DES ALLIAGES
INTERMÉTALLIQUES $Fe_2Al(Zr, Nb)$ ET $Fe_2(Zr, Nb)$ DANS LA
PHASE HEUSLER ET DE LAVES; STABILITÉ ET
PROPRIÉTÉS STRUCTURALES**

Soutenu publiquement le 11/07/2010, devant le Jury composé de:

Mr. M. KECHOUANE	Professeur	à l'USTHB	Président.
Mr. A. KELLOU	Maitre de Conférences A	à l'USTHB	Directeur de thèse.
Mme. A. RAHAL	Maitre de Conférences A	à l'USTHB	Examinatrice.
Mr. B. BOURAHLA	Maitre de Conférences A	à l'UMMTO	Examineur.
Melle. B. ALILI	Maitre de Conférences A	à l'USTHB	Examinatrice.

A mes chers parents, qui ne cessent de me soutenir sur tous les plans dans mes études. 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 grands parents, mes sœurs et frères, mes cousins et cousines qui n'ont jamais épargné un effort pour m'aider à surmonter les moments difficiles.

A ma chère femme avec laquelle j'ai tout partagé .

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier M. Djamel BRADAI, directeur de l'équipe transformation de phases, microstructures et texture qui m'a accueilli dans son équipe et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires, sans quoi je n'aurais pu réaliser mon travail et mes calculs. Je lui témoigne également sa pédagogie, son écoute et ses discussions très riches tant sur le plan scientifique que sur le plan culturel.

J'exprime mes profonds remerciements à M. Abdelhafid KELLOU de m'avoir fait l'honneur d'être mon encadreur et qui m'a initié au calcul ab initio et la modélisation numérique dans la science des matériaux. Je lui exprime ma reconnaissance et ma gratitude pour la clarté de ses explications et ses conseils très intéressants, sa patience, sa générosité et la grande autonomie qu'il m'a laissé et qui m'a aussi permis d'acquérir une plus grande confiance en moi.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres de jury. A M. Mohamed KECHOUANE professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury. A M Boualem BOURAHLA maître de conférences à l'UMMTO pour avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineur.

Je remercie vivement Mme Abla RAHAL maître de conférences à l'USTHB d'avoir répondu positivement à la demande de juger ce travail.

Je remercie également Melle Baya ALILI, maître de conférences à l'USTHB pour sa gestion efficace de l'équipe. L'achat, l'installation et la maintenance de la station de calcul a été assuré grâce à elle. Je la remercie également pour les remarquables corrections de ce manuscrit et surtout d'avoir accepté de faire partie des membres de jury.

Mes remerciements chaleureux vont aussi à Fayçal HADJ LARBI et Dalila HAMOUTENE. Je leur témoigne une grande munificence, sans qui la lisibilité et la correction de ce manuscrit ne seraient améliorées.

Mon collègue Nouredine ZIBOUCHE qui m'a aidé à m'introduire dans le monde de la modélisation numérique grâce à ses simples explications et conseils. Je tiens à lui exprimer ma très sincère reconnaissance.

Je remercie tous les membres de l'équipe transformation de phases, microstructures et texture; B. MEHDI, F. ABOUHILOU, H. AZZEDINE, F. GUERZA, F. DJOUIMAI, S. AMAR MOUHOUB, K. TIRSATINE, Y. KHIREDDINE, A. BOUKHMIS pour l'aide qu'ils m'ont apporté à chaque fois que je les ai sollicité.

Mes remerciements s'adressent également aux membres de laboratoire physique théorique; M. BOUATELI, M. HAMOUDA, L. HAMILOUD, M. GALOUZE et Y. MANI pour toute leur sympathie et leurs encouragements.

Mes sincères remerciements à toute personne ayant contribué à ce travail et plus particulièrement mes collègues en poste de graduation A. ZAHAGUE et M. TAIBECH ainsi qu'à tous ceux que j'ai rencontré durant ces trois années.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à tous ceux et à toutes celles que je n'ai pas cité ici et ils sont nombreux dont la présence et le soutien m'ont donné la volonté d'aller jusqu'au bout de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Liaisons cristallines et alliages métalliques.....	4
I-1 Les liaisons atomiques dans les alliages.....	5
I-1-1 Liaison ionique.....	7
I-1-2 Liaison covalente.....	7
I-1-3 Liaison métallique.....	8
I-2 Les alliages métalliques et intermétalliques.....	9
I-2-1 Diagramme d'équilibre d'un alliage métallique.....	10
I-2-2 Etat de la solution solide.....	11
I-2-3 Les composées intermétalliques.....	13
a) Structures cristallines.....	13
– Les alliages Al-Ni.....	14
– Les alliages Al-Ti.....	15
– Les alliages Au-Cu.....	16
b) Propriétés mécaniques.....	17
- Le nombre insuffisant des systèmes de glissement actifs.....	17
- La rupture inter granulaire.....	17
I-3 Phases de Laves.....	18
I-3-1 Structures cristallines des phases de Laves.....	19
I-3-2 Stabilité des phases de Laves.....	20
a) Facteur géométrique (Taille atomique).....	20
b) Différence d'électronégativité.....	21
c) Concentration des électrons de valence.....	21
I-4 Les phases Heusler.....	22
Chapitre II Méthodes de calcul.....	24
II-1 Problème à N corps.....	25
II-2 Approximation de Born Oppenheimer.....	26
II-3 La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	26
II-3-1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	27
II-3-2 Les équations de Kohn et Sham.....	28
II-3-3 La fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	31
II-4 La méthode des pseudopotentiels.....	32
II-5 Le calcul en Super cellule.....	34
II-6 Le code PWSCF.....	35

II-7 Modèle quasi harmonique de Debye	37
Chapitre III Résultats et discussion	39
III-1 Détails du calcul.....	40
III-2 Propriétés de la phase $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ dans la structure des Laves C15	41
III-2-1 Propriétés structurales.....	41
III-2-2 Stabilité de la phase C15	47
III-2-3 Evolution des paramètres structuraux de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ en fonction de la température	48
III 3 Propriétés de la phase $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ dans la structure Heusler L2_1	50
III-3-1 Propriétés structurales.....	50
III-3-2 Stabilité de la phase L2_1	54
III-3-3 Evolution des paramètres structuraux de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ en fonction de la température	55
Conclusion générale	57
Annexes	60
1 Théorème de Bloch	60
Références bibliographiques	62

Introduction générale

La civilisation humaine a toujours été étroitement liée à l'utilisation des matériaux, rien n'en témoigne plus que le fait que l'histoire de l'homme soit classifiée selon le développement de ses connaissances. Nous sommes passés par l'âge de pierre, l'âge de bronze, l'âge de fer et nous pouvons nous permettre d'appeler notre ère l'âge des semi-conducteurs.

En effet, même si nous l'oublions la plupart du temps, la technologie qui nous entoure, à laquelle nous nous sommes si familiarisés et qui détermine les grandes lignes de notre mode de vie, n'a connu une poussée aussi éminente que depuis que l'homme a appris à se servir des propriétés innombrables de ces matériaux. Ainsi, ces derniers ont occupé les premières pages des revues scientifiques, jetant de l'ombre sur le pétrole et le charbon qu'ils les ont occupés durant plusieurs siècles.

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux a pour objectif la détermination des relations qui existent entre les structures (la façon dont s'organisent les éléments constituant un matériau) et les propriétés des matériaux, tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

L'outil informatique de base qui sert de guide au génie de matériaux est actuellement la modélisation et la simulation numérique, il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles» qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie ou le génie des matériaux vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

Aussi nombreuses qu'elles soient, les méthodes de modélisation et de simulation commencent toutes du même principe, à savoir que la connaissance des propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale. La première différence que l'on a

constaté entre les matériaux est dans la nature de leurs liaisons atomiques (covalentes, ioniques, métalliques, ...), les premières approches ont alors évidemment cherché à modéliser celle-là à l'échelle atomique. Ceci a donné naissance à un grand nombre d'approches qui peuvent être regroupées en deux grandes familles; classiques et quantiques. Les premières méthodes «quantiques » développées, sont celles de Hartree et de Hartree-Fock. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement pour une molécule ou un agrégat. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide et surtout, elles omettent la corrélation électronique qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui a remplacé l'équation de Schrödinger par une autre, équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Ce qui a permis aux méthodes quantiques, dites aussi méthodes des premiers principes (*Ab initio*), de se développer et d'arriver à un stade très élaboré qui a rendu possible le calcul de l'énergie totale, la structure de bande et toutes les propriétés qui en découlent, avec une précision très satisfaisante.

Le présent travail, s'inscrit dans la continuité des études entreprises déjà au sein de notre équipe sur les alliages intermétalliques Fe-Al [1,2]. Ces alliages ont été découverts en 1932 [3], ils adoptent la structure cristalline cubique B2 qui est stable dans le domaine de concentration allant de 34 à 52 % at d'aluminium (voir figure 1).

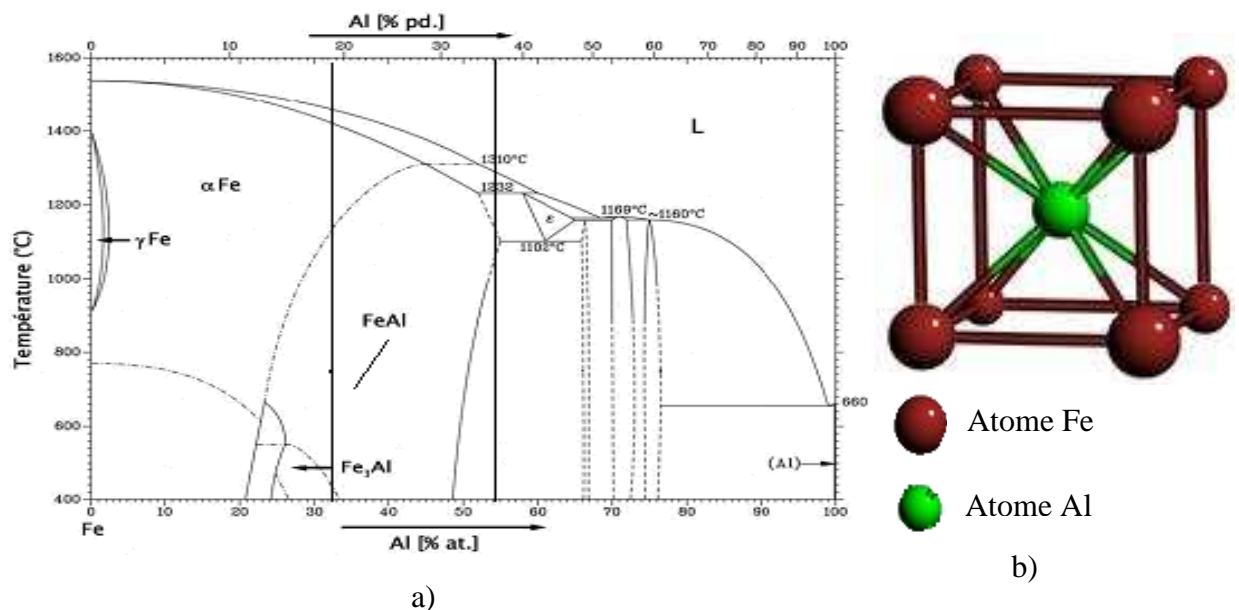


Figure 1: a) Diagramme de phases Fe-Al [4], b) La structure ordonnée cubique B2

En plus des propriétés communes aux autres intermétalliques, (point de fusion élevé, bonne tenue mécanique jusqu'aux températures élevées...) les alliages Fe-Al présentent l'avantage indéniable d'être composés de métaux non stratégiques. Ils sont abondants et peu chers, c'est probablement ce qui a motivé les nombreuses recherches menées sur ces alliages depuis les années soixante [5], en vue d'application dans le nucléaire, jusqu'à plus récemment pour des applications comme matériaux structurels pour l'aéronautique, l'automobile ainsi que les échangeurs de chaleur et les turbines à gaz [5,6]. Toutefois les principales raisons qui limitent leur application sont leur fragilité à température ambiante et la forte diminution de leur résistance pour des températures supérieures à 600 °C [4]. Ces insuffisances que l'on peut surmonter via l'ajout des éléments d'alliage et la mise au point de procédés spéciaux d'élaboration. En effet, il a été révélé que l'addition de bore améliore légèrement la ductilité en renforçant les joints de grains par ségrégation inter granulaire ainsi que d'autres éléments tel que le Mo, le Ni et le Zr qui augmentent aussi la ductilité à température ambiante ainsi que la résistance mécanique aux températures élevées [4].

L'objet du travail est l'étude des propriétés structurales et thermiques des deux alliages intermétalliques $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ et $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ dans la phase Heusler $L2_1$ et de Laves C15 respectivement, ainsi que la stabilité de leurs structures cristallines. Ces phases apparaissent dans la matrice B2 Fe-Al après l'ajout de petites quantités de Zr. Nous allons utiliser une méthode de calcul *Ab initio*, dite des pseudopotentiels, implémentée dans le code PWSCF (Plane Waves Self Consistent Field) qui est très efficace dans l'étude des propriétés physiques des matériaux, ainsi que le modèle quasi harmonique de Debye pour l'étude des propriétés thermiques. Ce travail est subdivisé en trois chapitres, le premier est consacré aux considérations théoriques et généralités sur les alliages métalliques et intermétalliques ainsi que les liaisons cristallines. Nous consacrons le deuxième à présenter le cadre théorique de notre travail dont nous rappelons et exposons les fondements de la *DFT* et les principes de la méthode des pseudopotentiels. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs des propriétés structurales et stabilité des deux phases; Heusler et de Laves des alliages cités auparavant. Nous terminerons par donner des conclusions et perspectives.

Chapitre I

Liaisons cristallines et alliages métalliques

I-1 Les liaisons atomiques dans les alliages

La connaissance de la structure atomique est d'un intérêt primordial pour une compréhension raisonnée des propriétés physiques et chimiques des solides. En effet, il est bien évident que les propriétés d'une substance doivent être en relation non seulement avec la nature mais encore avec le mode d'assemblage des atomes qui la composent, dans ce qui suit, nous allons nous poser les questions suivantes :

Qu'est ce qui assure la cohésion d'un cristal ? Et quelles sont les forces mises en jeu ?

A la base de la chimie moderne se trouve le concept de la liaison atomique, qui permet de décrire et de comprendre l'association des atomes dans un solide (la cohésion). Un cas typique est celui de l'association de deux d'entre eux pour former une molécule. En se basant sur leur configuration électronique, ces atomes sont constitués d'un noyau comprenant Z protons de charge (+e) et N neutrons, autour duquel gravitent Z électrons de charge (-e) dont la distribution est d'une symétrie sphérique. Ces atomes sont électriquement neutres.

Si la distribution des charges sur ces atomes était fixe, l'interaction entre eux à une distance R (grande par rapport à leur rayon atomique) serait nulle, car le potentiel électrostatique d'une distribution électronique sphérique est compensé à l'extérieur de l'atome par le potentiel électrostatique des charges du noyau. Ces atomes ne pourraient alors manifester aucune cohésion et ne pourraient se condenser. Mais ces atomes induisent les uns sur les autres des moments dipolaires et des moments induits qui engendrent une interaction attractive entre les atomes [7].

Lorsque les atomes se rapprochent, leurs nuages électroniques se chevauchent progressivement, ce qui modifie l'énergie électrostatique du système et pour des distances suffisamment faibles, cette énergie devient répulsive, en grande partie à cause de la répulsion électrostatique entre les deux noyaux chargés positivement, mais aussi le principe d'exclusion de Pauli dont l'énoncé élémentaire est que deux électrons ne peuvent avoir tous leurs nombres quantiques identiques, ce qui empêche l'occupation multiple des états quantiques lors de l'interpénétration des deux nuages électroniques.

La longueur a_0 de la liaison résulte de la compétition entre les deux termes; répulsif (U_r), résultant de la répulsion électrostatique mutuelle des deux noyaux et attractif (U_A), résultant de l'attraction électrostatique entre les électrons et les noyaux des autres atomes (voir la figure I.1). L'énergie de la liaison U_0 , est donnée par l'expression :

$$U_0 = U_A + U_r \quad \text{I.1}$$

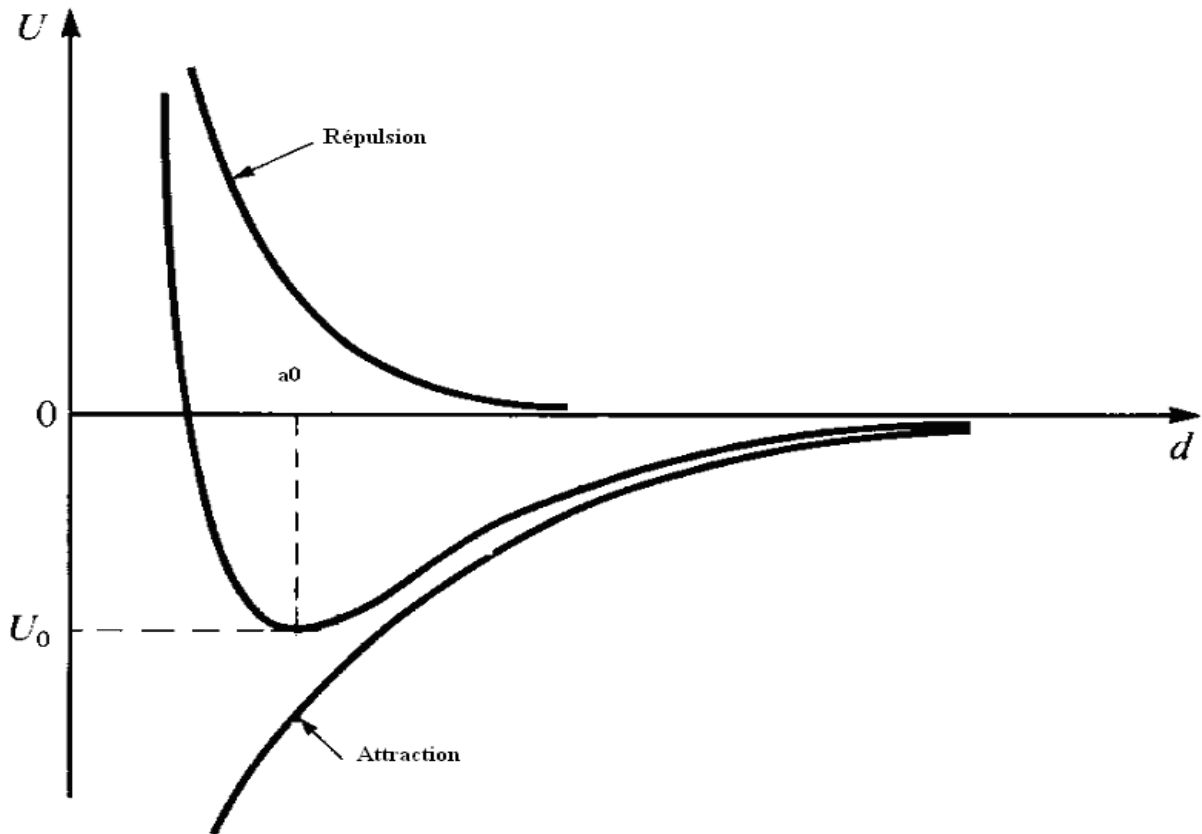


Figure I.1 : L'énergie de liaison U_0 .

Où a_0 et U_0 correspondent respectivement à la distance et l'énergie de la liaison formée. Dans le cas de plusieurs atomes (molécules, solides...), la situation est semblable mais plus complexe, elle peut être traitée d'une façon similaire où l'énergie U_0 dans ce cas représente l'énergie de cohésion du composé, qui est définie comme étant la différence entre l'énergie totale de ce composé et l'énergie d'un nombre égal d'atomes neutres libres et infiniment éloignés les uns des autres [8]. La valeur de cette énergie dépend de la manière dont les électrons de valence s'agencent lors de la formation du composé.

La première classification fait état de liaisons fortes ou liaisons primaires et des liaisons faibles ou liaisons secondaires. Dans les premières, l'abaissement d'énergie par rapport à l'état non lié est fort important, tandis que dans les secondes, il est beaucoup plus faible. Les liaisons ioniques, covalentes et métalliques sont des liaisons fortes, typiquement de l'ordre de quelques eV/at, tandis que les liaisons de type Van der Waals sont des liaisons faibles, typiquement de l'ordre de 0.1 eV/at [9]. La liaison d'hydrogène est un cas intermédiaire.

I-1-1 Liaison ionique

La liaison ionique est la plus facile à imaginer, car elle est entièrement de nature électrostatique et peut s'expliquer au moyen de concepts classiques.

Elle a lieu entre des éléments électropositifs, c'est-à-dire ceux se trouvant à gauche du tableau périodique (les métaux) et les éléments électronégatifs, (ceux se trouvant à droite du tableau périodique), qui sont les éléments non métalliques. Le chlorure de sodium (NaCl) présente un exemple typique de la liaison ionique, car le sodium a la configuration du néon plus un électron de valence sur la couche externe, tandis que le chlore a sept électrons sur la dernière couche qui pourrait en contenir huit. Si on rapproche les deux atomes de Na et Cl, ils peuvent chacun atteindre une configuration stable si l'électron supplémentaire du sodium quitte la couche externe pour saturer la dernière couche du chlore, à ce moment là, l'atome de sodium est ionisé positivement et l'atome de chlore négativement, et l'attraction électrostatique forme ainsi la liaison ionique. (Figure I.2)

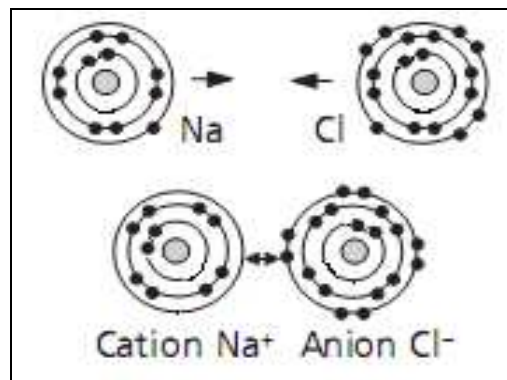


Figure I.2 : Exemple de liaison ionique dans une molécule NaCl.

La liaison ionique est une liaison forte et non directionnelle dont l'empilement des atomes est régi par une compacité maximale et la neutralité électrique est vérifiée dans un volume le plus faible possible.

Parmi les solides ioniques, on peut citer les halogénures d'alcalins, partiellement les oxydes, la magnésie, la zircone ZrO_2 et les constituants du ciment (carbonates hydratés).

I-1-2 Liaison covalente

La liaison covalente est une liaison forte et très stable dont le terme attractif provient de la mise en commun de deux électrons provenant de chacun des atomes liés, ces électrons

ont des spins antiparallèles et occupent la région entre les deux atomes liés faisant ainsi écran à la répulsion des deux noyaux. (Figure I.3).

La liaison covalente peut être plus forte que la liaison ionique, toutefois, contrairement à cette dernière elle est très directionnelle, ce qui détermine à son tour la manière dont s'empilent les atomes dans les cristaux covalents. La liaison covalente pure se rencontre dans le carbone diamant, silicium, germanium, etc.

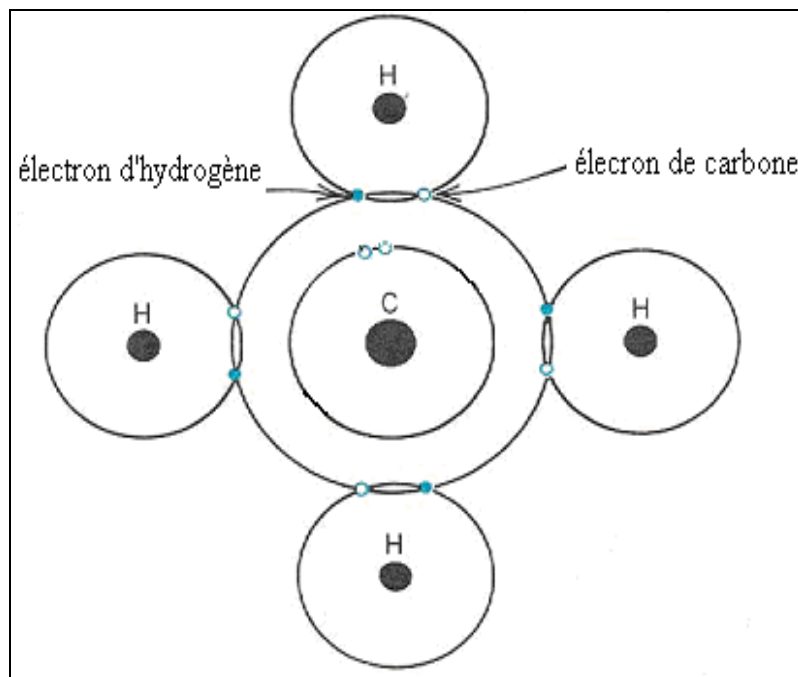


Figure I.3 : Exemple de liaison covalente dans une molécule de méthane CH₄.

I-1-3 Liaison métallique

Elle constitue la liaison principale des métaux et leurs alliages (mais pas unique), car les éléments métalliques s'ionisent facilement (1 à 3 électrons sur la couche externe, faiblement liés au noyau) [6]. La liaison se fait alors par la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons dans un nuage délocalisé. (Figure I.4)

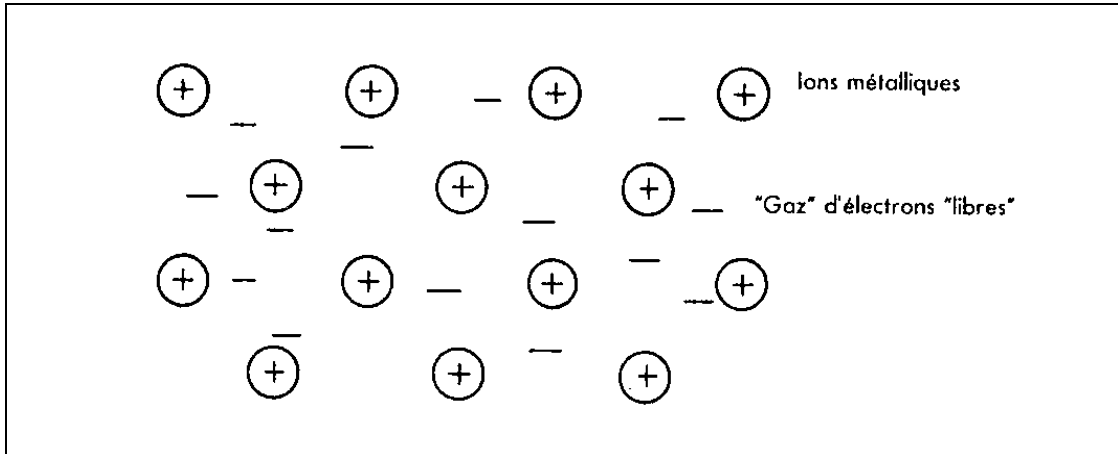


Figure I.4 : Exemple d'une liaison métallique.

La délocalisation de ces électrons se traduit par une diminution de l'énergie du système, qui est à la base de la stabilité des métaux. On représente souvent un métal comme étant formé d'ions positifs baignant dans un gaz d'électrons, ce gaz se déplace librement et lie les ions les uns aux autres, car l'attraction des électrons sur les ions l'emporte sur la répulsion des ions entre eux et des électrons entre eux.

La liaison métallique pure ne se rencontre que pour les métaux normaux, (Ex : alcalins, alcalino-terreux) où elle est assez faible, contrairement aux cas des métaux de transition, où les ions sont beaucoup plus rapprochés et l'interaction entre les sous-couches incomplètes crée une composante covalente, qui renforce la liaison parfois de manière considérable [11]. En général, les liaisons d'atomes dans un solide ne sont jamais exclusivement d'un seul type. Par exemple, des matériaux comme les semi conducteurs considérés comme covalents sont partiellement liés métalliquement. De même, les métaux de transition présentent un certain caractère covalent dans leurs liaisons. Toutefois, nous avons négligé ces aspects dans ce qui a précédé et nous avons tenu compte uniquement du caractère qui prédomine.

I-2 Les alliages métalliques et intermétalliques

La notion d'alliage était initialement réservée aux métaux, de manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique [10]. Cette notion qui est actuellement en pleine évolution est progressivement étendue aux autres matériaux (céramiques, polymères) et on définit maintenant un alliage comme une combinaison

d'atomes, d'ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celles des constituants.

La plupart des matériaux utilisés en technologie sont des alliages, dans certains cas, les constituants (atomes ou molécules) sont solubles en toute proportion et les mélanges sont homogènes, dans d'autres cas, les constituants ne le sont que partiellement. Le matériau contient alors plusieurs phases de composition et structures différentes. La combinaison de ces phases produit différentes microstructures qui influencent considérablement les propriétés et les caractéristiques technologiques des matériaux. Les diagrammes de phases constituent alors la base pour analyser la formation des microstructures. Ils définissent d'une façon simple les états d'équilibre entre les différentes phases.

I-2-1 Diagramme d'équilibre d'un alliage métallique

A chaque fois que l'on s'intéresse à la structure d'un alliage, la première chose à faire est de chercher son diagramme de phases. Ce dernier présente les différentes conditions d'équilibre en fonction de deux variables: la température et la concentration des composants exprimée en pourcentage massique ou atomique C . A l'exception des cas très particuliers, on considère généralement les variations de pression comme étant négligeables [12].

En règle générale, les diagrammes de phases résultent de la combinaison parfois très complexe de domaines monophasés, biphasés et d'un ou plusieurs équilibres triphasés. Ces équilibres faisant nécessairement intervenir des phases distinctes, un diagramme de phases sera donc d'autant plus complexe que le nombre de phases intermédiaires solides susceptibles de se former est plus important. Cette constatation permet de classifier les diagrammes (binaires) en diagrammes simples lorsqu'aucune phase intermédiaire n'est susceptible de se former et en diagrammes binaires complexes lorsqu'au moins une phase intermédiaire se forme. Un exemple de chaque catégorie est représenté dans la figure I.5 et I.6.

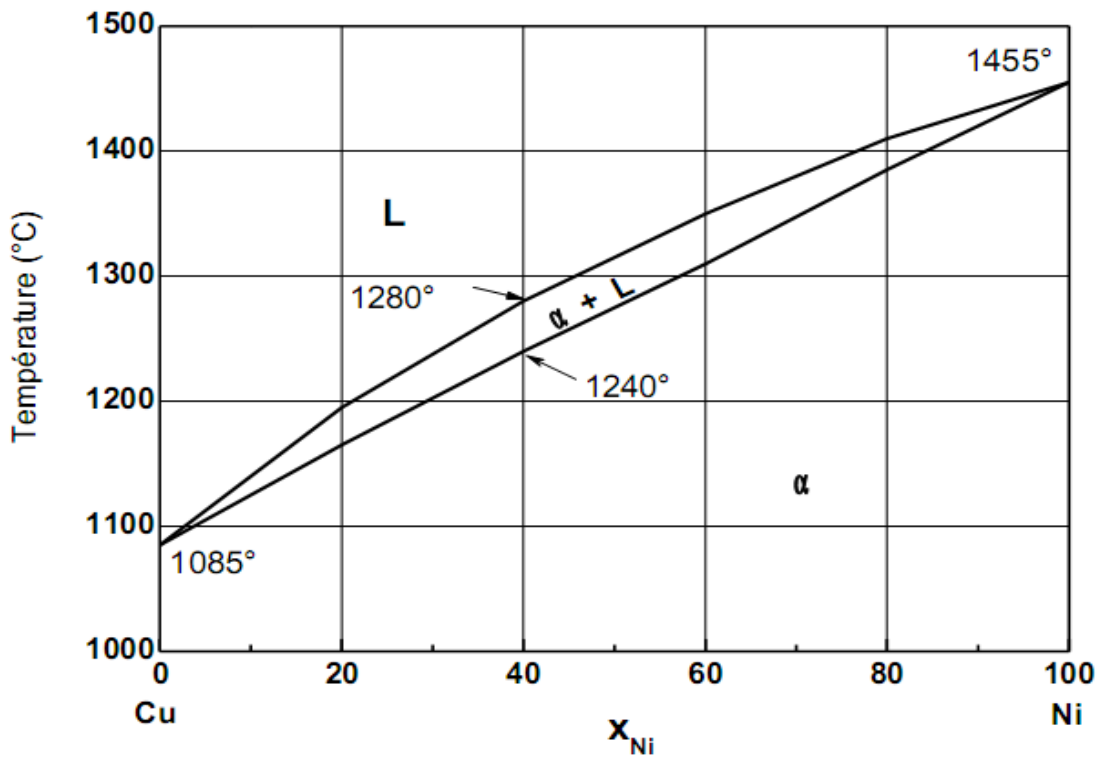


Figure I.5 : Diagramme d'équilibre des phases d'un système binaire (Cu-Ni). [13]

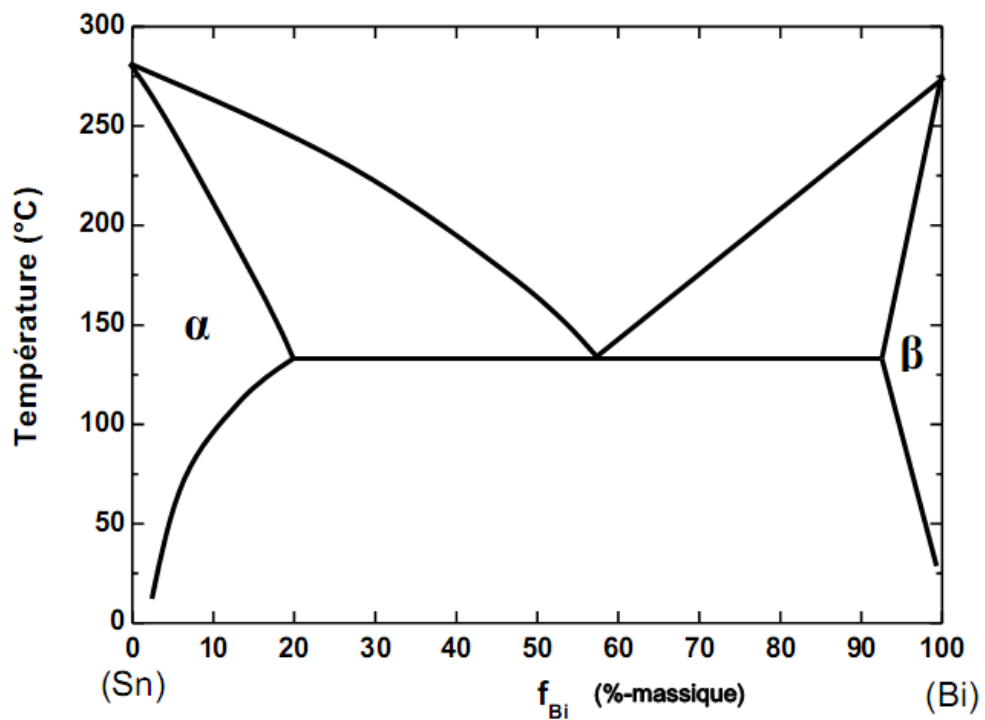


Figure I.6 : Diagramme de phases d'une solution solide binaire AB limitée (Sn-Bi) [14].

I-2-2 Etat de la solution solide

Par l'expérience, on comprend intuitivement le phénomène de solubilité des liquides et celui de la dissolution d'un solide dans un liquide. La solubilité d'un solide dans un autre solide est un phénomène entièrement analogue. En mélangeant deux éléments, on forme une solution dont l'élément mineur s'appelle soluté. Dans le cas du solide cristallin, on parle de solution solide AB si la structure de la phase matrice A, appelée solvant n'est pas modifiée par l'adjonction du soluté B, bien que la composition globale soit différente. Dans certains cas, l'addition de l'élément B dans A est possible sans limitation; les deux métaux sont donc miscibles en toutes proportions, on dit que « A » et « B » forment une solution solide « illimitée » comme c'est le cas des alliages Cu-Ni ou Au-Ag.

La limite de solubilité est régie par la valeur des rayons atomiques; dans le cas où les rayons atomiques des deux éléments diffèrent trop, la solubilité est partielle. Il existe alors pour chaque température, une concentration maximale C_B , limite de solubilité de « B » dans « A ». Au-delà de laquelle il se forme une nouvelle solution dont la structure cristalline est différente de celle de « A » pur. Il existe dans le domaine de concentration allant de « A » pur à l'alliage « AB » de concentration C_B une solution solide dite limitée ou terminale, car elle apparait aux bornes du diagramme d'équilibre. La limite de solubilité C_B détermine donc la concentration en atomes de soluté « B » à partir de laquelle ces atomes excédentaires ne se mélangent plus à l'échelle atomique mais précipitent lors de la solidification pour constituer une autre phase. Macroscopiquement, il est considéré que cette limite est atteinte lorsque la concentration en atomes de soluté est telle que la distorsion provoquée dans le réseau devient limite [12].

Au-delà de C_B , « A » et « B » peuvent encore former des phases dont l'existence n'est possible que sur un domaine limité de concentration (quelques % ou moins). On dit alors que « A » et « B » forment un composé intermédiaire ou défini, caractérisé par la formule générale A_xB_y où x et y sont des nombres entiers ou fractions de nombres, il résulte du fait que les constituants ont une forte tendance à se lier chimiquement [10].

Il existe deux grandes classes de solutions solides: de substitution et d'insertion. La plupart des solutions solides sont de type « substitutionnel » dans lesquels les atomes « B » occupent une fraction des sites à la place des atomes de base « A ». La structure cristalline n'est pas modifiée, mais en général, les paramètres de maille varient avec la concentration. Ce type de solution solide se rencontre surtout quand les rayons atomiques de « A » et de « B » sont proches, ce qui signifie également des électronégativités assez voisines.

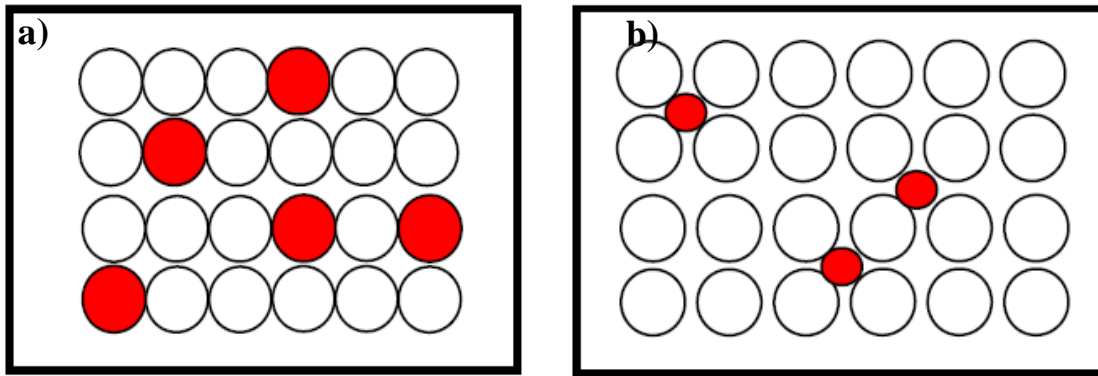


Figure I.7: Différents types de solutions solides :

a) de substitution, b) d'insertion.

Dans les solutions solides d'insertion, les atomes de soluté dissous « B » viennent s'insérer dans les sites interstitiels existants entre les atomes du solvant « A ». A l'exception de H₂, les vides (sites interstitiels) sont de dimensions insuffisantes pour que l'insertion se fasse sans déformation. Ces dernières limitent le nombre d'insertion et influent profondément les propriétés mécaniques des solutions solides d'insertion. Un exemple très connu de ces solutions solides est l'alliage Fer-Carbone.

Cet état de solution solide n'est possible que si les atomes dissous ont des rayons atomiques nettement inférieurs à ceux des atomes hôtes. La différence d'électronégativité n'a alors aucune importance.

I-2-3 Les composées intermétalliques

Les intermétalliques sont des composés définis, obtenus par la combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques ou semi métalliques. La nature non directionnelle des liaisons métalliques est perdue partiellement donnant lieu à des structures chimiquement ordonnées qui procurent à ces composés des propriétés particulières, telles qu'une résistance mécanique élevée, une haute température de fusion et une assez bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation [9].

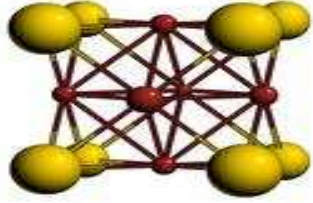
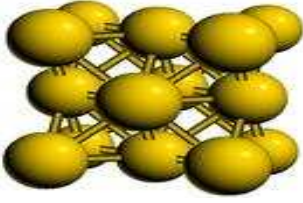
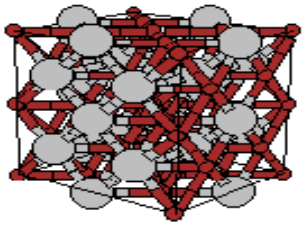
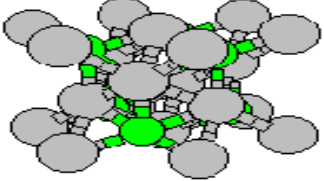
Il est habituel de différencier les composés intermétalliques qui présentent une composition stœchiométrique, des alliages intermétalliques qui existent dans un ample domaine de composition. Cet écart à la stœchiométrie s'explique par la présence des différents défauts ponctuels et qui peut être fonction de la température, la nature des liaisons atomiques, le type et la concentration des atomes d'impuretés en présence [15]. Initialement, ces composés étaient utilisés comme phases durcissantes, produites par un

phénomène de précipitation ou de microprécipitation ou leur apparition est toujours suivie d'une amélioration des propriétés mécaniques de la phase mère. Par la suite, ces phases ont été isolées afin de les développer comme des composantes principales dans différentes applications et non plus comme des phases mineures en profitant de leurs caractéristiques physiques dues essentiellement à leurs structures cristallines et à la présence d'ordre à grandes distances.

a) Structures cristallines

Les alliages intermétalliques peuvent être classés en trois différentes familles [16], les tableaux (1, 2, 3) présentent les détails de chacune d'elles ainsi que leurs groupes spatiaux.

Tableau I.1 : Les alliages Al-Ni (structures cristallines)

Alliages	Groupe spatial	Structure cristalline
Al-Ni	Pm3m	
	Fm3m	
	Cmmm	
	P3m1	

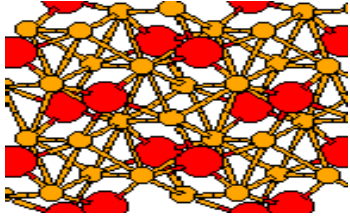
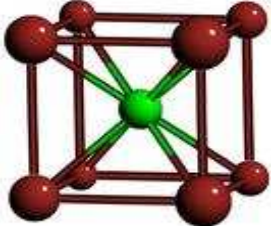
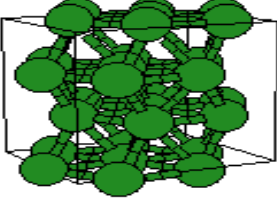
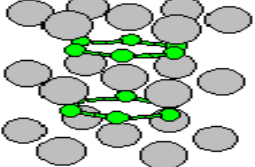
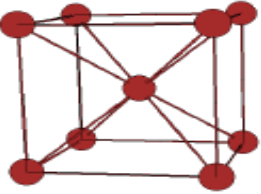
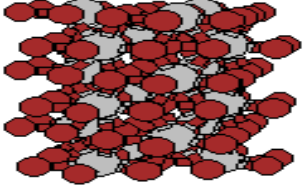
	Pnma	
	Pm3m	

Tableau I.2 : Les alliages Al-Ti (structures cristallines)

Alliages	Groupe spatial	Structure cristalline
Al-Ti	P63/mmc	
	P6/mmm	
	Im3m	
	P63/mmc	

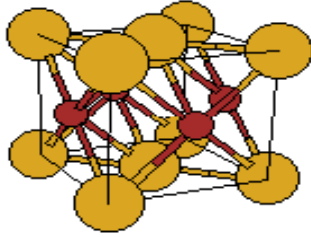
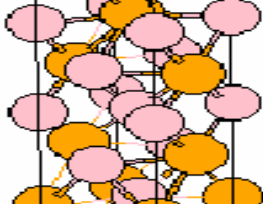
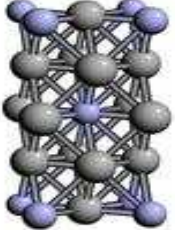
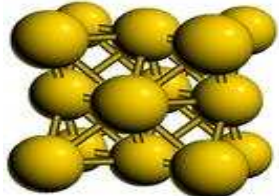
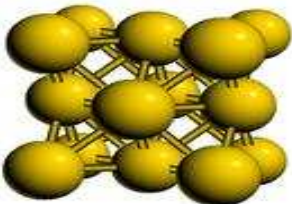
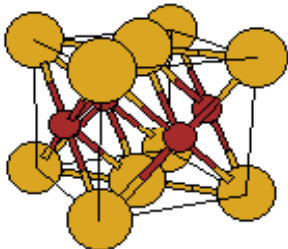
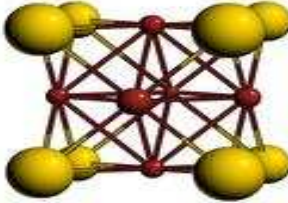
	P4/mmm	
	I41/amd	
	I4/mmm	
	Fm3m	

Tableau I.3 : Les alliages Au-Cu (Structures cristallines)

Alliage	Groupe spatial	Structure cristalline
Au-Cu	Fm3m	
	P4/mmm	
	Pm3m	

b) Propriétés mécaniques

Dans les métaux et les alliages, la déformation plastique se manifeste souvent par le mouvement d'un type de défaut (lacunes, dislocations) présent dans le cristal. Ce mouvement dépend de la température et de l'amplitude de la contrainte appliquée.

A basse température et sous une importante contrainte, la déformation plastique procède par le mouvement d'un défaut linéaire appelé: *dislocation*. Quand la température augmente, la diffusion des défauts ponctuels tels que les lacunes domine, ces deux mécanismes entraînent un état intermédiaire instable, dans lequel la structure atomique est fortement perturbée [17]. Or, dans les alliages ordonnés, les atomes préfèrent se lier à des proches voisins spécifiques (ordre à grande distance). Cette configuration atomique constitue une barrière énergétique au processus de fluage. Par conséquent, une grande résistance à la déformation apparaît et qui peut être maintenue jusqu'aux hautes températures [17].

Cependant, dans quelques cas, cette résistance est tellement grande qu'une rupture fragile survient. Cette fragilité, notamment à basses températures est le problème principal de quelques intermétalliques.

Deux facteurs majeurs sont responsables de la fragilité des intermétalliques à basses températures; le nombre insuffisant des systèmes de glissement actifs et la faible cohésion des joints de grains [18].

- **Le nombre insuffisant des systèmes de glissement actifs**

Von Mises [17] a noté que la déformation plastique des matériaux par glissement nécessite une action de plus de cinq systèmes de glissement indépendants, un système de glissement est une combinaison d'une surface (plan de glissement) et une direction de glissement de ce plan. Une étude très poussée des mécanismes de déformation dans les composés intermétalliques a révélé qu'à température ambiante, seul un petit nombre (moins de cinq) de systèmes de glissement dits systèmes de glissement faciles cristallographiquement sont susceptibles d'être activés. Par conséquent, la déformation plastique à cette gamme de température reste difficile. Dans ce cas, des fissures apparaissent et propagent dans le matériau. Ce qui est aussi un mécanisme de rupture fragile [17, 18].

- **La rupture intergranulaire**

Avoir plusieurs systèmes de glissement indépendants est une condition nécessaire mais pas suffisante pour la ductilité macroscopique des matériaux polycristallins. Par exemple, un monocristal Ni_3Al présente une certaine ductilité dans toutes les orientations cristallines. Contrairement au polycristal qui rompt sous l'effet d'une faible sollicitation. Cette fragilité résulte de la faiblesse des joints de grains qui constituent une zone privilégiée de la rupture [18]. Dans les métaux purs, la rupture intergranulaire est généralement associée aux impuretés qui se ségrègent dans les joints de grains, provoquant ainsi la faiblesse de ces derniers. Les atomes d'impuretés les plus souvent observés sont: S, P, Sn et Sb. Ces éléments ont une forte électronégativité. Ils agissent sur les liaisons interatomiques en diminuant l'énergie de cohésion dans les joints de grains, ce qui provoque la rupture inter granulaire.

Les intermétalliques, sont aussi sensibles aux éléments d'impuretés, tel que le soufre et l'oxygène qui fragilisent les composés intermétalliques à basse et à haute température respectivement [17]. Cependant, certains composés, présentent cette fragilité même quand ils

sont formés à partir des métaux purs (absence d'impuretés). Cette insuffisance est liée probablement à la forte perturbation de la structure cristalline au niveau des joints de grains.

La fragilité des intermétalliques à température ambiante et leur faible résistance au fluage constituent un obstacle pour leur application au niveau industriel et afin de surmonter ces limitations, de nombreuses recherches ont été menées et qui visent l'amélioration des propriétés mécaniques de ces composés via l'addition d'éléments d'alliage, le contrôle de la taille de grains ou les traitements thermomécaniques [4].

I-3 Phases de Laves

Les phases de Laves constituent la plus grande classe des intermétalliques, avec plus de 1400 composés binaires et ternaires rapportés dans la littérature [19]. Ces phases sont identifiées par leur composition générale AB_2 , elles possèdent des structures particulièrement compactes, induites par des conditions stériques et électroniques favorables, et qui permettent une occupation optimale de l'espace avec un taux de remplissage de 0.72 [20].

La discussion des propriétés caractéristiques de ces phases avait commencé dans les années 1920 – 1930. C'est Laves qui est le premier à avoir étudié cette classe d'intermétalliques, d'où l'appellation « Phases de Laves » donnée par Schulze en 1939 et qui est utilisée jusqu'à ce jour [19]. Ces dernières années, l'intérêt que porte la communauté scientifique pour ces phases, a été accéléré, puisqu'elles sont devenues de bons candidats pour plusieurs applications fonctionnelles et structurales. Pour les applications fonctionnelles, on peut citer l'utilisation des alliages $Fe_2(Tb,Dy)$ comme des transducteurs magnéto élastiques et les alliages $Zr(Cr,Fe)_2$ comme des matériaux à stockage d'hydrogène en raison de la magnétostriction et la grande capacité d'absorption d'hydrogène respectivement qu'ils affichent [21], les alliages $V_2(Hf, Zr)$ ont été utilisés comme des matériaux supraconducteurs à températures critiques élevées [22] et plus récemment (Cr_2Hf, Cr_2Nb, Cr_2Ti) ont été développés pour des applications structurelles aux hautes températures en raison de leurs points de fusion élevés et leurs bonnes propriétés mécaniques aux hautes températures. Toutefois, leur utilisation est freinée par leur faible ductilité et leur fracture fragile à température ambiante. Ces insuffisances résultent de la configuration atomique complexe de chaque couche atomique et aussi l'absence des différents systèmes de glissement requis pour la déformation plastique aux températures ambiantes [21], ce problème que l'on peut surmonter en les combinant avec d'autres phases plus ductiles [19].

I-3-1 Structures cristallines de Laves

Trois types différents de structures de Laves sont généralement observés; Cubique C15 (MgCu_2), Hexagonal C14 (MgZn_2) et C36 (MgNi_2), Ces trois structures sont géométriquement peu différentes l'une de l'autre; la seule différence réside dans la périodicité de l'empilement de la couche atomique de base. Les figures I.8 et I.9 représentent respectivement la phase C15 (maille primitive et maille conventionnelle) et les phases C36 et C14.

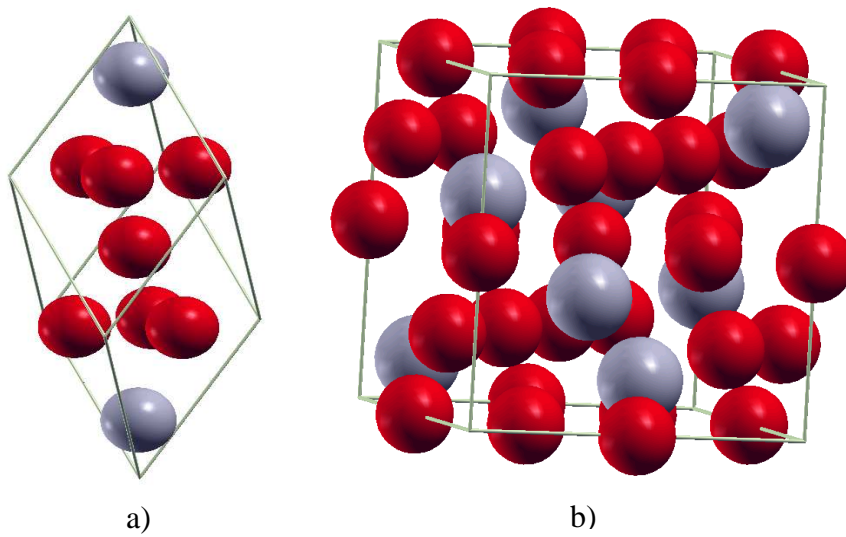


Figure I.8 : a) Maille primitive b) Maille conventionnelle de la phase de Laves C15

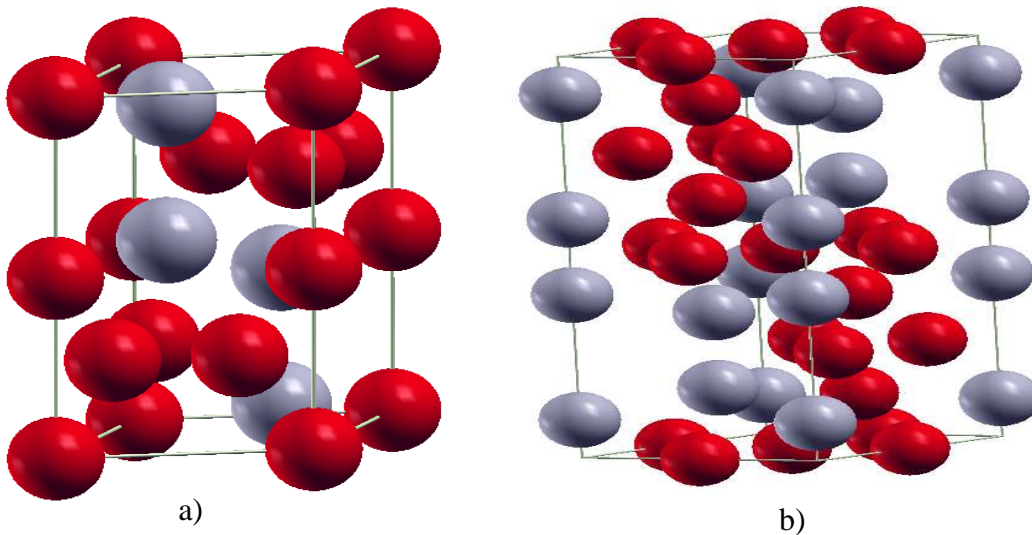
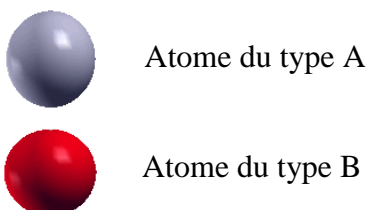


Figure I.9 : Représentation des Phases de Laves. a) Phase C14, b) Phase C36



I-3-2 Stabilité des phases de Laves

L'apparition et la stabilité des phases de Laves sont connues pour être affectées par quelques facteurs géométriques et électroniques tels que: la taille des atomes A et B, leur différence d'électronégativité et la concentration des électrons de valence [23].

a) Facteur géométrique (taille atomique)

Pour des raisons géométriques, il est clair que l'empilement le plus compact des sphères rigides est obtenu pour un rapport idéal des deux rayons atomiques $r_A/r_B = 1.225$ (r_A pour l'atome A et r_B pour l'atome B) [18-20, 22-25]. Pour les phases de Laves, ce rapport varie entre 1.05 et 1.70. Ce qui leur confère une compacité importante allant jusqu'à 0.72 [19]. Pour étudier l'influence de ce facteur sur la stabilité des phases de Laves, Zhu *et al* [19] ont tracé la variation de l'énergie de formation d'un grand nombre de phases en fonction de ce rapport. Les résultats ont montré une stabilité maximale des phases ayant la valeur idéale et l'instabilité relative des autres phases a été expliquée par la contraction ou la dilatation des deux atomes A et B pour se ramener au rapport idéal des rayons atomiques.

b) Différence d'électronégativité

La contraction résultante de l'attraction entre les atomes A et B est proportionnelle au carré de la différence d'électronégativité entre ces atomes [19]. L'importance de ce facteur apparaît quand le facteur géométrique est favorable, en effet, il explique l'instabilité structurale de quelques phases de Laves malgré leur rapport des rayons atomiques idéal, et de l'autre côté, la possibilité de formation des phases de Laves avec un large rapport atomique.

c) Concentration des électrons de valence

La concentration électronique joue un rôle important sur le choix de la structure parmi les trois possibles. En effet, une étude faite par Laves et Witte [26], sur des composés pseudo-ternaires à base de Mg, a fait apparaître des basculements d'une structure à l'autre en fonction de la concentration électronique. Les phases substituées par l'aluminium, le cuivre, l'argent, le silicium et le cobalt présentent en fonction du taux de substitution et donc du nombre d'électrons de valence une alternance entre la C15, C14 et C36 (Figure I.10).

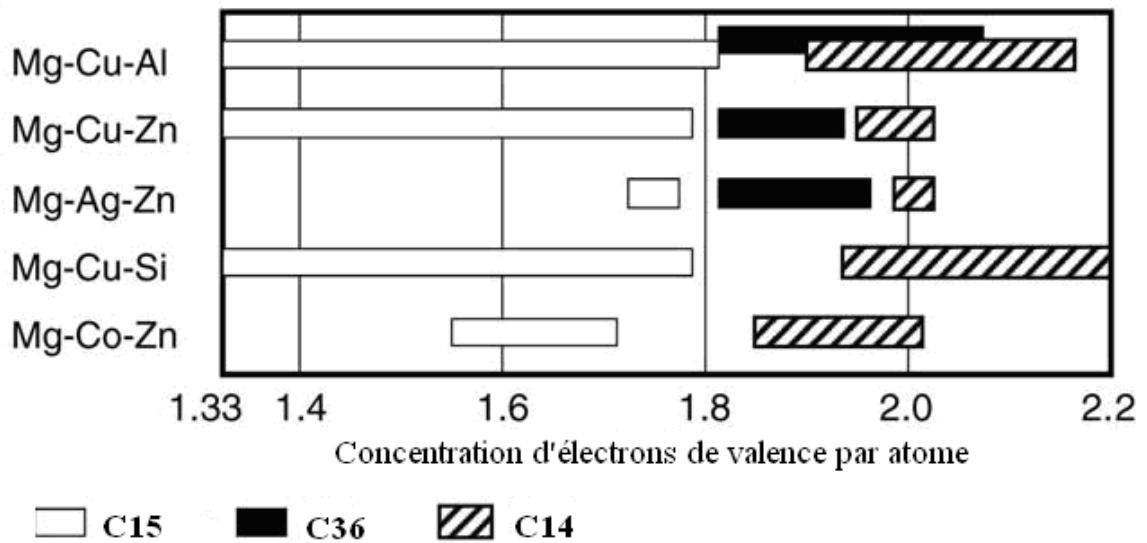


Figure I.10 : Transition des phases Laves en fonction de la concentration d'électrons de valence par atome dans un alliage à base de Mg.

Ces transitions de phases ont été attribuées à la taille de la zone de Brillouin correspondante à chaque structure, ce qui fait que l'ajout d'électrons excédentaires provoque la perturbation des hybridations et donc des liaisons atomiques, ce qui induit un changement de structure.

Bien que différentes méthodes de calculs ont été appliquées avec succès pour la prédiction de la structure la plus stable parmi les trois structures de Laves. Ces calculs se sont limités à la composition stœchiométrique et à la température $T = 0^\circ\text{K}$. Cette prédiction devient plus difficile lorsqu'on veut tenir compte de la température, de la composition ou des effets des différentes phases pouvant coexister.

I-4 Les phases Heusler

Les alliages Heusler sont connus depuis plus de 100 ans [27, 28], quand Heusler a découvert que l'addition des éléments du troisième groupe tels qu'Al, Ge, Ir et autres Sn peut ramener l'alliage Cu-Mn à un état ferromagnétique bien que les éléments le constituant ne le sont pas. Par la suite, le nom d'alliages Heusler a été généralisé pour englober tous les composés intermétalliques ayant la composition stœchiométrique A_2BC et qui cristallisent dans la structure ordonnée $L2_1$. (Figure I.11).

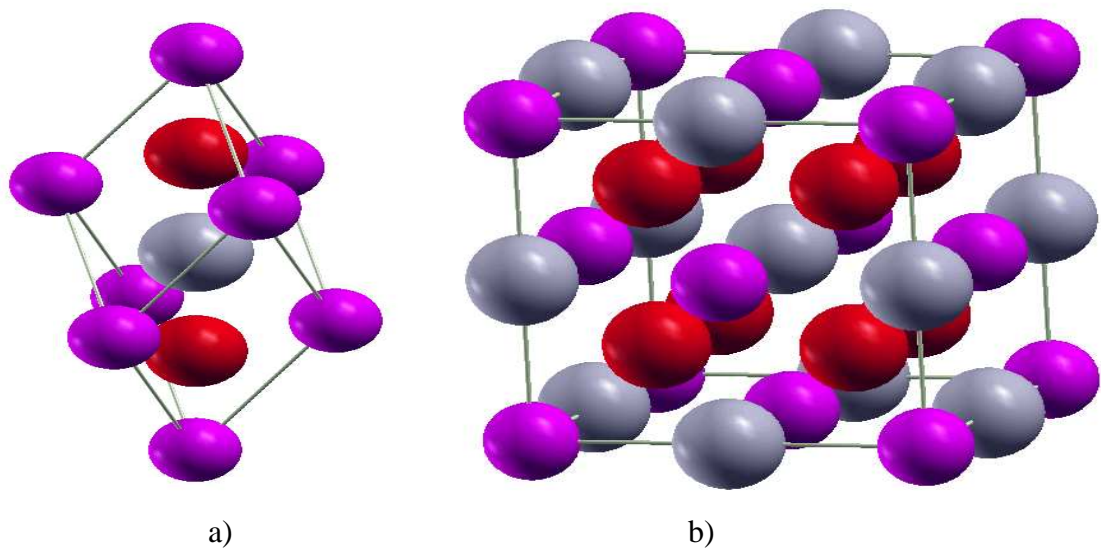
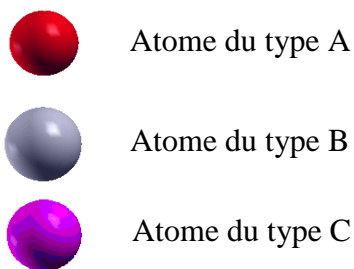


Figure I.11 : La phase Heusler $L2_1$. a) Maille primitive, b) Maille conventionnelle



Les alliages Heusler présentent un ferromagnétisme semi-métallique HMF (Half Metallic Ferromagnetism). Ils ont un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi, alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel magnétiques [29].

Notre objectif dans ce travail est d'étudier par une méthode de calcul *ab initio*, les propriétés structurales (variation du paramètre de maille, du module de compression et détermination des énergies de formation) des deux phases, Heusler $L2_1$ et de Laves C15 en fonction de leur teneur en Nb. Nous consacrons donc le prochain chapitre à présenter le cadre théorique de notre travail dont nous rappelons et exposons les fondements de la *DFT* et les principes de la méthode des pseudopotentiels que nous avons utilisé.

Chapitre II

Méthodes de calcul

Introduction

La physique de l'état solide est une discipline qui s'intéresse à la détermination des propriétés physico-chimiques de la matière, en utilisant des approches provenant de la mécanique quantique et de la physique statistique. A présent, plusieurs méthodes sont disponibles, et qui peuvent être regroupées en deux grandes familles:

- **Méthodes empiriques** : le potentiel d'interaction entre atomes est obtenu par ajustement sur des données expérimentales ou théoriques (*Ab initio*).
- **Méthodes *Ab initio*** : appelées aussi les calculs du premier principe, car elles débutent des équations de mouvement de base (équation de Schrödinger ou de Dirac) sans utiliser aucun paramètre empirique, ces méthodes cherchent à obtenir une résolution approchée de cette équation pour l'obtention d'une fonction d'onde d'un système à N corps.

II-1 Problème à N corps

D'un point de vue microscopique, un solide peut être considéré comme une association (collection) de particules lourdes chargées positivement, et d'autres légères chargées négativement; à savoir les noyaux et les électrons respectivement. Ces particules interagissent électromagnétiquement, L'hamiltonien non relativiste exacte de ce système s'écrit sous la forme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{II.1}$$

M_i est la masse des noyaux aux positions R_i et m_i la masse des électrons aux positions r_i . Le premier et le second terme correspondent aux énergies cinétiques des noyaux et des électrons respectivement, le troisième, le quatrième et le cinquième, quant à eux correspondent respectivement aux interactions coulombiennes entre les électrons et les noyaux, les électrons eux-mêmes et enfin entre les noyaux eux-mêmes.

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à (N + M) particules en interaction électromagnétique, la complexité de ce problème serait très importante pour qu'il puisse être résolu sans aucune simplification supplémentaire. Les trois principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

- Approximation de Born-Oppenheimer.
- Approximation d'Hartree Fock ou le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

- Approximations inhérentes à la résolution des équations.

II-2 Approximation de Born Oppenheimer

Cette approximation offre la possibilité de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel. Elle s'appuie sur l'importante différence de masse entre les deux familles de particules. Le rapport entre leurs masses m_e/M_n est en effet toujours inférieur à $5 \cdot 10^{-4}$. Cette observation implique que les noyaux sont caractérisés par des mouvements beaucoup plus lents que les déplacements concernant les électrons du système. En ce sens, suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons, on néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux (1er terme de l'équation II.1) et l'énergie potentiel noyau-noyau devient une constante. Par conséquent, l'hamiltonien se réduit aux termes de l'énergie cinétique des électrons, le potentiel dû à l'interaction électron-électron et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel extérieur engendré par les noyaux gelés.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad \text{II.2}$$

Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable, étant donné que les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique (m_e/M_n), et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger [30].

II-3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Bien que l'approximation de Born Oppenheimer permet de réduire d'une façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, le problème restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps, et la fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut pas être découpée en contributions à une particule, en raison de leur interaction mutuelle de sorte que le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu.

En ce sens, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser d'une façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels. Historiquement, la plus importante est celle d'Hartree Fock (H F), elle donne une meilleure solution qui satisfait la contrainte (problématique), qui peut être écrite sous forme d'un déterminant dit de Slater [31] et qui peut ainsi être étendu à la résolution exacte de l'équation.

La méthode H F est cependant très complexe à résoudre numériquement pour les solides. Dans notre étude, cette méthode n'a pas été utilisée, par contre une autre percée des calculs physiques a été abordée, avec le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory : DFT) par Hohenberg et Kohn [32] et Kohn et Sham [33], au milieu des années soixante (1964 et 1965).

II-3-1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn énoncèrent deux théorèmes pour lesquels la DFT a été formellement établie. Le premier théorème montre l'existence d'une et une seule correspondance entre la densité de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ pour un système à plusieurs électrons (atomes, molécule, solide) et le potentiel extérieur V_{ext} [32].

Une conséquence immédiate ressort, et est que la densité électronique détermine d'une façon unique l'opérateur hamiltonien, puisque ce dernier est spécifié par le potentiel externe et le nombre total M d'électrons. Ainsi, en principe, connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé, et à travers cet hamiltonien les propriétés du matériau peuvent être calculées, donc la valeur attendue de l'état fondamental de toute observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental :

$$\hat{O} = \hat{O} [\rho(\vec{r})] \quad \text{II.3}$$

De ce fait, dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de $\rho(\vec{r})$.

Le second théorème annonce que pour une observable \hat{O} donnée, et l'hamiltonien H, la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental $H[\rho] = E_{v_{ext}}[\rho]$ est de la forme :

$$E_{v_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{II.4}$$

Où la fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons, $E_{v_{ext}}[\rho]$ est l'énergie totale de l'état fondamental correspondant à V_{ext} , elle atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

Comme conséquence du deuxième théorème, et plus précisément du fait que la densité de l'état fondamental minimise $E_{v_{ext}}[\rho]$, la méthode variationnelle de Rayleigh Ritz peut être utilisée pour obtenir la densité de l'état fondamental. Il est important de noter que $E_{v_{ext}}[\rho]$

déterminée pour la densité de l'état fondamental correspondant à V_{ext} est égale à l'énergie de l'état fondamental, seule cette valeur de l'énergie a une signification physique [33].

Finalement, dans le second théorème, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho]$ ne contient aucune information concernant les noyaux et leurs positions. Par conséquent, la fonctionnelle est la même pour tous les systèmes à plusieurs électrons. Malheureusement $F_{HK}[\rho]$ n'est pas connue, et à ce niveau la DFT reste formellement une théorie exacte inutilisable. Le second terme de l'équation $H\Psi = E\Psi$ reste trivial.

II-3-2 Equations de Kohn et Sham

Une étape très importante vers l'application de la DFT a été réalisée par Kohn et Sham lorsqu'ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle F_{HK} comme suit :

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] + V_c[\rho] \quad \text{II.5}$$

Où $T_0[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique pour les électrons sans interaction, $V_H[\rho]$ la contribution d'Hartree qui décrit l'interaction avec le champ obtenu en moyennant sur les positions des autres électrons, $V_x[\rho]$ et $V_c[\rho]$ représentent respectivement les fonctionnelles d'échange et de corrélation [34].

Bien qu'aucun site de l'interaction électron-électron n'est tenu en compte, $V_H[\rho]$ est déjà une bonne approximation pour l'interaction électronique, et nous pouvons ainsi écrire :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad \text{II.6}$$

Cette équation peut être interprétée comme la fonctionnelle de l'énergie des particules non interagissantes entre elles, soumises à deux potentiels extérieurs $V_{xc}[\rho]$ et $V_{ext}[\rho]$ avec l'Hamiltonien de Kohn et Sham correspondant.

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \quad \text{II.7}$$

Avec l'opérateur de l'échange – corrélation donné par la fonctionnelle dérivative :

$$\hat{V}_{XC} = \frac{\partial V_{ext}[\rho]}{\partial \rho} \quad \text{II.8}$$

Le théorème de Kohn et Sham peut maintenant être formulé comme suit :

La densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ pour un système à N électrons est

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.9}$$

Où les fonctions d'ondes d'une seule particule $\Psi_i(\vec{r})$ sont les N solutions de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham. $\hat{H}_{KS} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$

Pour obtenir la densité de l'état fondamental pour n'importe quel système à plusieurs corps, l'équation de Schrödinger pour une seule particule doit être résolue, l'unique contribution non connue pour ce problème est la fonctionnelle d'échange corrélation, pour laquelle quelques approximations seront traitées dans la section suivante.

Deux remarques additionnelles à mentionner; la première est que les fonctions d'onde $\Psi_i(\vec{r})$ aussi bien que les énergies ε_i d'une seule particule sont des fonctions d'onde et des énergies non électroniques. Seule la densité totale de l'état fondamental calculée à partir de ces quasi particules est égale à la vraie densité de l'état fondamental. Quant à la seconde, l'Hamiltonien de Kohn et Sham dépend de la densité électronique à travers le terme d'Hartree et celui de l'échange corrélation, pendant que cette densité dépend à son tour des $\Psi_i(\vec{r})$ qui sont à calculer. Cela veut dire que nous avons affaire à un problème d'auto cohérence (Self consistence) où les solutions déterminent l'équation originale. Une procédure itérative est donc nécessaire pour résoudre ce problème. Dans la première itération, une estimation approximative sera injectée pour la densité de départ, la dernière quant à elle permet la construction de l'Hamiltonien initial de Kohn et Sham. De la résolution de cette équation découle un ensemble de fonctions $\Psi_i(\vec{r})$ et une nouvelle densité électronique, avec laquelle un nouveau \hat{H}_{KS} peut être déterminé et ainsi de suite. La nouvelle densité diffère forcément de la précédente et vers la fin, les densités convergent, aussi bien que les Hamiltoniens et une solution compatible avec l'Hamiltonien serait atteinte.

L'équation de Kohn et Sham se révèle comme un outil très pratique pour résoudre des problèmes à plusieurs corps, tout ceci est schématisé dans la figure II.1.

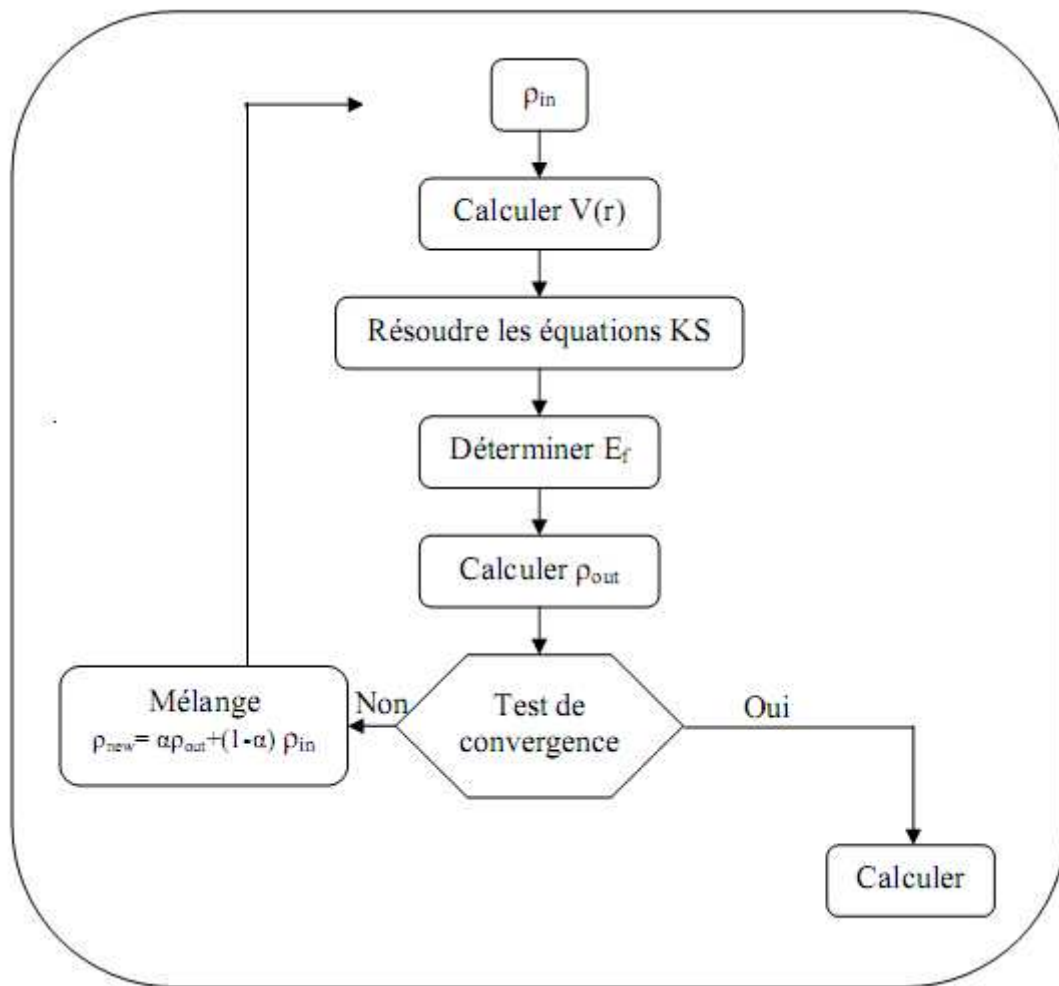


Figure II.1 : Cycle d'auto cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II-3-3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Les équations de Kohn et Sham ont permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange corrélation $V_{xc}[\rho]$. Donc afin, de résoudre ces équations, l'introduction de certaines approximations serait nécessaire.

De ce fait, diverses fonctionnelles d'échange corrélation ont été envisagées. Historiquement, la première fonctionnelle proposée correspond à celle basée sur l'approximation de la densité locale: (LDA : Local Density Approximation) [35,36]. L'énergie d'échange corrélation d'un gaz homogène d'électrons, c'est-à-dire un système avec une densité électronique constante est connue numériquement à partir des calculs Monte Carlo [30]. Dans la LDA, cette énergie d'échange corrélation pour un gaz homogène d'électrons est utilisée aussi pour des situations non homogènes. En d'autres termes, en chaque point de l'espace, l'énergie d'échange corrélation pour un système inhomogène peut être obtenue en utilisant la même densité du gaz d'électrons homogène approximée localement en ce point.

$$V_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad \text{II.10}$$

Bien qu'elle soit simple, La LDA fournit de bons résultats pour beaucoup de systèmes réels avec une densité électronique lentement variante. Mais pour des systèmes fortement inhomogènes tels que les molécules ou les réactions en surface, la LDA ne concorde pas avec certains résultats comme la surestimation des énergies de liaison et de cohésion (les erreurs relatives sont typiquement de l'ordre de 20-30 % et peuvent atteindre 50% [30]) et prédit ainsi des paramètres de maille à l'équilibre plus courts que ceux déterminés expérimentalement. Il a été aussi trouvé que le fer est de structure FCC au lieu de BCC [2].

D'autres fonctionnelles ont été proposées par la suite dans l'objectif d'améliorer le traitement d'échange et de la corrélation proposée au niveau du LDA. Ces améliorations se doivent de considérer le gaz d'électrons sous sa forme réelle, c'est à dire non uniforme et non locale. Les fonctionnelles du type GGA (Generalised Gradient Approximation en anglais) permettent de mieux s'approcher de la prise en considération de ces deux effets [37- 39].

L'approximation du gradient généralisé consiste à rendre la fonctionnelle d'échange corrélation dépendante non seulement de la densité électronique, mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$.

$$V_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad \text{II.11}$$

Le terme $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'avènement de ces fonctionnelles a permis d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules, ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes depuis les années 1990.

II-4 Méthode des pseudopotentiels

Les électrons des régions à proximité des noyaux, qui se trouvent dans une région qu'on appelle le cœur des atomes, (3ème terme de l'équation II.1) subissent des interactions électrostatiques plus fortes que les électrons qui se trouvent dans la zone externe des atomes, ou autrement dit, dans la région de valence. La différence en énergie entre les électrons des deux régions fait que la densité électronique des électrons de la région du cœur est plus localisée que celle des électrons de valence. La région du cœur est « inerte » vis-à-vis des perturbations externes et les électrons de valence sont plus sensibles à la présence d'autres atomes et électrons, par conséquent, les propriétés physiques et chimiques d'un système sont essentiellement gouvernées par ces derniers (électrons de valence ou électrons les plus externes).

La méthode des pseudopotentiels [40, 41] consiste à ne traiter explicitement que les électrons de valence qui se déplacent alors dans un potentiel externe effectif produit par ces cœurs ioniques inertes appelé pseudopotentiel. Ce dernier tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence, sans inclure explicitement dans le calcul les électrons du cœur.

Les fonctions d'onde relativement oscillantes dans la région du cœur et qui seraient relativement difficiles à décrire à partir d'une base d'ondes planes (nombre de vecteurs \vec{k} très élevé), sont remplacés par des pseudo-fonctions d'ondes dépourvues de nœuds dans la région du cœur (voir figure II.2).

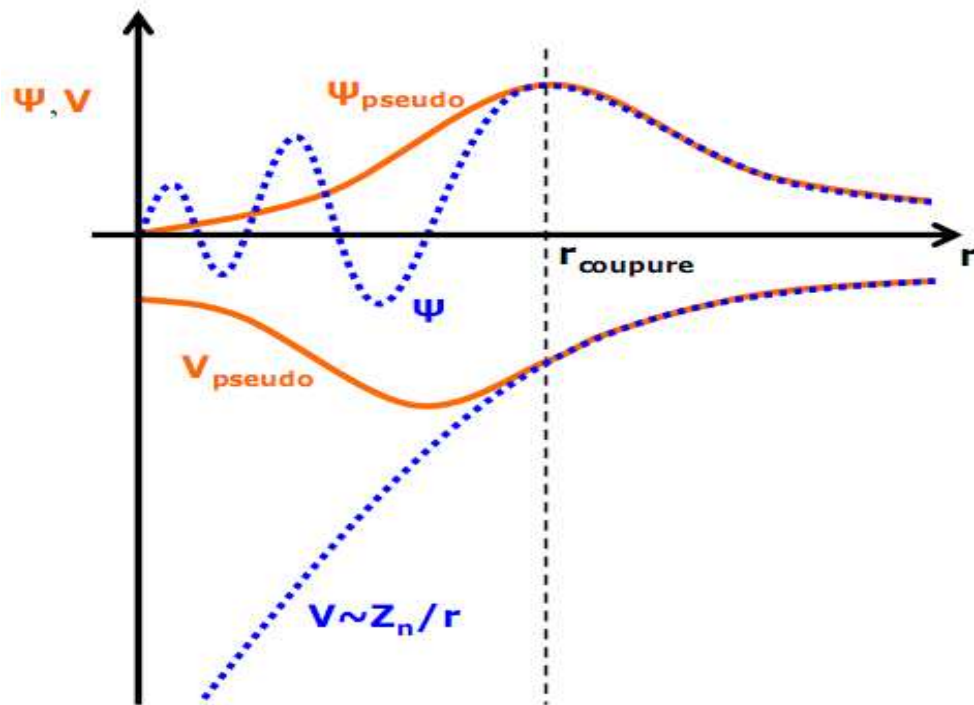


Figure II.2 : Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tousélectrons $\Psi(r)$ et du potentiel du cœur $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\Psi_{pseudo}(r)$ et un pseudopotential $V_{pseudo}(r)$ respectivement.

Le pseudopotential est de ce fait construit d'une manière à ce que les caractéristiques de déphasage qu'il produit sur les pseudo fonctions d'ondes soient identiques à ceux résultant de l'action du cœur ionique sur les vraies fonctions d'onde de valence, tout en générant des pseudo fonctions d'onde dépourvues d'oscillations (et par conséquent des nœuds) dans la région du cœur ionique. Au delà de cette région délimitée par un rayon de coupure r_c , les pseudofonctions d'ondes doivent être identiques aux vraies fonctions d'ondes de valence qui sont également appelées par référence à ce modèle de pseudopotential des fonctions d'onde de valence « tous électrons » (voir figure II.2). Ces pseudo-fonctions d'onde peuvent être représentées correctement en utilisant un nombre de vecteurs \vec{k} [42] très inférieur à celui nécessaire pour le traitement des vraies fonctions et si le pseudopotential est ajusté de telle manière que la charge intégrée dans la région du cœur ionique correspondante à la pseudo-fonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudopotential est dit : à norme conservée. Ainsi, bien que la méthode des pseudopotentials simplifie fortement la description des électrons de valence, l'utilisation des pseudopotentials à norme conservée permet de garantir une considération correcte de cette couche électronique

externe. De tels pseudopotentiels sont par ailleurs fortement transférables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés pour prédire les propriétés physico chimiques d'un atome dans une large gamme de situations (en volume, surface, etc).

Dans la mesure où les pseudopotentiels à norme conservée ne reposent pas sur la connaissance expérimentale préliminaire d'un élément chimique, on peut les construire pour n'importe quel élément du tableau périodique. Toutefois l'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse dans le cas des métaux de transition ou des terres rares. Ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important, il est alors nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde arbitrairement lisses dans les régions du cœur comme le cas des pseudopotentiels de Vanderbilt [43] appelé également pseudopotentiel « ultra soft ». L'utilisation de ces pseudopotentiels permet de diminuer fortement le nombre d'ondes planes nécessaires pour traiter un système périodique. Toutefois, dans certains cas comme l'étude des champs hyperfins ou d'excitation des états du cœur, il est peut être souhaitable de considérer l'intégralité des électrons contenus dans le système. Dans ce cas cette méthodologie n'est plus adaptée, il faut alors recourir à une autre méthode dite « tous électrons », en tenant compte explicitement de tous les électrons du système.

II-5 Calcul en supercellule

Une conséquence de l'utilisation des conditions aux limites périodiques est que la maille élémentaire (cellule unitaire) est répétée infiniment dans chacune des trois directions spatiales (ox , oy et oz). Cela simplifie considérablement les calculs, puisqu'on s'intéresse uniquement à la composition de la maille élémentaire et l'utilisation de la symétrie totale du système. Mais généralement, nous sommes amenés à étudier des systèmes différents du cristal parfait où la symétrie de translation dans les trois directions de l'espace peut être brisée par la présence d'un défaut atomique ou d'une surface. Dans ce cas nous devons restaurer la périodicité pour pouvoir utiliser le formalisme décrit précédemment. C'est la technique de la supercellule. L'idée est de créer un système fictif périodique qui aura la même structure électronique que le système réel, cette technique a pour conséquence de rajouter des interactions qui n'existent pas dans le système réel. Pour traiter le cas d'un défaut atomique de substitution dans un cristal, la supercellule se construit en dupliquant la cellule élémentaire du cristal parfait dans les trois dimensions de l'espace, puis en substituant un des atomes de cet ensemble par le défaut. Il faut s'assurer que la supercellule soit suffisamment grande pour

éviter les interactions entre les répliques du défaut de substitution. Dans le même cadre pour le cas d'une surface, il faut que la supercellule contienne une part de vide pour simuler la vraie surface (figure II.3). Ici c'est la taille du vide et le nombre de plans atomiques représentant le solide semi infini qui doivent être particulièrement testés. Dans tous les cas de figure, il faut prendre soin d'étudier l'effet des répliques générées par la supercellule et ainsi trouver les bons paramètres pour rendre leurs effets négligeables.

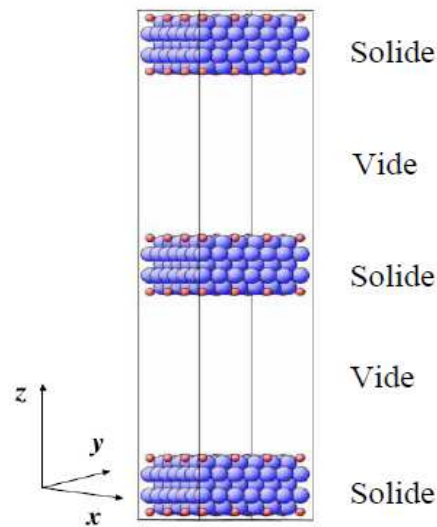


Figure II.3 : Représentation schématique de la supercellule.

La technique de la supercellule a un impact direct sur la grille de points k de l'espace réciproque à utiliser (Voir Annexe). En effet, plus la supercellule est grande, plus la zone de Brillouin qui lui est associée est petite. Ainsi la grille de points k peut être plus réduite, à noter que le temps de calcul dépend linéairement du nombre de points k . La nature du système intervient aussi dans le maillage. Par exemple, dans le cas d'une surface, on pourra même réduire la grille à un seul point dans la direction normale à cette dernière. (La zone de Brillouin est bidimensionnelle). De même pour le cas d'une molécule unique où l'on pourra ramener la grille à un seul point de l'espace réciproqué.

II-6 Code PWSCF

Tous les calculs présentés dans ce travail ont été effectués en utilisant le code PWSCF (Plane Wave Self-Consistent Field) dont les fondements sont donnés par S. Baroni *et al* [44]. Il est basé sur la méthode des pseudopotentiels (pseudopotentiels à norme conservée et ultra soft) ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la

fonctionnelle perturbation de la densité (DFPT). Il inclut les méthodes de la réponse linéaire qui peuvent être utilisées pour le calcul des structures électroniques, des courbes de dispersion des phonons ainsi que les constantes diélectriques. Il est gratuit pour les utilisateurs et pour mieux s'informer, un manuel a été mis à leur disposition sur (www.pwscf.org).

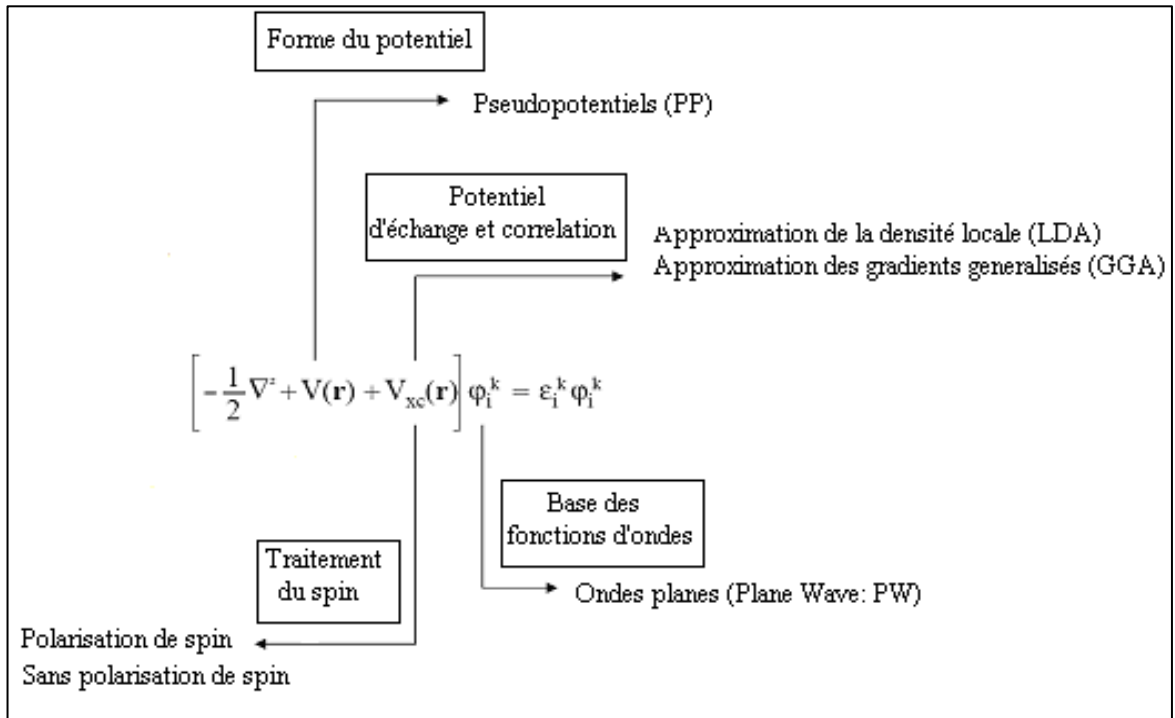


Figure II.4 Organigramme du code PWSCF

II-7 Modèle quasi harmonique de Debye

L'étude des propriétés thermiques des matériaux peut être obtenue en considérant les vibrations du réseau comme étant quantifiées (Phonons). Dans notre travail, le modèle quasi harmonique de Debye a été utilisé pour restaurer les effets de la température négligés par l'approximation de Born Oppenheimer, sans inclure le calcul très coûteux de la dynamique du réseau. L'approximation isotopique permet la détermination de la température de Debye comme suit :

$$\theta_D = \hbar (6\pi^2 V^{1/2} n)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{k_B^2 M}} \quad \text{II.12}$$

Où V , M , n , B_S , $f(\sigma)$ et k_B représentent respectivement le volume et la masse molaire, le nombre d'atome par une formule unité, le module de compression adiabatique, une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson du solide isotrope et enfin, la constante de Boltzmann. La seconde étape est de considérer le module de compression adiabatique B_S égal au module de compression isothermique B_T ce qui nous donne l'équation suivante :

$$B_S \approx B_T = V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad \text{II.13}$$

E représente l'énergie totale du cristal calculée pour un volume V donné, à la température $T = 0$ K, par la méthode des pseudopotentiels. Le modèle quasi harmonique de Debye permet :

- 1) Le calcul de la température de Debye $\theta_D(V)$ à partir de l'équation (II.12) et (II.13).
- 2) L'obtention de la fonction de non équilibre de Gibbs $G^*(V; T, p)$ suivante :

$$G^*(V; T, p) = E(V) + pV + A_{vib}(T, \theta(V)) \quad \text{II.14}$$

A_{vib} Représente l'énergie vibrationnelle libre d'Helmholtz donnée par le modèle de Debye comme suit :

$$A_{vib}(\theta; T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad \text{II.15}$$

Où $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de Debye définie comme suit :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \text{II.16}$$

- 3) La minimisation de la fonction de Gibbs G^* pour l'obtention de l'équation d'état

thermique (EOS : Equation Of State), $V(p,T)$ et le potentiel chimique de la phase en question. Les relations standards de la thermodynamique dépendantes de la température et de la pression, ont été utilisées pour aboutir aux autres propriétés macroscopiques. Une description détaillée de ce modèle est donnée dans la référence [45,46].

Chapitre III

Résultats et discussions

III Résultats et discussions

III-1 Détails du calcul

Avant de développer tous les détails de ce chapitre, nous énonçons d'abord les paramètres utilisés dans la méthode des pseudopotentiels que nous avons choisis et fixé pour nos calculs, ainsi que le modèle quasi harmonique de Debye. L'interaction entre les électrons de valence et les noyaux atomiques est remplacée par le pseudopotentiel ultra soft de Vanderbilt [43]. Pour l'énergie d'échange-corrélation, nous avons opté pour l'approximation GGA (P.B.E). Les fonctions d'ondes électroniques sont représentées dans la base des ondes planes avec une énergie de coupure ($E_{cut\ off}$) de 30 Ry. Dans la zone de Brillouin, nous avons pris une grille de (4×4×4) points pour l'optimisation du volume des supercellules (6×6×6) pour les mailles primitives et (12×12×12) pour le calcul self-consistent (scf), c'est-à-dire le calcul des énergies totales. Pour le coefficient de Poisson, nous avons prit une valeur de 0.33.

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 seulement introduire 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 de la cellule, sans aucune autre restriction à part, celle imposée par le groupe de symétrie.

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 ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à la température T=0K) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [47, 48] donnée par :

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

Les paramètres, E_0 , B_0' , B_0 sont définis par :

E_0 : L'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée.

B_0' : La valeur de la dérivée du module de rigidité par rapport à la pression à l'équilibre.

B_0 : Le module de compression qui mesure la rigidité du cristal, il est donné au zéro absolu par la relation :

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

Nous allons détailler dans ce qui suit tous nos résultats obtenus concernant les propriétés structurales des alliages $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$, $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ cristallisant respectivement dans la structure de Laves C15 et la structure Heusler L2_1 ainsi que les éléments qui les constituent en fonction de la concentration x en Niobium.

III-2 Propriétés de la phase $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ dans la structure des Laves C15

III-2-1 Propriétés structurales

Pour chaque métal pur Fe (dans son état magnétique), Nb, Zr et Al, nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre, sachant que les structures les plus stables sont celles qui possèdent une énergie totale la plus basse. Les courbes d'optimisation des différents éléments simples sont reportées sur la figure III.1

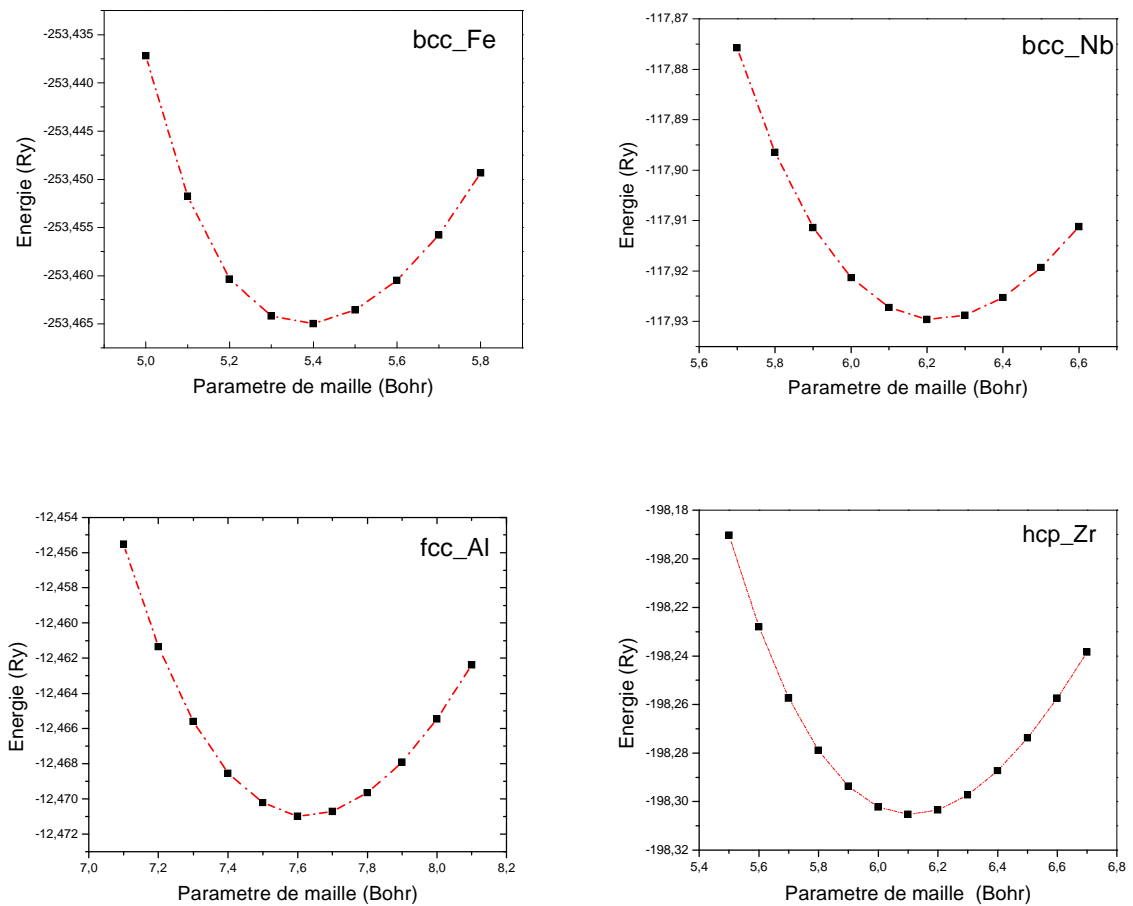


Figure III.1 : Courbes d'optimisation des éléments simples : Fe, Nb, Al et Zr.

Pour chaque courbe, nous remarquons que l'énergie présente un minimum pour un paramètre de maille donné. Ce dernier correspond au paramètre de maille optimisé à la température $T=0$

K qui peut être déterminé à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [47, 48] ainsi que le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression à l'équilibre. Les résultats pour les différents éléments sont consignés sur le tableau III 1 et comparés aux données de la littérature dont nous disposons.

Tableau III.1 Propriétés structurales des éléments simples calculées à (T=0K).

Élément	Paramètre de maille a_0 (Bohr)		c/a	Module de compression B (GPa)		Méthode utilisée
	Notre calcul	Littérature		Notre calcul	Littérature	
Fe (bcc)	5.382	5.420 5.480 5.420		152.8	165.0 168.3	FP-LAPW [49] LSDA [50] Expérimentale [51]
Nb (bcc)	6.222	6.160 6.217		158.4	178.0 173.5	DFPT [52] Expérimentale [53]
Zr (hcp)	6.113	6.105 6.108	1.603 1.593 1.601	91.8	85.0 91.0	Expérimentale [54] FP LMTO [54]
Al (fcc)	7.624	7.653 7.500		76.8	75.9 78.3	Expérimentale [54] DFPT[52]

FP-LAPW: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.

LSDA: Local Spin Density Approximation.

DFPT: Density Functional Perturbation Theory.

FP-LMTO: Full Potential Linear Muffin Tin Orbitals.

Pour les éléments simples: Fe, Nb, Al et Zr, nos résultats sont en bon accord avec l'expérience, ainsi que les autres méthodes citées dans la littérature. En effet, pour le Fe, le paramètre de maille a été bien prédit par la méthode *ab initio* qui a donné un meilleur résultat que celui de la méthode LSDA[50] à l'exception de la méthode FP-LAPW dont le calcul est le plus proche de l'expérience [49] contrairement au calcul du module de compression qui a été légèrement sous- estimé par notre méthode comparé aux résultats de la littérature [49, 50]. Pour le Nb, notre méthode a encore une fois bien estimé le paramètre de maille puisque la valeur calculée est plus proche de l'expérience que la méthode DFPT [52]. Toutefois, le module de compression a été légèrement sous estimé. Pour les deux autres éléments, le Zr et

Al en l'occurrence, les résultats des paramètres structuraux prédits par notre méthode sont acceptables puisqu'ils sont plus proches de l'expérience que ceux des autres méthodes données par la littérature [52, 54].

Une fois que les paramètres structuraux des différents métaux sont déterminés, nous faisons varier la concentration de l'élément Nb dans l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$. Nous obtenons comme résultats les différents composés intermétalliques suivants :

- $x=0$, nous obtenons le composé Fe_2Zr .
- $x=0.25$, nous obtenons le composés $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Nb}_{0.25})$.
- $x=0.5$, nous obtenons le composé $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})$.
- $x=0.75$, nous obtenons le composé $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})$.
- $x=1$, nous obtenons le composé $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Nb}_{0.25})$.

Pour chacun de ces composés contenant le fer (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 montrer l'effet du Niobium sur les propriétés magnétiques de l'alliage. Les paramètres structuraux, calculés pour chaque composé, sont reportés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Propriétés structurales de la phase $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ de structure C15, pour différentes valeurs de x

Composé	Type de calcul	Paramètre de maille a_0 (Bohr)	Module de compression B (GPa)	Moment magnétique (μ_B /atome)
Fe_2Zr	M	13.347	139.5	1.095
	NM	13.070	193.8	/
$\text{Fe}_2(\text{Zr}_{0.75}\text{Nb}_{0.25})$	M	13.252	143.2	1.103
	NM	12.985	204.3	/
$\text{Fe}_2(\text{Zr}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})$	M	13.152	152.3	1.096
	NM	12.899	215.7	/
$\text{Fe}_2(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})$	M	13.046	160.2	1.103
	NM	12.815	231.0	/
Fe_2Nb	M	12.940	166.1	1.083
	NM	12.730	224.2	/

M : Le calcul est magnétique.

NM : Le calcul est non magnétique.

Pour voir si chaque composé est magnétique, nous devons faire la comparaison entre les énergies totales trouvées par les deux types de calcul. Dans ce but, nous avons tracé la courbe donnant la différence énergétique entre les deux états de l'alliage pour chaque concentration de l'élément Nb donnée par la figure III 2.

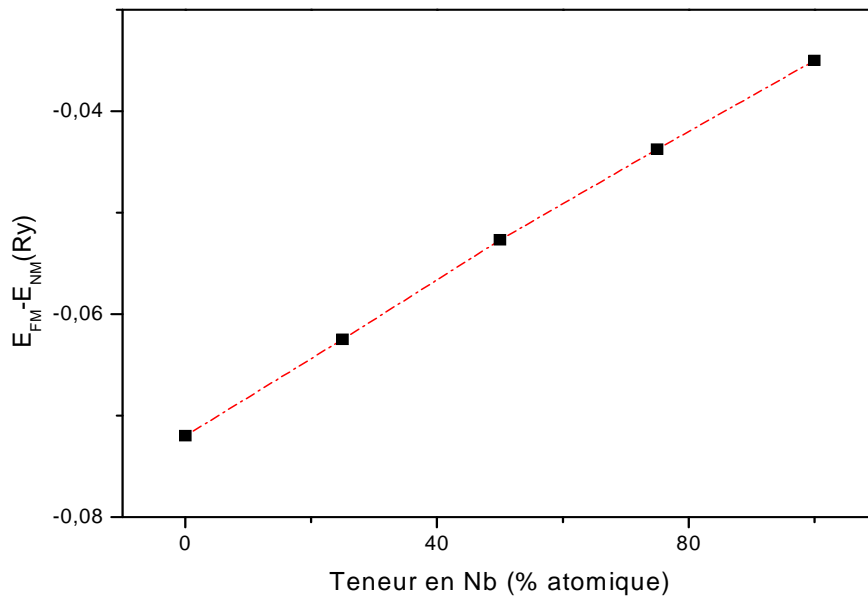


Figure III.2 Différence d'énergie entre l'état magnétique et l'état non magnétique en fonction de la teneur en Nb.

La figure III.2 montre que l'énergie totale de la structure C15 de l'alliage $Fe_2(Zr_{1-x}Nb_x)$ dans son état magnétique est toujours inférieure à celle de l'état non magnétique et cela dans toute la gamme de concentrations de l'élément Nb, ce qui montre que l'alliage est magnétique. Pour la confirmation, nous avons calculé le moment magnétique correspondant à chaque concentration. Les résultats sont portés dans la figure III.3 et montrent que la valeur de ce dernier reste constante pour toutes les concentrations de l'élément Nb. Ce qui confirme le résultat déduit de la figure III.2. Pour la suite de notre travail, nous allons interpréter uniquement les résultats relatifs à un calcul magnétique.

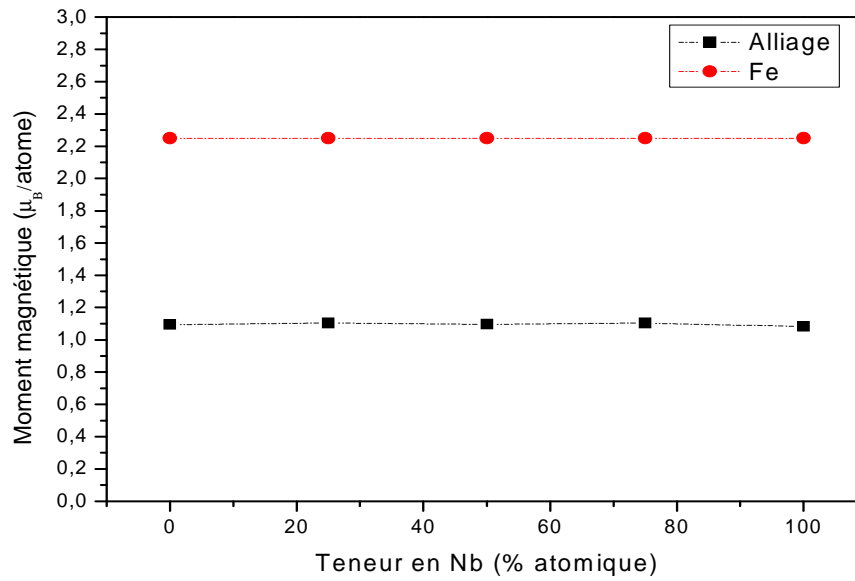


Figure III.3 : Variation du moment magnétique en fonction de la teneur en Nb

Afin d'étudier l'évolution des paramètres structuraux en fonction de la teneur en Nb, nous avons tracé les courbes donnant la variation de ces paramètres dans les Figures III 4 et III 5.

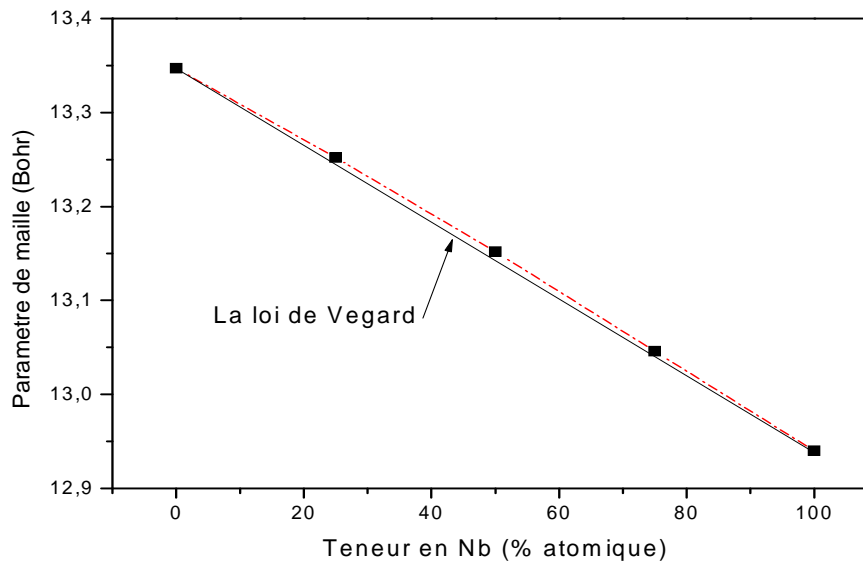


Figure III.4 : Variation du paramètre de maille en fonction de la teneur en Nb.

Nous constatons une diminution monotone du paramètre de maille de la phase C15 avec l'augmentation de sa teneur en élément Nb (contraction du réseau). Cette évolution présente un écart insignifiant (faible écart) par rapport à la loi de Vegard [55] qui prévoit une variation

linéaire du paramètre du réseau avec le taux de substitution x dans les alliages ordonnés. La loi de Vegard [55] est donnée par :

$$a = xa_2 + (1 - x)a_1 \quad \text{III.3}$$

Où a_1 , a_2 et a sont respectivement les paramètres de maille de la matrice (solvant) avant substitution du soluté, de l'élément substitué (soluté) et de la solution solide ordonnée après substitution du soluté et, x le taux de l'élément de soluté dans le solvant.

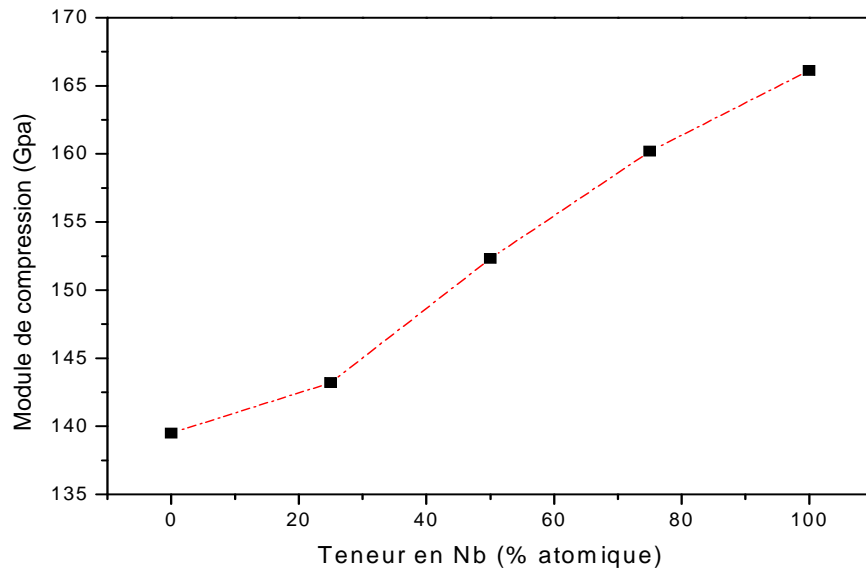


Figure III.5: Variation du module de compression en fonction de la teneur en Nb.

La variation du module de compression B représentée sur la figure III.5 montre que celui-ci augmente d'une façon continue quand la concentration du Nb augmente dans le composé ce qui indique que B dépend linéairement de la concentration de cet élément, 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 [58] ainsi qu'avec le résultat de T P. Kratochvils *et al* [59] 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 avec l'augmentation de la concentration électronique dans les matériaux (avec l'augmentation de l'élément d'addition). Ceci est le cas pour notre alliage avec la substitution du Zr ayant la configuration électronique [Zr] $4d^2 5s^2$ par Nb de configuration [Nb] $4d^4 5s^1$. C'est donc un effet électronique et non pas un effet de taille.

III-2-2 Stabilité de la phase C15

Afin d'étudier la stabilité de la phase C15 de l'alliage $Fe_2(Zr_{1-x}Nb_x)$, nous avons calculé les énergies de formation pour chaque concentration de Nb. L'énergie de formation ΔE_f d'une phase 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 « i » 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 :

$$\Delta E_f = E_T(\text{composé}) - \sum_i x_i E_T^{i0} \quad \text{III.4}$$

Où $E_T(\text{composé})$ est l'énergie totale de la phase cristalline du composé dans son état d'équilibre à la température $T=0$ K.

x_i La concentration de l'élément i dans ce composé,

E_T^{i0} L'énergie totale du cristal i dans son état d'équilibre à la température $T=0$ K.

Pour notre cas, l'énergie de formation se calcule selon l'équation suivante :

$$\Delta E_f^{C15}(Fe_2(Zr_{1-x}Nb_x)) = E_T^{C15}(Fe_2(Zr_{1-x}Nb_x)) - [2E_T^{bcc}(Fe) + (1-x)E_T^{hcp}(Zr) + xE_T^{bcc}(Nb)] \quad \text{III.5}$$

Les énergies de formation ΔE_f de l'alliage $Fe_2(Zr_{1-x}Nb_x)$, ont été calculées pour chaque concentration de Nb. Les résultats sont portés dans le tableau III.3 et figure III.6.

Tableau III.3 : Energie de formation de l'alliage $Fe_2(Zr_{1-x}Nb_x)$ pour différentes concentrations de Nb.

Composé	Energie de formation (eV/atome)
Fe_2Zr	-0.28(8)
$Fe_2(Zr_{0.75}Nb_{0.25})$	-0.24(1)
$Fe_2(Zr_{0.5}Nb_{0.5})$	-0.19(8)
$Fe_2(Zr_{0.25}Nb_{0.75})$	-0.16(7)
Fe_2Nb	-0.14(4)

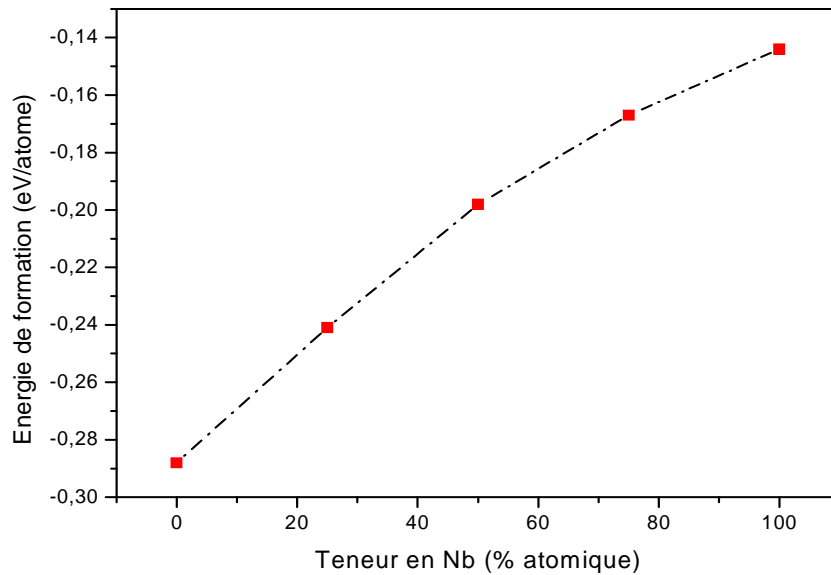


Figure III.6: Variation de l'énergie de formation de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ en fonction de la teneur en Nb.

Nous constatons qu'avec la substitution du Ni au Zr dans la phase C15 de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$, l'énergie de formation augmente (diminue en valeur absolue), ce qui nous renseigne sur l'effet déstabilisant de l'ajout du Nb à la phase C15. Ce dernier améliore donc les propriétés structurales de la phase au détriment de la stabilité.

III-2-3 Evolution des paramètres structuraux de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ en fonction de la température

Nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye pour l'étude de l'évolution des paramètres structuraux (paramètre de maille et le module de compression) dans la gamme de température allant de 0 à 1000K, là où ce modèle reste entièrement applicable. (Pas de transformations allotropiques) les résultats trouvés sont portés sur les figures III.7 et III.8 suivantes:

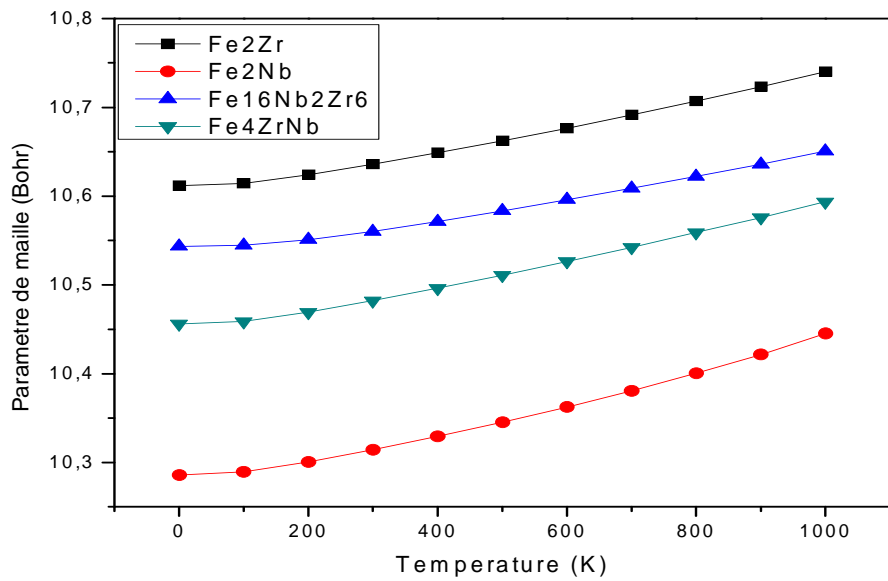


Figure III.7 Evolution du paramètre de maille de la phase C15 de l'alliage $Fe_2(Zr_{1-x}Nb_x)$ en fonction de la température

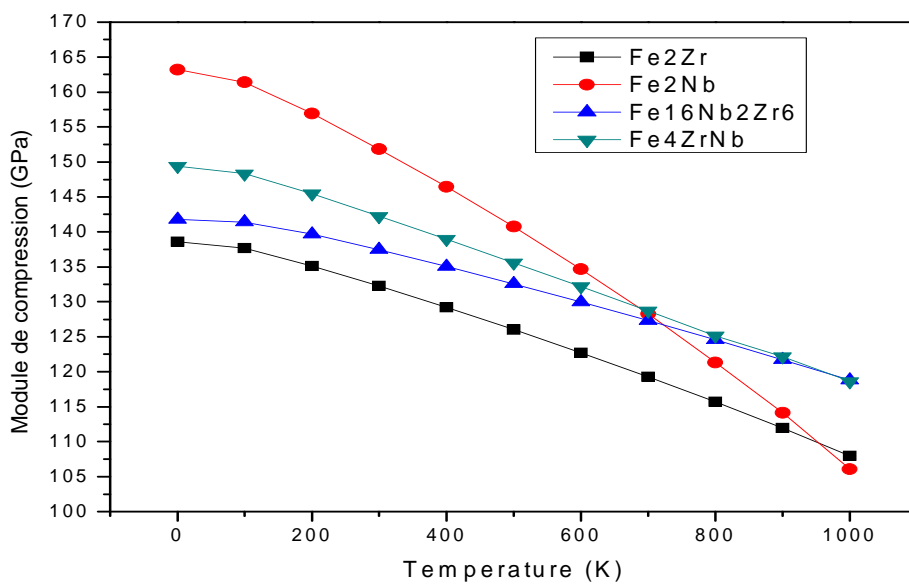


Figure III.8 Evolution du module de compression de la phase C15 de l'alliage $Fe_2(Zr_{1-x}Nb_x)$ en fonction de la température

le paramètre de maille de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ augmente avec l'augmentation de la température. Cette augmentation devient plus importante à partir de la température $T= 200\text{K}$ et cela pour toutes les concentrations de l'élément Nb. Quant au module de compression, ce dernier diminue progressivement de plus de (23%) avec l'augmentation de la température pour les concentrations 0, 50 et 75% de l'élément Nb. La diminution devient plus drastique dans le cas de la substitution totale de l'élément Zr par Nb (plus de 35% de diminution). Ce qui nous montre que le Nb améliore fortement la rigidité de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ a hautes températures.

III-3 Propriétés de la phase $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ dans la structure Heusler L2_1

III-3-1 Propriétés structurales

Nous avons repris le même travail pour l'alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ cristallisant dans la structure Heusler L2_1 , en faisant varier la concentration de l'élément Nb dont chaque valeur correspond à un composé intermétallique donné :

- $x = 0$ nous obtenons le composé Fe_2AlZr .
- $x = 0.25$ nous obtenons le composé $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{0.75}\text{Nb}_{0.25})$.
- $x = 0.5$ nous obtenons le composé $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})$.
- $x = 0.75$ nous obtenons le composé $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})$.
- $x = 1$ nous obtenons le composé Fe_2AlNb .

Pour chacun de ces composés, nous avons effectué deux types de calculs : calcul magnétique et calcul non magnétique (à cause de la présence du Fer). Une minimisation de l'énergie totale par rapport au volume de la maille a été menée pour chaque cas et les paramètres structuraux résultant sont reportés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Propriétés structurales de la phase $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ de structure $L2_1$ pour les différentes valeurs de x .

Le composé	Type de calcul	Paramètre de maille a_0 (Bohr)	Module de compression B (GPa)	Moment magnétique (μ_B /atome)
Fe_2AlZr	M	11.478	136.9	0.153
	NM	11.402	173.0	/
$\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{0.75}\text{Nb}_{0.25})$	M	11.358	171.4	0.116
	NM	11.339	179.4	/
$\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})$	M	11.287	184.5	0.077
	NM	11.276	189.0	/
$\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.75})$	M	11.215	197.4	0.003
	NM	11.215	199.6	/
Fe_2AlNb	M	11.156	211.9	0
	NM	11.156	212.9	/

Afin de mieux préciser l'effet de Nb sur les propriétés magnétiques de l'alliage, nous avons représenté la différence entre les énergies totales calculées par les deux types de calculs; (magnétique et non magnétique), pour toute concentration de l'élément Nb (Figure III.7).

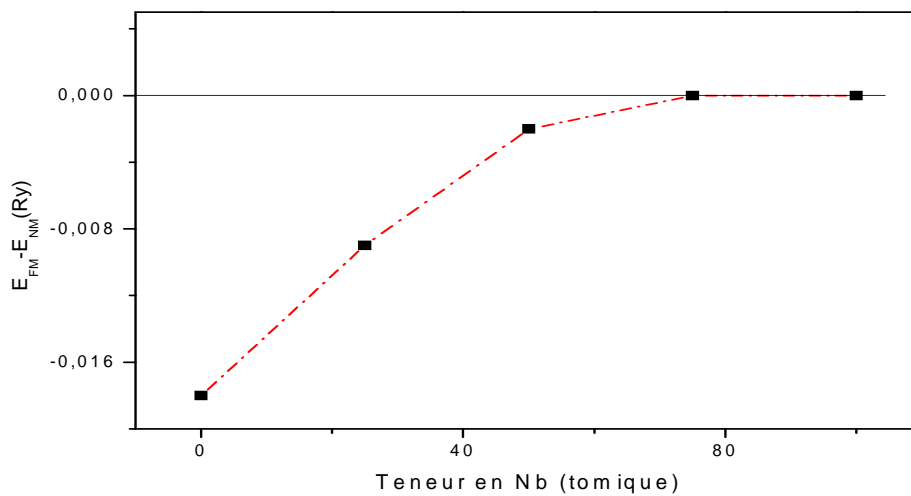


Figure III.7 : Différence en énergie totale entre l'état magnétique et l'état non magnétique en fonction de la teneur en Nb.

D'après la Figure III.7, l'énergie totale de la structure $L2_1$ de l'alliage $Fe_2Al(Zr_{1-x}Nb_x)$ dans son état magnétique est plus basse que celle de l'état non magnétique. Et cela pour des concentrations du Nb allant jusqu'à (75%) à partir de laquelle les énergies deviennent les mêmes pour les deux types de calcul. Ce qui signifie que l'alliage est magnétique pour des petites concentrations de Nb et qu'il devient non magnétique à partir de cette concentration. Ce résultat est confirmé par un calcul du moment magnétique de l'alliage pour différentes concentrations de Nb. Les résultats sont portés dans la figure III.8, et montrent que le moment magnétique de l'alliage s'annule à partir de la concentration ($x = 75\%$) de l'élément de soluté à partir de cette concentration l'alliage devient non magnétique.

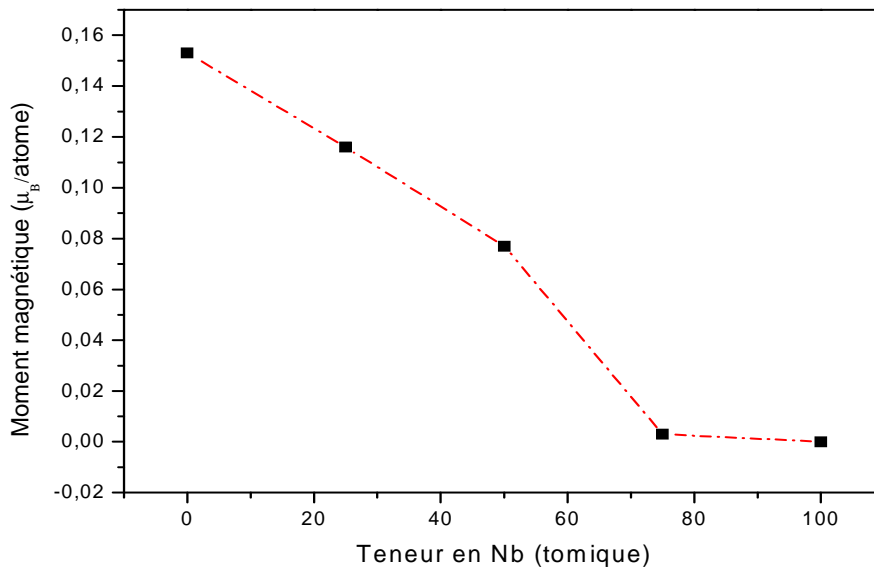


Figure III.8 : Variation du moment magnétique en fonction de la teneur en Nb.

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'évolution des paramètres structuraux de la phase C15 en fonction de sa teneur en Nb. Dans ce but, nous avons représenté les variations du paramètre de maille et le module de compression pour les différentes concentrations de Nb. (Figure III.9 et Figure III.10 respectivement).

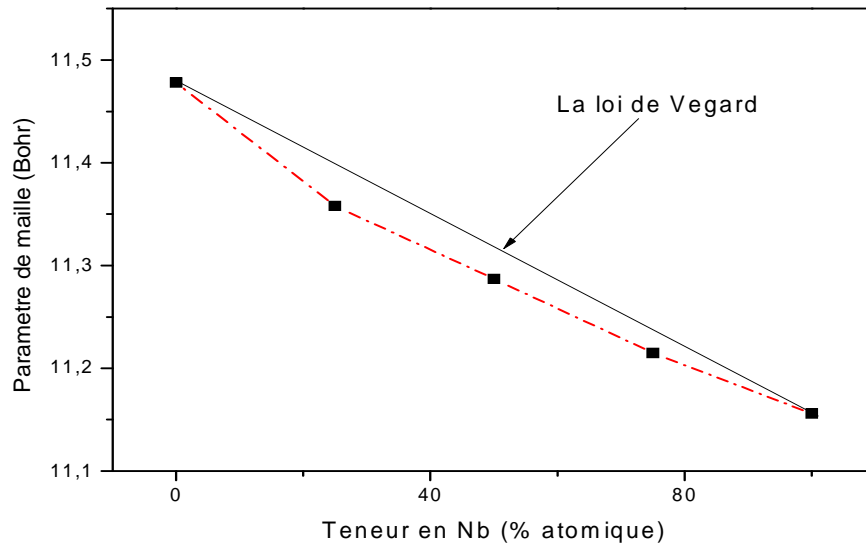


Figure III 9 : Variation du paramètre de maille de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ en fonction de la teneur en Nb.

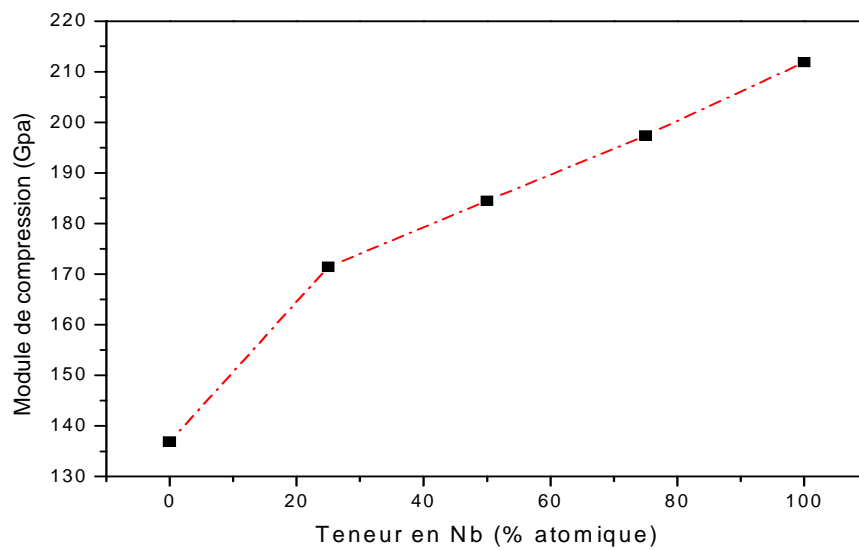


Figure III 10 : Variation du module de compression de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ en fonction de la teneur en Nb.

La substitution du Nb au Zr dans l'alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ de structure $L2_1$ a pour effet de diminuer le volume de la maille et d'augmenter son module de rigidité. Cette variation présente un écart négatif allant jusqu'à 33 % par rapport à la loi de Vegard. Cet écart reflète l'accroissement des forces de cohésion des atomes constituant la solution solide [60].

III-3-2 Stabilité de la phase L₂₁

Afin d'étudier la stabilité de la phase L₂₁ de l'alliage Fe₂Al(Zr_{1-x}Nb_x), nous avons calculé les énergies de formation pour chaque concentration de Nb. Ces énergies calculées par la relation (III.5) à la température T=0 K sont portées dans le tableau III.5 :

Tableau III 5: Energie de formation de l'alliage Fe₂ (Zr_{1-x}Nb_x) pour différentes concentrations de Nb.

Composé	Energie de formation (eV/atome)
Fe ₂ AlZr	-0.27(8)
Fe ₂ Al(Zr _{0.75} Nb _{0.25})	-0.28(8)
Fe ₂ Al(Zr _{0.5} Nb _{0.5})	-0.30(3)
Fe ₂ Al(Zr _{0.25} Nb _{0.75})	-0.32(5)
Fe ₂ AlNb	-0.35(3)

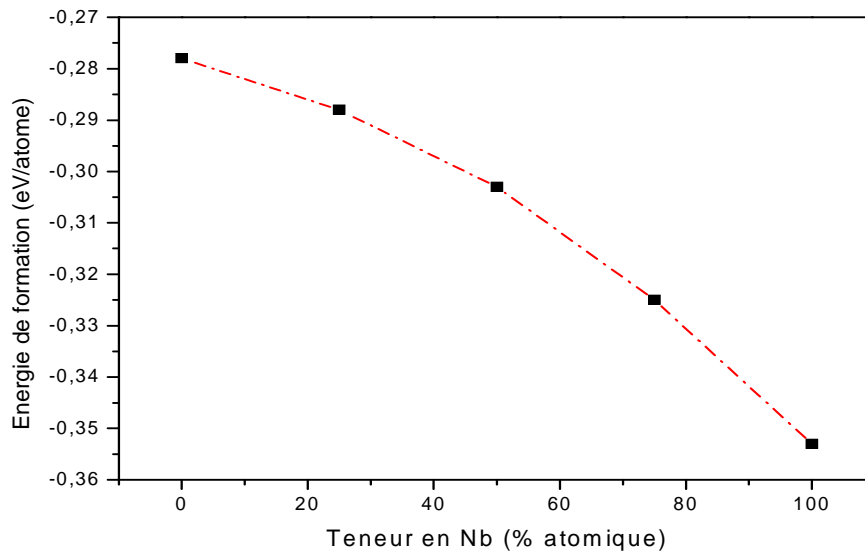


Figure III.11: Variations de l'énergie de formation de l'alliage Fe₂Al(Zr_{1-x}Nb_x) en fonction de la teneur en Nb.

La substitution du Nb au Zr dans l'alliage Fe₂Al (Zr_{1-x}Nb_x) de structure L₂₁ a un effet inverse sur la stabilité de la phase que celui constaté dans le cas de la phase C15. En effet, nous remarquons qu'en fonction de l'ajout du Niobium, l'énergie de formation du composé diminue. (Augmente en valeur absolue). Ce qui nous renseigne sur l'effet stabilisant (cohésif) de l'ajout du Nb à la phase L₂₁.

III-3-3 Evolution des paramètres structuraux de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ en fonction de la température

L'évolution des paramètres structuraux en fonction de la température est représentée sur les figures III.12 et III.13 ci-dessous :

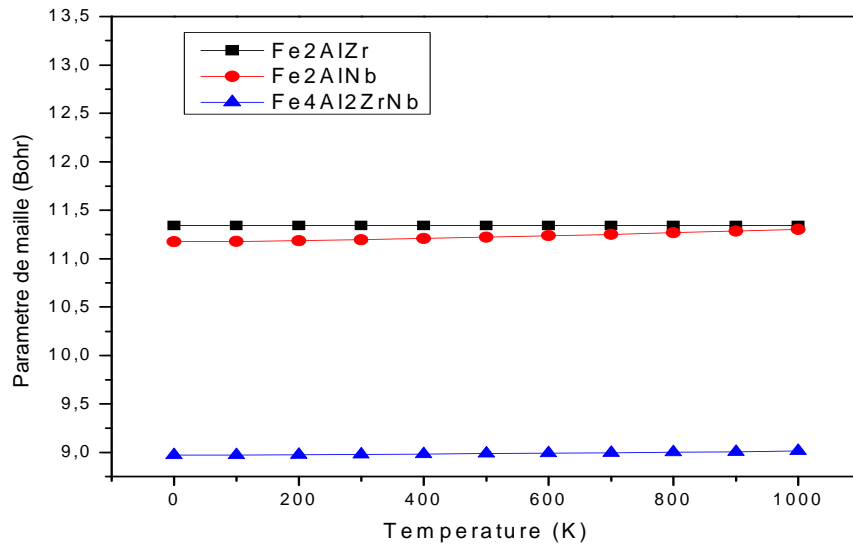


Figure III.12 Evolution du paramètre de maille de la phase $L2_1$ de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ en fonction de la température

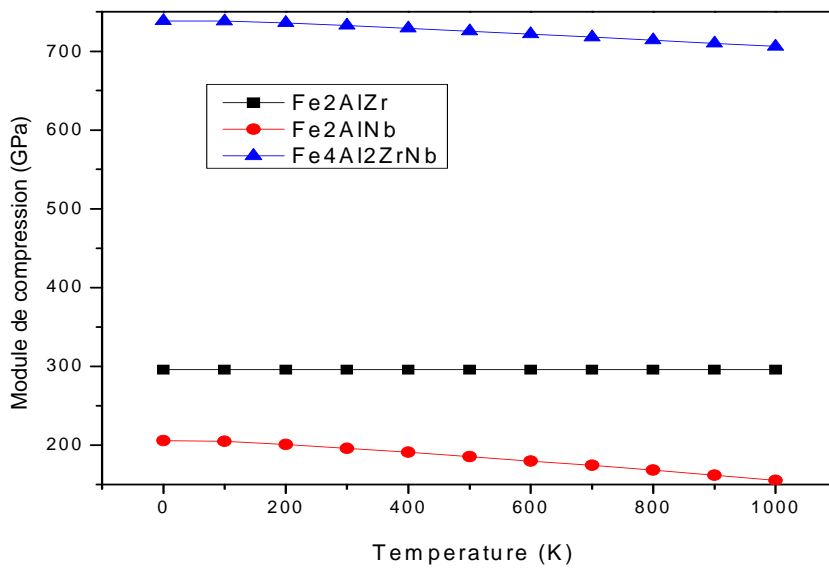


Figure III.13 Evolution du module de compression de la phase $L2_1$ de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ en fonction de la température

La figure III.12 montre que le paramètre de maille des différents composés reste constant dans la gamme température choisie pour notre travail. Pour le module de compression on constate une légère diminution avec l'augmentation de la température pour chacun des composés. Ce qui montre que les effets de la température sur l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ sont modérés

Conclusion

Conclusion

Ce travail ayant pour objectif l'étude des propriétés structurales, énergétiques et thermiques des composés intermétalliques qui précipitent dans les alliages à base de Fe-Al contenant les éléments d'addition Zr et Nb, par une méthode de calcul *ab initio* dite des pseudopotentiels, ainsi que le modèle quasi harmonique de Debye. La méthode des pseudopotentiels est implémentée dans le code PWSCF développé par S. Baroni *et al* [44] pour l'étude des propriétés physiques des matériaux. Nous avons choisi les deux alliages $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ et $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ cristallisant respectivement dans la phase de Laves C15 et Heusler L2₁ en faisant varier la concentration du Nb par pas de (25%) afin de voir ses effets sur les propriétés étudiées.

Avant d'entreprendre l'étude des deux alliages cités auparavant, nous avons effectué l'étude des propriétés structurales des différentes structures des métaux simples afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte. En effet, pour chaque métal pur Fe, Nb, Al et Zr, les résultats trouvés comparés à ceux donnés par la littérature ont montré un bon accord.

Pour les deux phases C15 et L2₁, une minimisation de l'énergie totale par rapport au volume de la maille a été menée pour chaque concentration de Nb, afin de prédire les paramètres structuraux de chaque composé. Les résultats ont montré que les paramètres structuraux des deux phases sont modifiés par la substitution de l'élément de soluté; le paramètre de maille diminue avec cette substitution, tandis que le module de compression augmente, ce qui veut dire que l'élément Nb améliore leur rigidité.

Pour les propriétés magnétiques, nous avons constaté que la substitution de Nb n'avait aucun effet sur le magnétisme de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ puisque son moment magnétique reste constant. Cet alliage est dit magnétique dur. Contrairement au deuxième alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ où le moment magnétique diminue progressivement jusqu'à ce qu'il s'annule. L'alliage était magnétique doux (faible valeur du moment magnétique) pour de faibles concentrations de Nb puis, il devient non magnétique à partir de la concentration 75% de l'élément Nb. En comparant la rigidité des deux alliages, nous avons conclu que le magnétisme réduit la rigidité du matériau.

L'alliage Heusler $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ reste plus rigide que l'alliage Laves $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ après la substitution du Zr. Pour la stabilité des deux phases, nous avons trouvé que les énergies de formation des deux phases varient différemment avec cette substitution; pour la phase L2₁ de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$, Cette énergie diminue avec l'augmentation de sa

teneur en Nb. Contrairement à la phase C15 de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ pour laquelle l'énergie de formation augmente avec l'augmentation de l'élément Nb. On conclut que le Nb possède un effet cohésif sur la phase L2_1 de l'alliage $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$, puisque il améliore ses propriétés structurales tout en diminuant son énergie de formation. Mais il n'a pas cet effet sur la phase C15 de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ puisqu'il améliore ses paramètres structuraux, mais cela au détriment de sa stabilité.

Le modèle quasi harmonique de Debye nous a permis d'étudier l'évolution des paramètres structuraux des alliages $\text{Fe}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ et $\text{Fe}_2\text{Al}(\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x)$ en fonction de la température. Pour le premier cité, et pour chaque concentration de Nb, le paramètre de maille augmente linéairement avec l'augmentation de la température, tandis que le module de compression diminue. Cette diminution devient plus drastique dans le cas de la substitution totale de Zr par le Nb dans la phase ($x=100\%$). Ce qui montre que Nb améliore fortement la rigidité de l'alliage à haute température.

Pour le deuxième, les résultats ont montré que le paramètre de maille des différents composés reste constant malgré l'augmentation de la température. De même pour le module de compression qui observe une légère diminution avec l'augmentation de la température. Ce qui montre que les effets de cette dernière sur cet alliage sont modérés.

En perspectives, nous souhaitons étudier l'effet du Cr, élément anti ferromagnétique sur les propriétés physique de l'alliage $\text{Fe}_2(\text{Zr}, \text{Cr})$ dans les trois phases de Laves, C15, C14, et C36 ainsi que leur stabilité.

Annexes

1 Théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement et d'une façon infinie dans les trois directions de l'espace. En termes mathématiques, si l'on appelle $V(\vec{r})$ le potentiel externe agissant sur les électrons d'un système, la définition précédente impose que:

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$$

Où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct.

En conséquence, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisées par l'invariance translationnelle du réseau, dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau.

Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch, qui stipule que toute fonction d'onde mono électronique d'un réseau cristallin $\phi_k^n(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et par une fonction de même périodicité que le potentiel périodique $U_k^n(\vec{r})$.

$$\phi_k^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_k^n(\vec{r}) \text{ avec } U_k^n(\vec{r} + \vec{R}) = U_k^n(\vec{r})$$

\vec{k} représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB) et n correspond à l'indice de bande.

La base d'ondes planes est complète et orthonormée, et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes, par conséquent la fonction périodique $U_k^n(\vec{r})$ peut être décomposée sur une base discrète d'ondes planes, dont les vecteurs d'ondes appartiennent au réseau réciproque.

$$U_k^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{K}+\vec{k})\vec{r}}$$

Où \vec{K} et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le développement de $\phi_k^n(\vec{r})$ dans la même base devient

$$\phi_k^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{K}+\vec{k})\vec{r}}$$

A partir de cette équation, les seules inconnues restant à déterminer sont les coefficients $C_{\vec{K}}^{\vec{k},n}$, donc le théorème de block a permis de transformer le problème consistant à résoudre un nombre infini d'équations mono électroniques en celui de la résolution d'un nombre fini d'équations mono électroniques pour un nombre infini de points k , dans un volume fini (zone de Brillouin). Et afin de réaliser une interpolation optimale, des méthodes permettant de réaliser l'échantillonnage discret de l'espace des points k ont été développées. Comme exemple, on peut citer la méthode d'échantillonnage de type Monkhorst [42] qui a été utilisée dans notre travail.

La décomposition en ondes planes des fonctions d'onde $\phi_k^n(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide des séries de Fourier:

$$\phi_k^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{\vec{k},n} e^{i(\vec{K}+\vec{k})\vec{r}} \quad \text{avec } n = 1,2,\dots,\dots,N_e$$

Où \vec{K} et \vec{k} représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et un vecteur d'onde de l'espace réciproque appartenant à la première zone de Brillouin.

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie, toutefois en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes N_{PW} peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{K} et \vec{k} . En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (*cut-off*). E_{cut} qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique. (Les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique).

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{K} + \vec{k}|^2 < E_{cut}$$

Qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes N_{PW} :

$$N_{PW} \approx N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2}$$

Où N_k est le nombre de vecteurs \vec{k} à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée, et le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

Références bibliographiques

- [1] A. Kellou, Thèse de Doctorat, U.D.L (Sidi-Bel-Abbes), (2004).
- [2] N. Zibouche, Mémoire de Magister, USTHB Alger, (2008).
- [3] M. Boufenghour, Thèse de Doctorat, U.M Constantine, (2005).
- [4] M. Martinez Celis, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [5] D. Colas, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2004).
- [6] F. Moret, R. Baccino, P. Martel, L. Guetaz, Journal de physique IV, Vol6, (1996).
- [7] C. Kittel, Physique de l'état solide, 5ème ed, Dunod, (1983).
- [8] J. C. Charmet, Mécanique du Solide et des matériaux.
- [9] M. Gerl, J. Issi, Ttraité des matériaux, Tome 8, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), (1997).
- [10] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli, Introduction à la science des matériaux, 2ème éd, (1995).
- [11] A. F. Gourgues, J. M. Haudin, Matériaux pour l'ingénieur, (2010).
- [12] F. Hadj Larbi, Mémoire de Magister, USTHB Alger, (2006).
- [13] M. Durand-Charre, La microstructure des aciers et des fontes, Ed SIRPE, Paris, (2003).
- [14] U. R. Kattner, W. J. Boettinger, Journal of Electronic Materials, Vol 23, No 7, (1994).
- [15] Wayne, W. Scanlon, Science New Series, Vol 142, No 3597, (1963).
- [16] <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/alloys/index.html>.
- [17] A. I. Taub, R. L. Fleischer, Science New serie, Vol 243, No 4891, (1989).
- [18] C. T. Liu, J. O. Stiegler, Science New serie, Vol 226, No 4675, (1984).
- [19] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, Intermetallics 12, (2004).
- [20] D. J. Thoma, J. H. Perepezko, Journal of alloys and compounds 224, (1995).
- [21] C. T. Liu, J. H. Zhu, M. P. Brady, C. G. McKamey, L. M. Pike, Intermetallics 8, (2000).
- [22] Y. Hishinuma et al, Journal of Nuclear Materials, (2004).
- [23] R. L. Johnston, R. Hoffmann, Z. anorg, Allg. Chem. 616, (1992).
- [24] J. H. Zhu, L. M. Pike, C. T. Liu, P. K. Liaw, Acta mater, Vol 47, No 7, (1999).
- [25] S. Asano, S. Ishida, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 70, (1987).
- [26] E Laves, H. Witte, Metallwirt 15, (1936).
- [27] A. Kellou, N. E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, Journal of applied physics, Vol 94, No 5, (2003).

- [28] Xinlin Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, V. Pomjakushin, M. Palm, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 29, No 6, (2008).
- [29] K. Benabadji, Mémoire de Magister, (A B B) Tlemcen, (2009).
- [30] C. Frayet, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (2004).
- [31] J. C. Slater, *Phys Rev*, Vol 81, No 3, (1951).
- [32] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys Rev*, Vol 136, No 3B, (1964).
- [33] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods*, (2006).
- [34] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys Rev*, Vol 140, No 4A, (1965).
- [35] U.V. Barth, L. Hedin, *Solid State phys, J. Phys*, Vol 5, (1972).
- [36] D. M. Coperly, B. J. Alder, *Phys Rev Lett*, Vol 45, No 7, (1980).
- [37] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys Rev, Lett* 77, (1996).
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys Rev*, Vol 78, No 7, (1997).
- [39] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys RevB*, Vol 45, No 23, (1992).
- [40] B. Meyer, J. Grotendorst, S. Blugel, *Computational, Nanoscience*, D. Marx (Eds.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, Vol. 31, (2006).
- [41] D. J. Singh, L. Nordstrom, *Pseudopotentials and the LAPW Method*, 2 Ed, (2006).
- [42] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys RevB*, Vol 13, No 12, (1976).
- [43] D. Vanderbilt, *Phys Rev B*, Vol 41, No 11, (1990).
- [44] S. Baroni, S. D. Gironcoli, A. D. Corso, *Rev of modern Physics*, Vol 73, (2001).
- [45] A. Kellou, T.Grosdidier, C. Coddet, H. Aourag, *Acta Materialia*, (2005).
- [46] M.A. Blanco *et al*, *Computer Physics Communications* I58, (2004).
- [47] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A*, (1944).
- [48] V.G. Tyuterev, N. Vast, *Computational Materials science*, Volume 38, issue 2, (2006).
- [49] C. Jing, S. X. Cao, J. C. Zhang, *Phys. Rev B* 68, (2003).
- [50] W. Zhong, G. Overney, D. Tomanek, *Phys. Rev B* 47, (1993).
- [51] S. De Gironcoli, *Phys. Rev B* 51, (1995).
- [52] C. L. Fu, K. M. Ho, *Phys. Rev B* 28, (1983).
- [53] G. Jomard, T. Petit, A. Pasturel, *Phys. Rev B* 59, (1999).
- [54] R. Gaudoin, W. M. C. Foulkes, *J. Phys. Condens. Matter* 14, (2002).
- [55] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Editions Dunod (Paris), 1964.
- [56] M. Oussadou, Mémoire de Magister, USTHB Alger, (2008).
- [57] P. Jax, T P. Kratochvil, P. Haasen, *Acta Metal*, Vol. 18, (1970).
- [58] B. Alili, Mémoire de Magister, USTHB Alger, (1988).