

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE
Faculté de physique



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En: PHYSIQUE

Spécialité : Matériaux et Composants

Par : M^{elle} SOUADIA Zohra

Sujet :

Modélisation des propriétés thermiques des alliages intermétalliques FeAl, Fe₂AlZr, Fe₂AlNb, Fe₂Zr et Fe₂Nb.

Soutenu publiquement, le : 03 / 07 /2012, devant le Jury composé de

Mr. N.BELLEJOUDI	Professeur, à l'USTHB	Président
M ^{elle} . B. ALILI	Maître de Conférences /A, à l'USTHB	Examinatrice
Mr. N.BENREKAA	Maître de Conférences /A, à l'USTHB	Examinateur
Mr. A.KELLOU	Professeur, à l'USTHB	Directeur de Mémoire

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de physique théorique de la Faculté de Physique à l'USTHB, sous la direction de Monsieur *KELLOU Abdelhafid*.

Tout d'abord mes remerciements au bon dieu de m'avoir donné la force pour franchir un pas vers le chemin de savoir et de réaliser ce modeste travail.

Je tiens à témoigner à mon directeur de mémoire de toute ma gratitude et à lui exprimer mes profonds remerciements de m'avoir permis de profiter de son savoir et de ses conseils judicieux. Je le remercie infiniment pour son soutien, sa patience et son suivi permanent jusqu'à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur *N.BELDJOUDI*, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de présider le jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Mademoiselle *B. ALILI*, Maitre de Conférences à l'USTHB, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce mémoire.

Je remercie également Monsieur *N. BENREKAA*, Maitre de Conférences à l'USTHB, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres de l'équipe de recherche de physique théorique et particulièrement Madame *M. GALLOUZE* et Monsieur *M. BOUATELI* pour leurs aide constante et encouragements.

J'exprime toute ma gratitude et mes profonds sentiments à mes parents, je dédie ce travail à mes frères et sœurs et à toute ma famille.

Enfin, je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Je n'oublie pas de remercier toutes mes amies pour leurs encouragements et l'aide.

SOMMAIRE

Introduction générale	3
------------------------------------	----------

Chapitre I

Les liaisons atomiques dans les alliages et les intermétalliques

I.1 Les liaisons atomiques dans les alliages	5
I.1.1 Liaison ionique	5
I.1.2 Liaison covalente	6
I.1.3 Liaison métallique	7
I.1.4 Liaison de Van der Waals	7
I.1.5 Liaison hydrogène	8
I.2 Les alliages intermétalliques	8
I.2.1 Alliages intermétalliques du système fer-aluminium	8
I.2.2 Phases de Laves	12
I.2.3 Phases d'Heusler	16

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1 Méthodes ab initio	18
II.1.1 Systèmes à N corps	18
II.1.2 Approximation de Born Oppenheimer	19
II.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	20
II.2.1 Théorie de Hohenberg et Kohn	20
II.2.2 Equations de Kohn et Sham	21
II.2.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation	24
II.3 Théorie des pseudo- potentiels	25
II.4 Le code PWSCF	26

Chapitre III

Etude théorique des propriétés thermiques

III.1 Les phonons	28
III.2 Modèle d'Einstein	28
III.3 Modèle de Debye	31
III.3.1 Modèle harmonique de Debye	31
III.3.2 Modèle quasi- harmonique de Debye	34

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.I Propriétés structurales	36
IV.I.1 Eléments simples	37
IV.1.2 Propriétés structurales des composés binaires et ternaires	40
IV.1.2.1 Composés binaires	40
IV.1.2.2 Composés ternaires	44
IV.II Propriétés thermiques	47
IV.II.1 Eléments simples	47
IV.II.2 Composés binaires	53
IV.II.3 Composés ternaires	58
Conclusion générale	63
Référence.....	66

Introduction générale

Les alliages intermétalliques constituent une classe de matériaux de structure pour des applications dans des domaines très variés [1] tels que : le domaine spatial, automobile et aéronautique. Dans le domaine spatial, la réalisation de projets tels que les avions supersoniques permettrait de développer et d'explorer l'espace en réduisant les coûts d'accès. Ces avions supersoniques peuvent être conçus pour décoller et atterrir comme les avions conventionnels, et seraient réutilisables, ce qui permettrait de réduire leur coût. Pour augmenter les performances du véhicule, il faut des matériaux plus légers pour réduire la masse de l'avion et le coût d'accès. Il semble donc que la mise au point de matériaux légers et résistants en température, soit l'une des conditions majeures à l'aboutissement de ce projet.

Parmi ceux-ci, les aluminures font l'objet d'une attention particulière depuis plusieurs dizaines d'années. En effet, ces derniers se démarquent par leur capacité à supporter des températures élevées, et évoluer dans des milieux corrosifs ou oxydants, ainsi que par une faible masse volumique [2]. Au sein de cette famille, les aluminures de fer présentent d'intéressantes propriétés pour le développement des produits industriels et plus particulièrement pour le développement de nouvelles gammes d'aciers plus légers possédant des propriétés mécaniques intéressantes.

Les aluminures de fer ont des caractéristiques très intéressantes pour des applications mécaniques à hautes températures et, à la différence d'autres aluminures, ils présentent l'intérêt supplémentaire d'être composés d'éléments non stratégiques. Les principales raisons qui limitent leur application sont leur fragilité à température ambiante et la forte diminution de la ductilité à basses températures. Ils sont caractérisés par la limite d'élasticité et la résistance au fluage à hautes températures. Le comportement de la fragilité aux basses températures de ces composés est attribué à de nombreux phénomènes tels que : La fragilisation environnementale en présence de vapeur d'eau, ou d'une autre source d'hydrogène et le durcissement. Ainsi que la fragilisation lacunaire.

La solution prometteuse pour améliorer les propriétés mécaniques des composés fer-aluminium à basses températures et à hautes températures, consisterait à réduire le coefficient de diffusion de l'élément d'addition tout en précipitant une seconde phase durcissante. Il semble possible d'atteindre ce but par l'ajout de nouveaux éléments aux alliages binaires. Par exemple, l'addition de bore au FeAl améliore légèrement la ductilité en renforçant les

jointes de grains par ségrégation inter granulaire. D'autres éléments comme le Mo, le Ni et le Zr augmentent la ductilité à température ambiante et la résistance aux températures élevées.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, énergétiques et thermiques, du composé FeAl dans la structure B2 et des composés : Fe_2Zr , Fe_2Nb , Fe_2AlZr et Fe_2AlNb , qui précipitent comme seconde phase dans la structure B2. Nous avons appliqué la méthode ab initio, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité combinée à la méthode des pseudo-potentiels, on utilise le code PWSCF (Plane Waves Self Consistent Field) pour étudier les stabilités des phases. Ainsi que le modèle quasi harmonique de Debye pour étudier l'évolution du paramètre de maille, module de compression, dilatation thermique et capacité calorifique en fonction de la température.

Ce travail est partagé en quatre chapitres : Le premier chapitre est consacré aux considérations théoriques et généralités sur les liaisons atomiques dans les alliages et les intermétalliques. Dans le deuxième chapitre, nous rappelons les fondements de la DFT et les principes de la méthode des pseudo-potentiels. Le troisième chapitre est consacré à l'étude théorique, des propriétés thermiques. Le quatrième chapitre contient les résultats obtenus présentés en deux parties. Dans la première partie d'une part, nous présentons les propriétés structurales et l'enthalpie de formation. Dans la deuxième partie, d'autre part nous présentons les propriétés thermiques.

Chapitre I

Les liaisons atomiques dans les alliages et les intermétalliques

Une liaison atomique est le lien qui permet à des atomes d'être retenus à proximité les uns des autres. Ce lien, de nature électromagnétique, est associé aux électrons présents dans les atomes. Il existe plusieurs types de liaisons atomiques. Dans ce chapitre nous allons présenter les types de liaisons dans les alliages et les intermétalliques.

I.1 Les liaisons atomiques dans les alliages

Toutes les liaisons ont une origine commune: l'attraction électrostatique entre les charges positives du noyau atomique et les charges négatives des électrons. Il y a des forces électrostatiques d'attractions et de répulsions entre les charges électriques des électrons et des noyaux. L'équilibre entre ces forces conduit à l'existence d'une distance d'équilibre entre deux atomes, caractéristique de la liaison considérée. Les liaisons entre atomes assurent la cohésion du matériau et en particulier sa déformabilité, sa conductivité (thermique, électrique...), ses propriétés magnétiques, sa fragilité et sa densité. La «taille» d'un atome ou d'un ion dépend du type de liaison existant, à travers les positions relatives les plus probables de deux entités voisines (minimum d'énergie). On distingue ci-dessous les liaisons selon la nature de l'interaction concernée :

I.1.1 Liaison ionique

La liaison ionique est basée sur le transfert effectif d'un ou plusieurs électrons entre les couches périphériques d'un métal fort et un non-métal fort. Le métal est donneur potentiel d'électron(s), le non-métal est un accepteur d'électrons. Un exemple type est le sel de cuisine NaCl: Les atomes Na et Cl échangent un électron pour atteindre, tous deux, la structure du gaz rare le plus proche (figure I.1). Les ions Na^+ et Cl^- ainsi formés s'attirent mutuellement. La combinaison ionique se réalise de manière à obtenir la neutralité électrique du cristal. A l'état solide, il se constitue un édifice très stable et très compact [3].

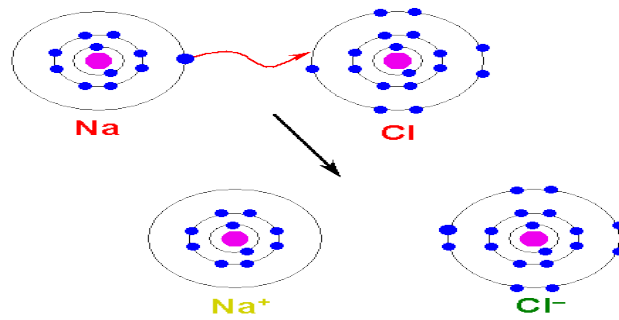


Figure I.1: Liaison ionique – NaCl

En général la liaison ionique est non dirigée. Il existe trois types de force dans le noyau responsable de cette liaison :

- ❖ Force d'attraction qui agit à très petite distance entre deux charges différentes, appelée interaction forte.
- ❖ Force de répulsion qui agit entre deux charges identiques, appelée interaction coulombienne.
- ❖ Force d'interaction faible, qui si le bilan énergétique le permet, transforme un proton en un neutron et un positron.

I.1.2 Liaison covalente

La liaison covalente est une liaison forte et très stable, elle est basée sur un échange bilatéral d'un ou plusieurs électrons célibataires entre deux non-métaux ayant la même électronégativité. Chaque d'eux étant à la fois donneur et à la fois accepteur d'électron(s). La liaison covalente H-H réalise un judicieux compromis entre les forces d'attraction entre noyaux et électrons, et les forces de répulsions entre noyaux [3] (figure I.2).

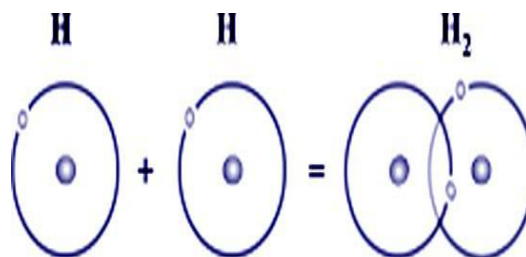


Figure I.2: Liaison covalente - H₂

I.1.3 Liaison métallique

Les éléments métalliques s'ionisent facilement, leurs atomes possédant un faible nombre d'électrons sur la couche externe, la mise en commun d'un ou de plusieurs électrons dans un nuage « délocalisé », forme la liaison métallique [4]. Ces électrons sont faiblement liés au noyau et ils peuvent facilement en être arrachés. Les atomes sont alors transformés en ions positifs. Les électrons arrachés aux atomes sont mis en commun entre tous ces atomes. Ils constituent un nuage ou gaz électronique qui assure la cohésion de l'ensemble, comme le montre la figure I.3, et donc tous ces atomes ont perdu au moins un électron. La liaison métallique est donc un ensemble d'ions $+$. Chaque charge $+$ est entourée par une charge $-$. Cette liaison est très intense, plusieurs eV (environ 5 eV) [3].

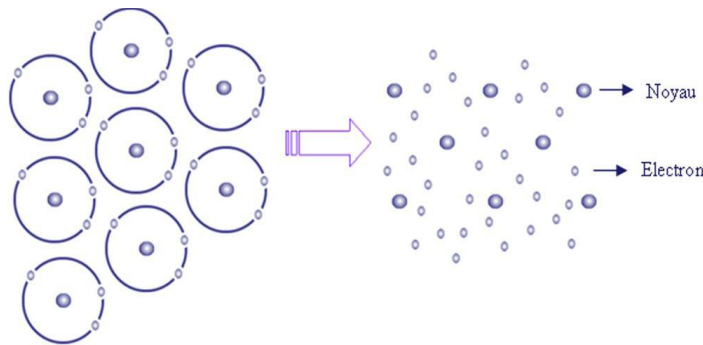


Figure I.3: Représentation schématique de la liaison métallique

I.1.4 Liaison de Van der Waals

C'est une liaison faible, qui est due à l'attraction électrostatique entre doublets électrons-noyau des molécules. Un terme attractif entre eux, d'origine dipolaire et varie en r^{-6} . Si la symétrie des charges d'un atome existe en moyenne dans le temps (neutralité électrique), la distribution instantanée autour du noyau ne l'est pas, créant un moment dipolaire aléatoire. Ce moment induit un moment similaire sur un atome voisin et les deux dipôles ainsi formés s'attirent. Ces liaisons sont responsables de l'état liquide des gaz à basse température, lorsque l'agitation thermique est trop faible pour les rompre.

I.1.5 Liaison hydrogène

Elle vient d'une résonance entre deux positions d'un proton entre deux anions voisins fortement électronégatifs (O^{-2} , F^{-}), elle a donc un caractère ionique marqué. On la retrouve dans l'eau, la glace, les sels hydratés, les polymères organiques (acides...) et inorganiques (notamment les liants hydrauliques tels que les ciments).

I.2 Les alliages intermétalliques

Le terme « intermétalliques » désigne la classe des matériaux obtenus par combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques ou non métalliques, et dont la structure cristalline est différente de celle des métaux qui le constituent. Pour désigner ces composés, de nombreux auteurs utilisent, soit le terme « d'alliages intermétalliques », soit celui de « composés intermétalliques ». Dans ces composés, les forces de liaison entre atomes de natures différentes (A-B) sont plus fortes que celles entre atomes identiques (A-A ou B-B), leur structure cristallographique est ordonnée [5,6].

Les intermétalliques présentent certaines propriétés spécifiques « les caractéristiques mécaniques rapportées à la densité » très intéressantes, notamment pour remplacer les superalliages utilisés en aéronautique dans les applications aux hautes températures. Initialement, ces composés étaient employés comme phases durcissantes, puis ils ont été isolés afin de les développer comme principal composant dans différentes applications, et non plus comme une phase mineure, en profitant de leurs propriétés magnétiques ($Fe_3(Si,Al)$, Ni_3Fe), comme alliages à mémoire de forme (CuZn-Al) ou bien comme barrière thermique (NiAl, CoAl). Parmi les nombreux matériaux intermétalliques existants, ceux correspondant au système fer-aluminium font l'objet de cette étude.

I.2.1 Alliages intermétalliques du système fer-aluminium

Sur le plan technologique, les alliages à base de fer sont toujours d'une importance capitale puisqu'on les retrouve, sous une forme ou sur une autre, dans tous les domaines. Les aciers et les fontes constituent (en masse) environ 90 % de la production mondiale des matériaux métalliques. L'importance technologique de ces alliages repose sur plusieurs facteurs. Ils sont bon marché et peuvent acquérir des propriétés très variées notamment en

recourant aux traitements thermiques et à l'addition d'éléments d'alliages. Ce qui permet de les adapter aux exigences de fabrication et de les utiliser dans divers domaines [7].

Les alliages intermétalliques du FeAl sont devenus l'objet d'attentions particulières, ils ont été découverts en 1932 [8], qui 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 [9], en vue d'application dans le nucléaire, jusqu'à plus récemment pour des applications comme matériaux structuraux pour l'aéronautique, l'automobile ainsi que les échangeurs de chaleur et les turbines à gaz [9]. 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 [10].

I.2.1.1 Structure cristallographique du système fer-aluminium

Le composé FeAl cristallise dans un système cristallographique nommé B2. Cette structure ordonnée. Elle peut être décrite comme une maille cubique simple avec un motif de deux atomes $(0, 0, 0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Les atomes du métal de transition occupent l'une de ces positions tandis que les atomes d'aluminium occupent l'autre. Ainsi chaque espèce d'atomes a huit atomes de l'autre espèce pour plus proche voisin. La figure I.4 représente la structure du FeAl.

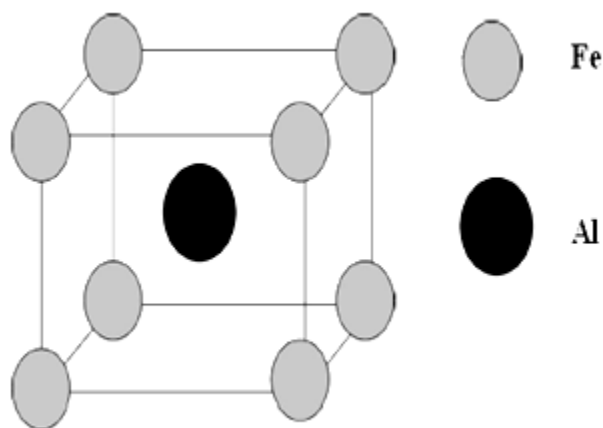


Figure I.4: Structure cristallographique de FeAl.

I.2.1.2 Diagramme d'équilibre de phases du système binaire FeAl

Le diagramme d'équilibre des phases du système binaire FeAl est présenté sur la figure (I-5). Du côté gauche du diagramme on peut voir que la solubilité de l'aluminium en fer est dans la gamme de plusieurs pourcent. A partir de 12 % d'Al, des phases intermétalliques se produisent. Au contraire, la solubilité du fer dans l'aluminium est près de zéro, et qui a comme conséquence une formation rapide des phases inter-faciales quand du fer est dissous dans l'aluminium. Selon la teneur en aluminium les phases Fe_3Al , FeAl, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 et $FeAl_3$ sont formées, respectivement, ces phases ont une résistance élevée pour des températures supérieures à 600 °C et qui augmente avec le contenu d'aluminium [10].

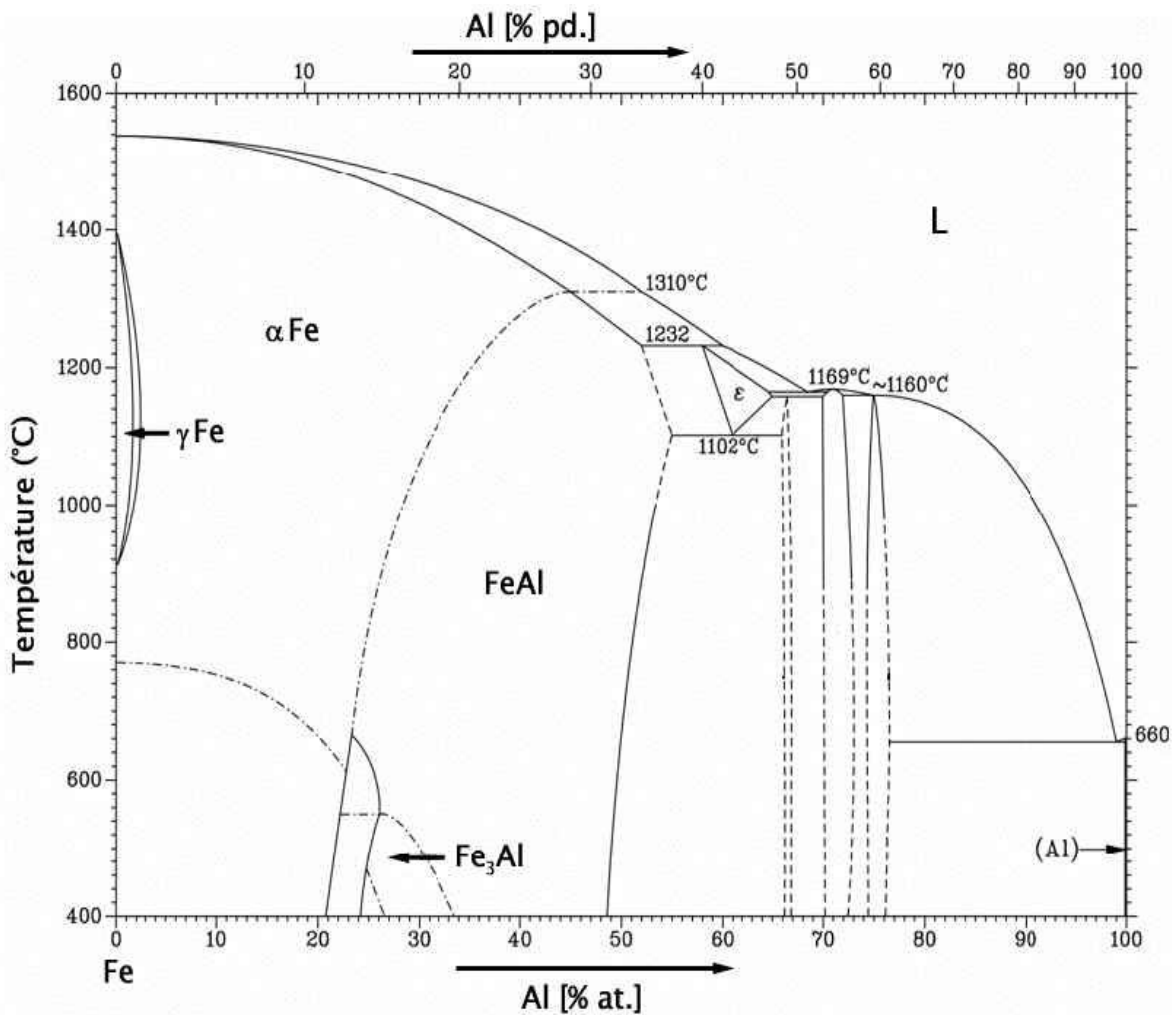


Figure I.5: Diagramme d'équilibre de phases du système FeAl.

Au cours de cette étude nous nous intéresserons en particulier aux alliages basés sur le composé stœchiométrique FeAl. La phase ordonnée B2 existe dans un large domaine de composition et de température. Elle est comprise, en composition, entre 34 et 52 % d'Al à température ambiante. La température de fusion de FeAl augmente lorsque la teneur en fer augmente, de 1330°C pour le composé stœchiométrique elle passe à 1420°C pour l'alliage FeAl40 [11]. Un alliage hyper-stœchiométrique est un alliage riche en aluminium, par contre un alliage hypostœchiométrique c'est un alliage riche en fer.

I.2.1.3 Propriétés physiques des alliages FeAl

a. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des aluminures de fer ont été étudiées à température ambiante et aux hautes températures. En particulier, la ductilité à la température ambiante et la limite d'élasticité aux hautes températures.

La ductilité de ces alliages diminue avec l'augmentation de la teneur en Al. La présence des structures ordonnées B2 cause une diminution de la ductilité par rapport à celle de la structure désordonnée alpha [12,13]. La ductilité peut aussi être affectée par des facteurs extrinsèques. En effet, l'addition d'un troisième élément, en plus de l'environnement et des traitements thermiques, fait que l'alliage Fe 40% at. Al (dopé par le bore, par exemple) montre une ductilité plus élevée que celle de l'alliage non dopé, ceci est attribué à la ségrégation des atomes de bore aux joints de grains [14]. Ils ont récemment découvert que la ductilité limitée des aluminures du fer à température ambiante est affectée par des facteurs extrinsèques, essentiellement par l'attaque environnementale. Ceci a été fait dans le cas des échantillons testés sous-air, sous vide ou bien sous un mélange de H₂ et Argon où la fragilisation est attribuée à l'atome d'hydrogène généré par la réaction avec la vapeur d'eau. En conséquence, éviter l'attaque environnementale peut conduire à l'amélioration de la ductilité. L'addition d'un troisième élément tels que le Ni et le Zr peut aussi améliorer la ductilité à la température ambiante et la résistance aux températures élevées.

L'augmentation de la teneur en Al fait augmenter la limite élastique des alliages du système FeAl, ceci est dû au fait que l'aluminium avec le fer donnent une structure plus dure [12,15].

b. Propriétés magnétiques

Les alliages fer-aluminium ont une structure cubique centrée pour des concentrations en aluminium inférieures à 50% at. Al. Leurs propriétés dépendent fortement du degré d'ordre atomique [16]. Pour les alliages contenant entre 30 à 50 at. % Al, à température ambiante, il n'y a pas de moment magnétique associé aux atomes de fer. Le degré d'ordre dans les intermétalliques FeAl a une importante influence sur leurs propriétés magnétiques. La transition ordre-désordre induit un changement significatif sur le magnétisme de ces alliages [17]. Il est bien connu qu'une déformation mécanique provoque un désordre dans tous les alliages ordonnés de FeAl, cet effet produit une forte augmentation de la magnétisation de ces alliages et fait aussi introduire une transition ferromagnétique dans les alliages qui sont normalement paramagnétiques [18,19]. Cependant, l'expérience sur des alliages FeAl, déformés mécaniquement, montre une diminution très importante du magnétisme lorsque ces alliages sont chauffés entre 150 °C et 200 °C. Les mesures calorimétriques montrent un large pic exothermique induit par le changement local des atomes de Fe [18] et par les effets volumiques [20].

I.3 Phases de Laves

Les phases de Laves ont été découvertes par James Friauf en 1927 [21]. Fritz Laves a étudié leur structure d'une manière exhaustive dans les années 30 [22]. Leur nom dérive donc des noms de ces deux chercheurs: (les phases de Friauf-Laves). Ces phases possèdent une structure compacte ordonnée, périodique à différencier des structures des éléments constitutifs. La formule chimique des phases Laves est AB_2 pour les composés stœchiométriques.

Les phases de Laves présentent de très bonnes propriétés mécaniques [23]. Par exemple, des recherches en cours visent sur l'utilisation des précipités fins des phases de Laves dans les turbines des métaux afin d'améliorer leur essai fatigue [24]. Il y a plusieurs applications fonctionnelles et structurales. Pour les applications fonctionnelles, on peut citer l'utilisation des alliages Fe_2Tb et Fe_2Dy comme des transducteurs magnéto-élastiques et les alliages Cr_2Zr et Fe_2Zr comme des matériaux à stockage d'hydrogène, en raison de la magnétostriction et la grande capacité d'absorption d'hydrogène qu'ils affichent [25]. Les alliages V_2Hf et V_2Zr ont été utilisés comme des matériaux supraconducteurs à températures critiques élevées. Récemment, les alliages Cr_2Hf , Cr_2Nb et Cr_2Ti ont été

développés pour des applications structurales à hautes températures en raison de leurs points de fusion élevés et leurs bonnes propriétés mécaniques. 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 à température ambiante [25]. Ce problème on peut le surmonter en combinant ces phases avec d'autres phases plus ductiles [26].

Les phases de Laves peuvent se présenter dans trois structures cristallines, C15 (MgCu_2), C14(MgZn_2) et C36 (MgNi_2).

I.3.1 Structure (C15) type MgCu_2

C'est une structure cubique à faces centrées définie par le groupe d'espace ($Fd\bar{3}m$). Les atomes de Cu s'arrangent en tétraèdres, chaque tétraèdre étant joint par les sommets et les atomes de Mg occupent les espaces libres entre les tétraèdres, formant entre eux un réseau de type diamant. Cette structure contient huit unités formulaires (u.f) dans la maille conventionnelle ou deux (u.f) dans la maille primitive. Il y a donc au total 24 atomes par maille [27]. La figure I.6 représente la structure C15 de MgCu_2 ou les coordonnées atomiques sont regroupées dans le tableau I.1 [27].

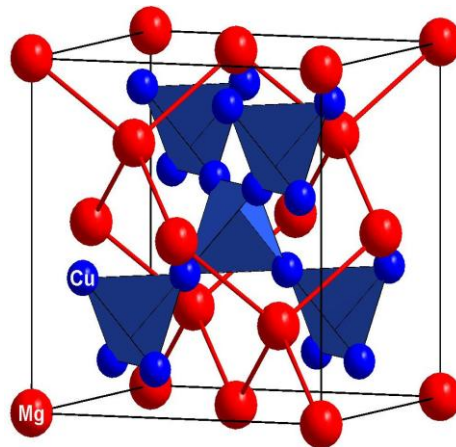


Figure I.5: Structures cristallines des phases de Laves : MgCu_2 (C15) [28].

Tableau I.1: Coordonnées atomiques (x, y, z) et occupation des différentes positions de Wyckoff pour le composé MgCu_2 de structure C15.

Atome	Positions de Wyckoff	x	y	z	occ
Mg	$8a$	$5/8$	$5/8$	$5/8$	8
Cu	$16d$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	16

I.3.2 Structure (C14) type MgZn_2

C'est une structure hexagonale et définie dans le groupe d'espace ($P63/mmc$). Les atomes de Zn s'arrangent toujours en tétraèdre, mais ces tétraèdres sont alternativement joints par les bases et par les sommets. Elle contient quatre atomes (u.f) par maille primitive ou maille conventionnelle, c'est-à-dire, 12 atomes par maille [27]. La figure I.6, représente la structure C14 pour le MgZn_2 . Les coordonnées atomiques sont regroupées dans le tableau I.2 [28].

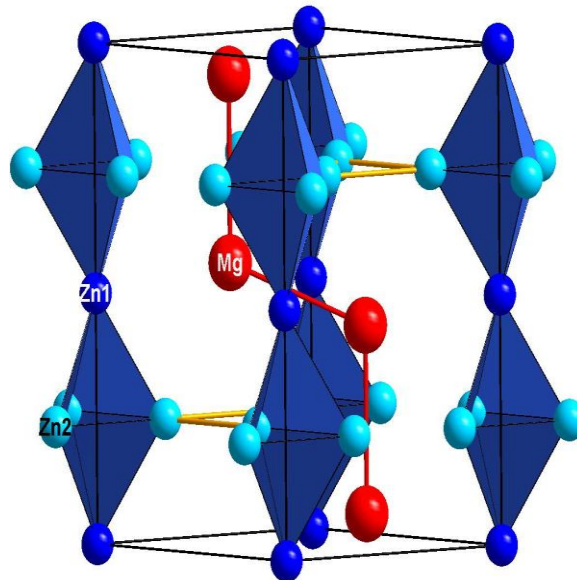


Figure I.7: Structures cristallines des phases de Laves : MgZn_2 (C14) [28]

Tableau I.2: Coordonnées atomiques (x, y, z) et occupation des différentes positions de Wyckoff pour le composé $MgZn_2$ de structure C14.

Atome	Positions de Wyckoff	X	y	z	occ
Mg	4f	1/3	2/3	Z=1/16	4
Zn1	2a	0	0	0	2
Zn2	6h	X=1/16	2X	1/4	6

I.3.3 Structure C36 type $MgNi_2$

C'est une structure hexagonale avec une maille doublée selon l'axe c par rapport à la structure C14. Elle est définie dans le même groupe d'espace que la structure C14 [27] et contient 8 motifs par maille primitive, c'est-à-dire, 24 atomes par maille. La figure I.8 représente la structure C36 pour le $MgNi_2$. Les coordonnées atomiques sont regroupées dans le tableau I.3 [27].

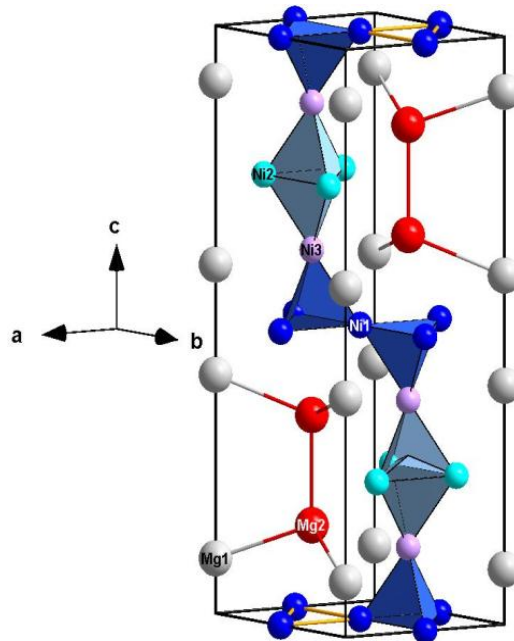


Figure I.8: Structures cristallines des phases de Laves [28] : $MgNi_2$ (C36)

Tableau I.4: Coordonnées atomiques (x, y, z) et occupation des différentes positions Wyckoff pour le composé $MgNi_2$ de structure C36.

Atome	Positions de Wyckoff	X	y	z	Occ
Mg1	4f	1/3	2/3	$z=0.655$	4
Mg2	4e	0	0	$z=0.094$	4
Ni1	4f	1/3	2/3	0.125	4
Ni2	6h	$x=0.16$	2x	1/4	6
Ni3	6h	1/2	0	0	6

I.4 Phases d'Heusler

Les phases d'Heusler de formule générale X_2MnY sont des composés définis ternaires, où X est un matériau ferromagnétique et Y un métal spin polarisé. Découvertes au début du siècle dernier par half-Heusler [29], ces matériaux ont suscité un grand intérêt puisque certains de ces alliages, comme Cu_2MnAl ou Cu_2MnSn , présentent un caractère ferromagnétique bien à température ambiante que composés à partir de métaux « non magnétiques ». En ce qui concerne l'alliage de Ni_2GaMn [30] et Ni_2AlMn , ils ont récemment été rapportés que leur transition martensitique peut être contrôlée non seulement par la température, mais aussi par le champ magnétique externe [31,32]. D'autre part, que l'alliage d'Heusler Fe_2AlV a été trouvé pour afficher les propriétés semi-conductrices [33], il est censé être le matériau thermoélectrique de la prochaine génération.

I.4.1 Caractéristiques cristallographiques

La structure de ces alliages est de type $L2_1$, de groupe d'espace ($Fm\bar{3}m$), et est constituée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées. Cette structure possède 4 atomes par maille élémentaire. Les atomes X occupent les sites (0.25, 0.25, 0.25) et (0.75, 0.75, 0.75), l'atome de manganèse le site (0.5, 0.5, 0.5) et l'atome Y le site (0, 0,0). La figure I.9 représente la structure X_2MnY .

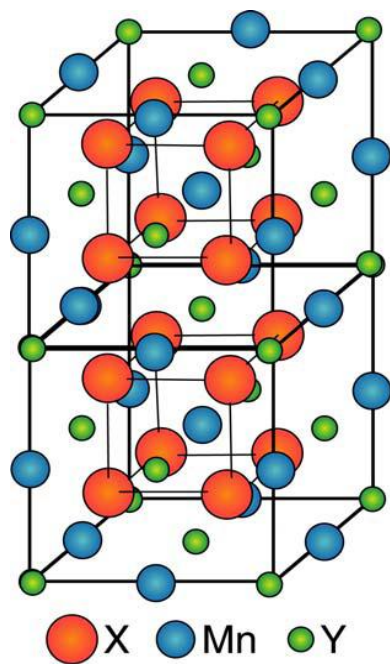


Figure I.9: structure cristalline de l'alliage d'Heusler X_2MnY .

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'étude à l'échelle quantique des propriétés physico-chimiques d'un cristal périodique est l'un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide. A présent, beaucoup de systèmes théoriques ont été proposés pour interpréter les mesures expérimentales, prévoir de nouveaux effets et modéliser de nouveaux matériaux à partir des calculs *ab initio*.

II.1 Méthodes *ab initio*

Le terme *ab initio* en calcul physique désigne « à partir des premiers principes », c'est-à-dire sans aucun paramètre expérimental utilisé. Ces méthodes permettent de calculer l'énergie totale, la densité de charge et la structure de bandes électroniques des molécules et des cristaux. Elles utilisent la théorie de la fonctionnelle de la densité (modélisation des interactions électron-électron) et la théorie des pseudo-potentiels (modélisation des interactions ion-électron), qui sont basées sur la résolution des équations du mouvement (équation de Schrödinger) pour l'obtention d'une fonction d'onde d'un système à N corps.

II.1.1 Systèmes à N corps

Les résolutions et l'obtention des propriétés électroniques des solides passent par le traitement d'un problème à N -corps. En effet, un solide est composé de M noyaux autour desquels gravitent N électrons. Toutes ces particules interagissent entre elles, forment des liaisons et participent à des réactions chimiques. Un solide est donc un système quantique comportant $(M + N)$ particules en interactions. Ces particules vérifient l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \tag{II.1}$$

Avec H l'opérateur hamiltonien, ψ la fonction d'onde du système et E son énergie. L'hamiltonien non relativiste décrivant ce système s'écrit :

$$H = T_n + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_e \quad (\text{II.2})$$

Où T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle de répulsion des noyaux, V_{ne} l'énergie potentielle d'attraction des électrons par les noyaux, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion des électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons. La solution de l'équation (II. 1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est impossible de résoudre un tel système à l'heure actuelle. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, on est contraint à faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [34].

II.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est basée, sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Par conséquent, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux sont considérés comme figés. Le mouvement des électrons peut ainsi être considéré comme découplé du mouvement du noyau, ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger.

L' hamiltonien se réduit alors au terme de l'énergie cinétique des électrons, T_e , le potentiel dû à l'interaction électron-électron, V_{ee} , et l'énergie potentielle des électrons dans le potentiel extérieur engendré par les noyaux gelés, V_{ne} . Ceci est formellement écrit comme suit [35]:

$$H^{elec} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{II.3})$$

Soit

$$H^{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.4})$$

D'où Z représente la charge des noyaux et $r_{\alpha i}$ sa position. r_{ij} correspond à la position des électrons.

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

La DFT consiste à déterminer à partir de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn [36].

II.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [36]. Les deux théorèmes sont comme suit :

- **Théorème 1:** L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe V_{ext} donné.

$$E = E(\rho) \quad (\text{II. 5})$$

- **Théorème 2:** La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.6})$$

Les conséquences des deux théorèmes fondamentaux de la DFT sont que la variation du potentiel externe implique une variation de la densité. L'équation d'énergie des fonctions mono-électroniques est alors décrite par l'expression :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r)V_{ext}(r)d^3r \quad (\text{II.7})$$

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F_{HK}[\rho]$.

II.2.2 Equations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham [37], publiées en 1965, rendent la DFT comme un outil pratique pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ils proposèrent d'écrire la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ comme suit:

$$F_{HK}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (\text{II.8})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree et $V_{ext}[\rho]$ inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Supposant que nous connaissons la fonctionnelle d'échange-corrélation V_{xc} , nous pouvons maintenant écrire :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.9})$$

Cette équation peut être interprétée comme la fonctionnelle de l'énergie des particules non interagissant entre elles soumises à deux potentiels extérieurs V_{xc} , V_{ext} , avec l'hamiltonien de Kohn et Sham correspondant.

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (\text{II.10})$$

Avec

$$V_{xc} = \delta V_{xc}[\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (\text{II.11})$$

$$V_{ext} = \delta E_{ext}[\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (\text{II.12})$$

$$V_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II.13})$$

La somme des trois termes ($V_H + V_{xc} + V_{ext}$) représente un potentiel effectif local, V_{eff} . La densité de l'état fondamental est donnée par la somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

Où les fonctions d'onde 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.

$$H_{KS} \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (II.15)$$

Pour obtenir la densité de l'état fondamental pour n'importe quel système à plusieurs corps, on utilise le cycle d'auto cohérence.

❖ Cycle d'auto-cohérence

Dans les approximations que nous avons utilisé, la recherche des fonctions d'ondes Ψ_i , aussi bien que les énergies ε_i , et la détermination de la densité électronique sont séparées et exécutées de façon hiérarchique. Il est donc nécessaire de déterminer de façon répétée les couples (Ψ_i, ε_i) qui résolvent les équations de Kohn et Sham pour une densité de charge fixée. La figure (II .1) représente le cycle d'auto-cohérence [35].

La première étape consiste, de façon générale, à la superposition des densités atomique (ρ^{at}) en vue de générer la densité de la charge cristalline initiale :

$$\rho^i = \rho^{cristal} = \sum_{at} \rho^{at} \quad (II.16)$$

Cette densité d'entrée est ensuite utilisée au sein de l'équation de Poisson afin de générer le potentiel coulombien correspondant V_C [38]. Ce potentiel ressemble à la somme du potentiel de Hartree (contribution classique à V_{e-e}) et du potentiel nucléaire (V_{n-n}). Le potentiel effectif est alors obtenu en sommant cette contribution coulombien au terme d'échange et corrélation, V_{xc} . Le potentiel effectif et la densité électronique $\rho(\vec{r})$ sont utilisés afin de construire l'hamiltonien électronique. Les équations de Kohn et Sham mono-électronique sont alors résolues afin d'accéder aux couples (Ψ_i, ε_i) . Une fois les fonctions d'ondes à un électron sont déterminées, une nouvelle densité électronique (ρ^{i+1}) est générée par la somme du module de leur carré sur l'ensemble des états occupés. Cette densité électronique de sortie (ρ^{i+1}) est « mélangée » à la densité de départ (ρ^i) et réintroduite dans le cycle jusqu'à obtenir d'une densité de charge auto-cohérence. Le critère de convergence peut être électronique, mais également l'énergie totale du système en vertu du principe variationnel [35]. Le cycle d'auto-cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT) est représenté dans la figure II.1.

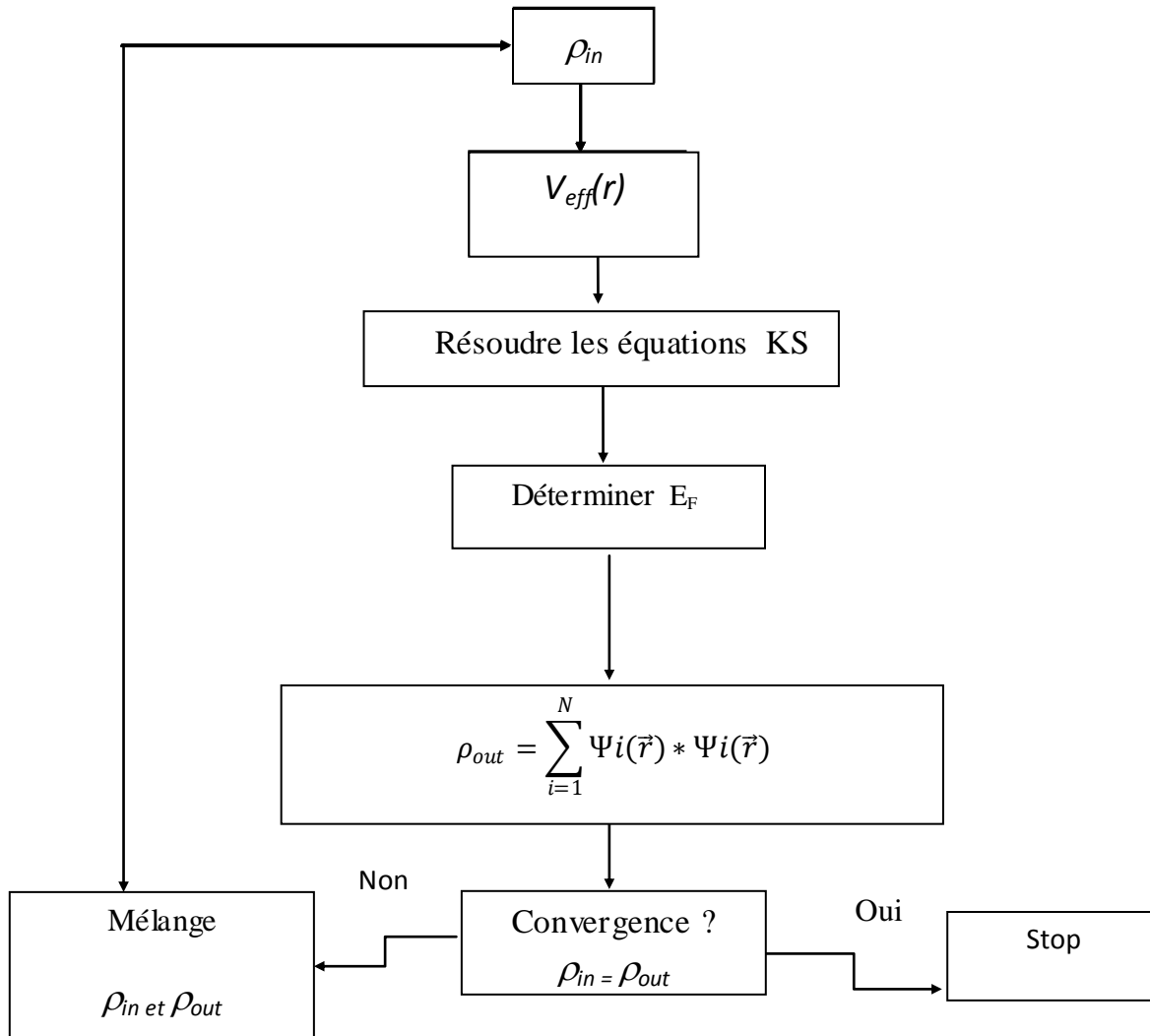


Figure II.1: Cycle d'auto-cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.2.3 Fonctionnelle d'échange et de corrélation

On peut classer deux approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation; l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.2.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point [39,40]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons homogène de même densité $\rho(r)$. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.17})$$

Les valeurs ε_{xc} ont été paramétrées à partir des calculs Monte Carlo, pour un gaz d'électrons homogènes interaction.

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit alors:

$$V_{xc}^{LDA} = \delta E_{xc}[\rho(r)] / \delta \rho(r) \quad (\text{II.18})$$

Kohn et sham ont aussi utilisés cette approximation, pour les systèmes magnétiques polarisation de spin, ils ont renommé l'approximation de la densité local de spin (LSPA) où l'énergie d'échange et de corrélation devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et spin bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.19})$$

Par sa construction, on s'attend à ce que la LDA soit une bonne approximation pour des densités qui varient lentement dans l'espace. Bien que cette condition ne soit pas

toujours vérifiée pour des systèmes réels, la LDA s'est avérée remarquablement appropriée pour une grande variété de systèmes. Néanmoins, la LDA donne une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs, ce qui n'est très surprenant, car cette grandeur partiellement de l'état fondamental. Il a été également noté que les énergies de cohésion des solide sont systématique surestimées, et que l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent [41]. En plus les distances de liaison à l'équilibre sont souvent faiblement sous-estimées, mais l'erreur peut atteindre 10 % dans les petits systèmes.

II.2.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une amélioration de la LDA est l'approximation du gradient généralisé, GGA (Generalized Gradient Approximation) [42,43]. Dans cette approximation, le gradient de la densité est incorporé dans l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.20})$$

De façon générale, la GGA est améliorée par rapport à la LDA dans un certain nombre de propriétés, comme l'énergie de liaison et l'énergie de cohésion. Par exemple, la LSDA a montré que l'état fondamental du fer est non magnétique de structure à face centrée. Ce résultat est en contradiction avec les observations expérimentales qui montre que l'état fondamental du fer est ferromagnétique de structure centrée (bcc). Par contre la GGA donne l'état fondamental correct donné expérimentalement [44].

II.3 Théorie des pseudo-potentiels

Les propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que des électrons de cœur, parce que les électrons de cœur sont les électrons des couches électroniques les plus basses en énergie, très localisés et fortement liés au noyau de l'atome. Ils sont en résultat peu affectés par l'environnement chimique de l'atome et ne participent pas (ou peu) aux liaisons chimiques ou à la cohésion du solide. Dans l'approximation des pseudo-potentiels, le potentiel coulombien du noyau et des électrons de cœur V_{ne} , est fixé (c'est l'approximation des cœurs gelés) [45], et remplacé par un potentiel effectif qui agit sur les électrons de valence. La figure II.2 illustre

schématiquement l'intérêt de remplacer un potentiel «tout électron» par un pseudo-potentiel : les oscillations, coûteuses en temps de calcul, sont atténuées.

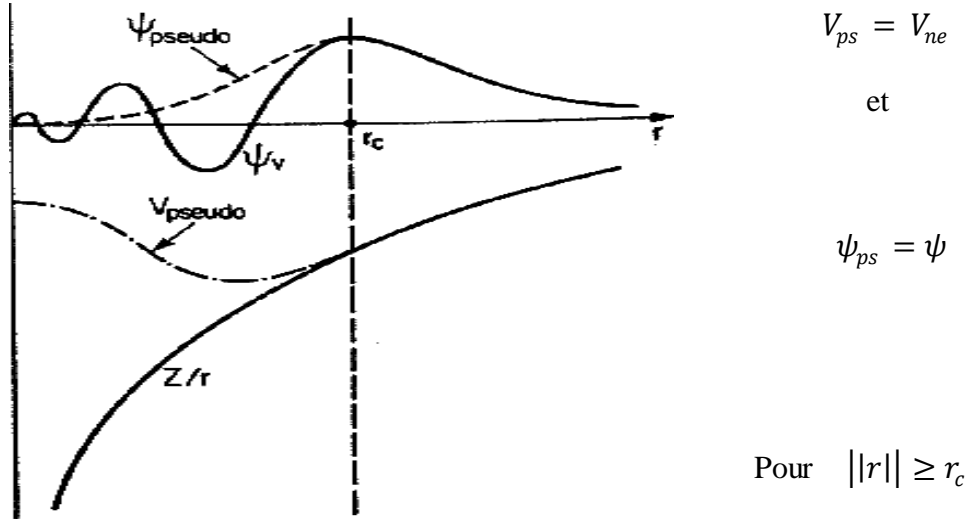


Figure II.2: Représentation schématique du remplacement d'une fonction d'onde tous électrons $\psi(r)$ et du potentiel du cœur $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde ψ_{ps} et un pseudo-potentiel V_{ps} respectivement.

II.4 Le code PWSCF

Le code PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent Field) dont les fondements sont donnés par S. Baroni et al [46], c'est un code de l'énergie, qui utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la théorie de la fonctionnelle perturbation de la densité (DFPT), la méthode des pseudo-potentiels et les ondes planes. 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 (www.pwscf.org). L'organigramme du code PWSF est représenté dans la figure II. 3.

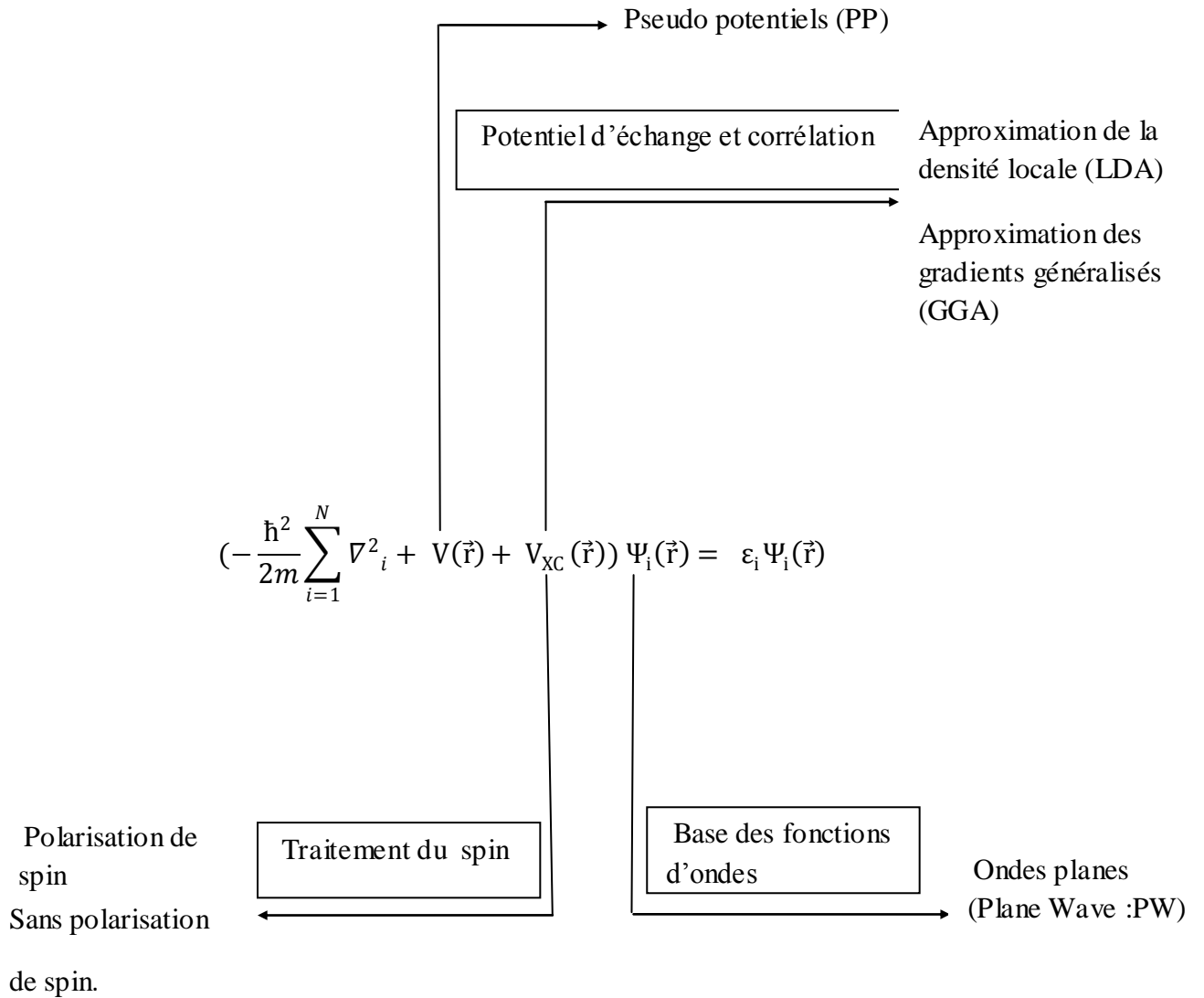


Figure II.3: Organigramme du code PWSF.

Chapitre III

Etude théorique des propriétés thermiques

Les atomes s'organisent dans les cristaux pour former des structures cristallines bien définies. Si on se place à 0 K, les atomes sont fixes dans leurs positions d'équilibre. Si on augmente la température, les atomes vont vibrer autour de leurs positions d'équilibre. L'énergie d'une vibration est quantifiée et le quantum d'énergie est appelé phonon (par analogie avec les photons). Dans ce chapitre, nous allons présenter les modèles de Debye et d'Einstein pour étudier la capacité calorifique d'un solide cristallin associée. Les premières théories quantiques de la chaleur spécifique du réseau, dues à Einstein et Debye.

III.1 Les phonons

Les phonons sont l'équivalent en mécanique quantique d'une catégorie particulière de mouvement vibratoire connus sous le nom de modes normaux de vibration en mécanique classique. Un mode normal de vibration est un mode dans lequel chaque élément d'un réseau vibre à la même fréquence. Ces modes ont une grande importance, notamment parce que tout mouvement de type vibratoire dans un solide peut être représenté comme la superposition d'un certain nombre de modes normaux de vibration de fréquences différentes: ils peuvent être compris comme les vibrations élémentaires du réseau, où chaque atome le formant peut être vu comme un oscillateur harmonique, dans l'oscillateur harmonique, le module de compression a calculé pour un volume donné $B = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \right)_{V_0}$; ce qui donne une parabole symétrique (régime harmonique) [47].

III.2 Modèle d'Einstein

En physique statistique et en physique du solide, le modèle d'Einstein est un modèle permettant de décrire la contribution des vibrations du réseau. Ces vibrations sont quantiques, c'est-à-dire que les énergies de chaque mode normal de vibration ne peuvent prendre que des valeurs discrètes $\hbar\omega$. Ce modèle repose donc sur la dualité onde-particule des phonons et sur le fait que les N oscillateurs harmoniques vibrent à

la même fréquence (de manière isotrope). Il est souvent utilisé pour donner une approximation d'une partie du spectre de phonons, en particulier pour les phonons optiques [48].

III.2.1 Energie interne

L'énergie d'un oscillateur harmonique à une dimension vibrant à la fréquence ω_E est $\langle n \rangle \hbar \omega_E$ avec n un nombre quantique. Pour N oscillateurs à une dimension, ayant tous la même fréquence, l'énergie moyenne du système est donnée par :

$$U = N \langle n \rangle \hbar \omega_E = \frac{N \hbar \omega_E}{e^{\frac{\hbar \omega_E}{k_B T}} - 1} \quad (\text{III.1})$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue.

III.2.2 Capacité calorifique du réseau

La chaleur spécifique est la dérivée par rapport à la température de l'énergie interne. Celle-ci peut être calculée soit à volume constant et l'on obtient la chaleur spécifique à volume constant, C_v , soit à pression constante et l'on obtient la chaleur spécifique à pression constante, C_p .

Expérimentalement, la valeur de C_p peut être mesurée, mais la valeur de C_v est habituellement calculée. Dans le cas des solides, la différence entre ces deux quantités est très faible. Pour un gaz parfait monoatomique, cette différence est bien plus grande puisque $\frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{3}{2}$. La chaleur spécifique, ou capacité calorifique, d'un solide est liée à sa structure atomique. La capacité à volume constant est définie par :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{N \omega_E^2 \hbar^2}{e^{\frac{\hbar \omega_E}{\tau}} - 1} \frac{e^{\beta \hbar \omega_E}}{(e^{\beta \hbar \omega_E} - 1)^2} \quad (\text{III.2})$$

Avec $\tau = k_B T$

Sachant que la température d'Einstein est définie par $\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B}$, dans un modèle tridimensionnel (on remplace N par $3N$ car chaque atome a trois degrés de liberté), la capacité calorifique devient [48] :

$$C_v = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left[e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1\right]^2} \quad (\text{III.3})$$

La figure III.2, donne la chaleur spécifique mesurée en fonction de la température d'un solide à $3N$ oscillateurs de même fréquence [49] obtenue expérimentalement, comparée aux valeurs obtenues par le modèle d'Einstein.

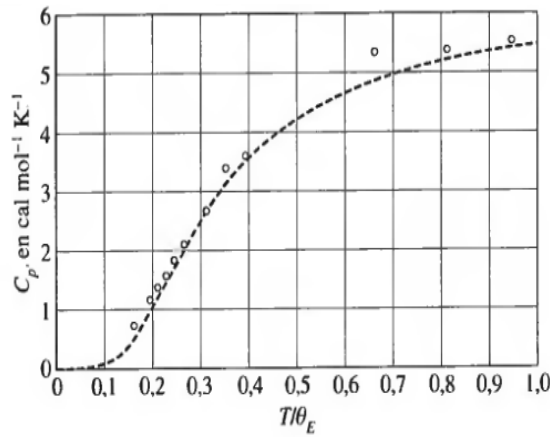


Figure III.2: Comparaison des valeurs expérimentales de la capacité calorifique du diamant avec les valeurs calculées par le modèle d'Einstein en utilisant la température caractéristique par $\theta_E = 1320 \text{ K}$ [49].

A haute température, le modèle d'Einstein retrouve la loi de Dulong et Petit donné par :

$$C_v = 3N_A K_B \quad (\text{III.4})$$

A basse température, la capacité calorifique décroît comme suit :

$$C_v \propto e^{-\frac{\theta_E}{T}} \quad (\text{III.5})$$

En thermodynamique, la loi de Dulong et Petit stipule qu'aux hautes températures, la capacité thermique molaire, C , d'un solide tend vers une valeur constante et devient indépendante de la nature du solide. Elle est égale à $3R$ (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) où R est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français Pierre Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique, publiés en 1819. On peut également l'écrire en faisant apparaître la capacité thermique massique, C_m , et la masse molaire M du solide :

$$C_m = \frac{3R}{M} \left(\frac{\text{J}}{\text{K}^{-1}\text{Kg}^{-1}} \right) \quad (\text{III.6})$$

III.3 Modèle de Debye

Le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons.

II.3.1 Modèle harmonique de Debye

Debye fait appel à la théorie quantique pour améliorer la théorie de la chaleur spécifique proposée par Einstein. Ce modèle associe les ondes avec les modes de vibration élastique du cristal. Il repose sur le fait que les N oscillateurs harmoniques vibrent avec des fréquences différentes [49]. Dans cette approximation la vitesse du son est considérée comme constante pour chaque type de polarisation. La relation de dispersion s'écrit :

$$\omega = vk \quad (\text{III.7})$$

Où k est le vecteur d'onde du son, et v sa vitesses. D'où la densité d'états des modes s'écrit :

$$D(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2v^3} \quad (\text{III.8})$$

Où V est un volume.

Si dans un échantillon on a N mailles élémentaires, on aura N modes acoustiques des phonons. La fréquence de coupure ω_D est définie comme :

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 v^3 N}{V} \right)^{1/3} \quad (\text{III.9})$$

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

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (\text{III.10})$$

Dans le modèle de Debye, les vecteurs d'onde plus grands que K_D ne sont pas autorisés. Le nombre de modes tel que $K \leq K_D$, correspond au nombre de degrés de liberté d'un réseau monoatomique. L'énergie thermique s'exprime alors de la manière suivante [49] :

$$U = \int_0^{\omega_D} \left(\frac{V \omega^2}{2\pi^2 v^3} \right) \left(\frac{\omega \hbar}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right) d\omega \quad (\text{III.11})$$

Pour chaque type de polarisation, la vitesse des phonons est supposé indépendante de la polarisation, et par multiplication de l'équation (III.11) par trois, la relation de l'énergie thermique devient :

$$\begin{aligned} U &= \left(\frac{3V\hbar}{2\pi^2 v^3} \right) \int_0^{\omega_D} \left(\frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \right) d\omega \\ &= \left(\frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \right) \int_0^{x_D} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) dx \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

Où $x \equiv \frac{\hbar\omega}{\tau} \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ et $x_D \equiv \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta_D}{T}$.

Avec θ_D la température de Debye donné par :

$$\theta_D = \hbar v / k_B \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (\text{III.13})$$

$$\text{D'où : } U = 9N k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \left(\frac{x^3}{e^x - 1} \right) dx \quad (\text{III.14})$$

Où N est le nombre d'atomes dans l'échantillon et $x_D = \frac{\theta_D}{T}$. A partir de l'équation III.14, la capacité est donnée par [49] :

$$c_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{III.15})$$

La figure III.3, donne l'évolution de la capacité calorifique de Debye en fonction de T/θ_D . Pour $T \gg \theta_D$, la capacité calorifique tend vers la valeur classique $3Nk_B$.

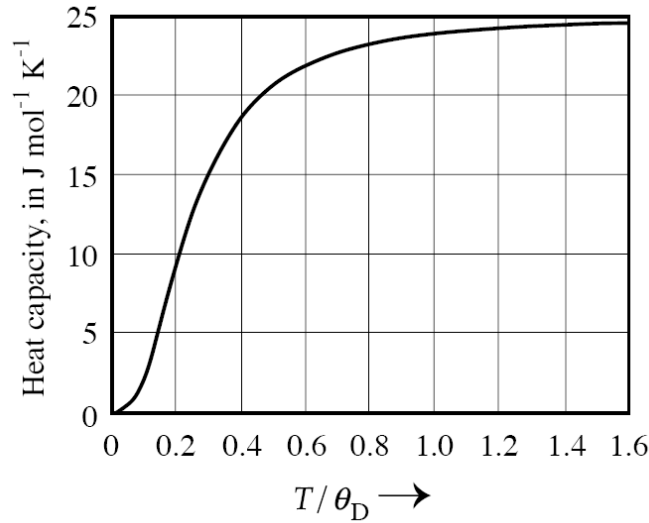


Figure III.3: Capacité calorifique C_v d'un solide, dans l'approximation de Debye [49]. L'échelle horizontale est la température normalisée par rapport à la température de Debye.

A haute température, soit pour $T/\theta_D \gg 1$, la capacité calorifique devient :

$$C_v \cong \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (\text{III.16})$$

Dans ce cas le modèle de Debye rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température. La capacité calorifique à volume constant, C_v , de la plupart des solides monoatomiques est approximativement de 25 mol/K. A basse température, la capacité calorifique comme suit :

$$C_v = T^3 \quad (\text{III.17})$$

III.3.2 Modèle quasi- harmonique de Debye

Dans le cas quasi-harmonique, on a plusieurs points constituant la courbe donnant l'optimisation du volume et on calcule le module de compression par la dérivée de tous ces points, ainsi on a plusieurs paraboles [47].

Dans ce modèle, le solide est considéré comme un milieu continu, élastique et isotrope (dans la limite des grandes longueurs d'onde où la structure atomique n'est plus sentie). Dans ce cas, la température de Debye s'écrit sous la forme [50] :

$$\theta_D = \hbar(6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} n)^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{k_B^2 M}} \quad (\text{III.18})$$

Où V est le volume, M la masse molaire, n le nombre d'atome et B_s le module de compression adiabatique et k_B la constante de Boltzmann. La fonction $f(\sigma)$ est une fonction scalaire dépendante du coefficient de Poisson, σ , pour le solide isotrope, donnée par [51]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}^{1/3} \quad (\text{III.19})$$

Le coefficient de Poisson est pour un solide isotrope correspond à $\sigma = \lambda / (2\lambda + 2\mu)$ [47]. Ce coefficient est caractéristique de chaque substance, il varie entre -1.0 et 0.5. Les paramètres λ et μ correspondent au coefficient de Lamé du solide. Le module de compression adiabatique est égal au module de compression iso-thermique $B(V)$, ce qui donne :

$$B_s \approx B(V) = V \left(\frac{d^2 E}{dV^2} \right) \quad (\text{III.20})$$

Où E représente l'énergie totale du cristal calculée pour un volume V donné, à la température $T = 0 \text{ K}$.

Le modèle quasi-harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs non équilibrée G^* , donnée sous la forme :

$$G^*(V, T, P) = E(V) + PV + A_{vid}(T; \theta(V)) \quad (\text{III.21})$$

Où A_{vid} représente l'énergie vibrationnelle libre d'Helmholtz donnée par le modèle de Debye comme suit :

$$A_{vid}(T, \theta(V)) = nk_B T \left[\frac{9\theta}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}} - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right) \right] \quad (\text{III.22})$$

Où $D(\theta/T)$ représente le volume de Debye définie par :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{III.23})$$

La minimisation de la fonction de Gibbs, G^* , par rapport au volume à pression et température constantes, permet d'obtenir l'équation d'état thermique [56] (EOS : Equation Of State : $V(P; T)$) Cette équation d'état permet de donner le module de compression par :

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{d^2 G^*(V, T, P)}{dV^2} \right)_{P, T} \quad (\text{III.24})$$

La capacité calorifique et la dilatation thermique sont définies respectivement comme suivant :

$$C_v = nk_B T \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\frac{\theta}{T}}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right] \quad (\text{III.25})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V} \quad (\text{III.26})$$

Où γ défini le paramètre de Grüneisen donné par :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.27})$$

Chapitre IV

Résultats et discussions

Ce chapitre contient deux parties : Dans la première partie nous avons utilisé la méthode de calcul basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode des pseudo-potentiels pour déterminer les propriétés structurales et énergétiques des systèmes étudiés. Les systèmes sont les éléments simples : Fe, Al, Nb et Zr, les composés binaires : FeAl (structure B2), Fe₂Zr (structure C15) et Fe₂Nb (structure C15) et les ternaires : Fe₂AlZr (structure L2₁) et Fe₂AlNb (structure L2₁). Les propriétés énergétiques sont utilisées pour déterminer l'enthalpie de formation des composés binaires et ternaires. Dans la deuxième partie nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye, pour étudier les propriétés thermiques.

IV.1 Propriétés structurales

L'énergie d'échange-corrélation que nous avons choisi dans notre travail est basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les fonctions d'ondes électroniques sont représentées dans la base des ondes planes avec une énergie de coupure $E_{\text{cutoff}}=30$ Ry. Dans la zone de Brillouin, nous avons pris une maille primitive de (12×12×12) pour le calcul self-consistent de l'énergie totale. Ce calcul est fait par optimisation du paramètre du réseau au voisinage de la valeur expérimentale. Le code de calcul utilisé est le PWSCF. Les propriétés structurales sont obtenues à partir de la courbe de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive. Le volume d'équilibre V_0 correspond à la valeur minimale de l'énergie totale $E(V_0)$ et tous les calculs se font à $T=0$ K.

A l'aide des courbes d'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive, on peut déterminer les propriétés structurales statiques tels que la constante du réseau à l'équilibre obtenue à partir du volume correspondant au minimum d'énergie, le module de compression et sa dérivée obtenue par le fit de la courbe énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [52], donnée par la relation suivante :

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

Où B_0, B'_0 sont le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, respectivement. V_0 est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. Le module de compression B est déterminé par la relation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.2})$$

L'équation de Murnaghan donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive.

IV.1.1 Eléments simples

Nous avons fait une optimisation de l'état d'équilibre, prouvant que les structures les plus stables sont celles qui possèdent une énergie totale la plus basse, cette optimisation est faite pour tous les éléments étudiés. Dans le cas de Fe, nous avons pris en considération l'état magnétique (*sp*) et non magnétique (*nsp*) dans la structure cubique centrée (bcc). Dans le cas d'Al, Nb et Zr les structures stables sont cubiques à faces centrées (fcc), cubiques centrées (bcc), et hexagonale compacte, respectivement. Dans La figure IV.1, nous représentons les courbes d'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive pour chaque élément. Nous avons déterminé les propriétés statiques d'équilibres tels que le paramètre de maille, le module de compression, la première dérivée du module de compression et l'énergie totale. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.1.

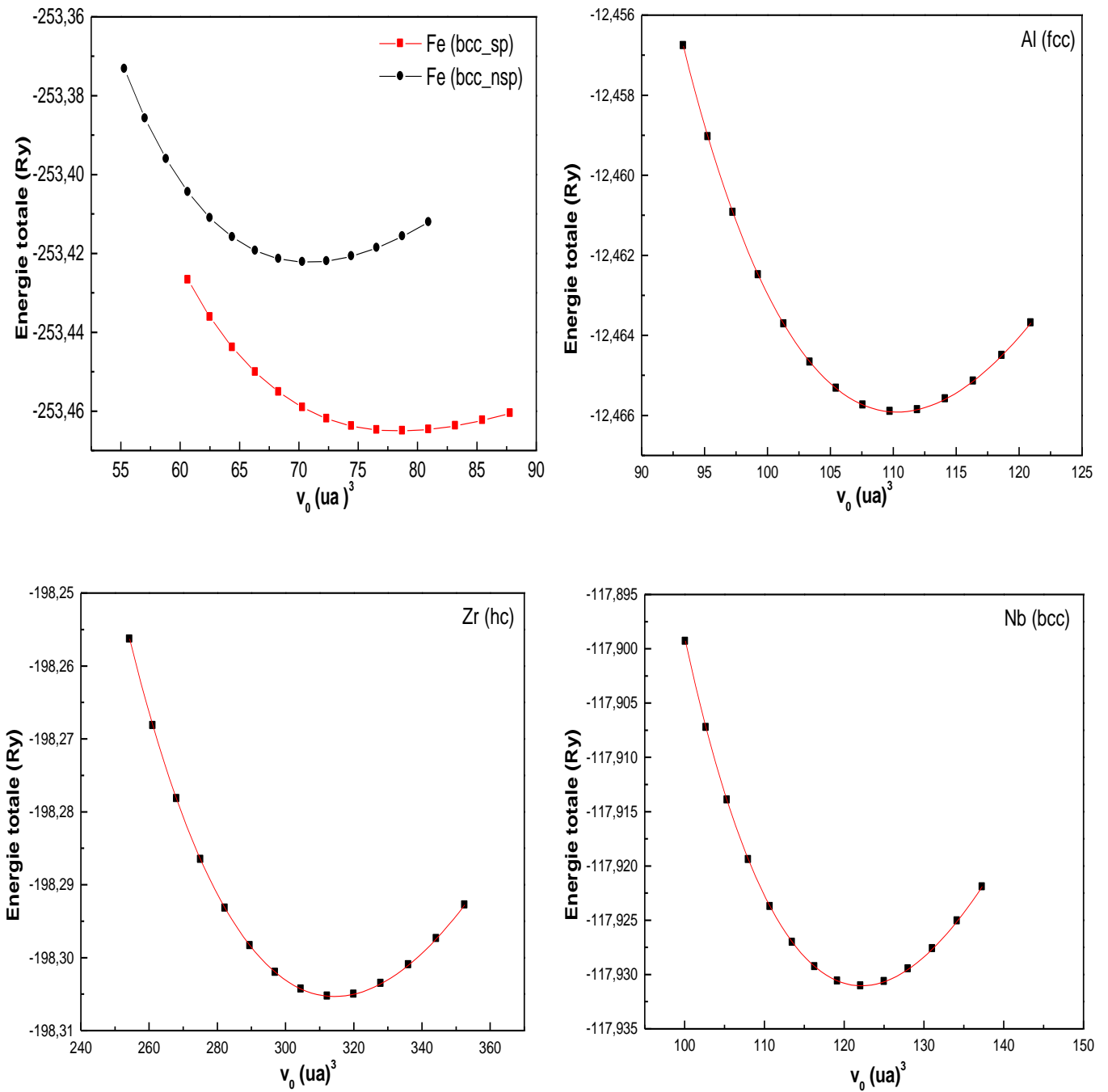


Figure IV.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive pour les éléments simples Fe (*sp*), Fe (*nsp*), Al, Nb et Zr.

Tableau IV.1: Paramètres du réseau a_0 (Å) et c_0 (Å), module de compression B_0 (Gpa), la dérivée du module de compression B' et le moment magnétique (μ_{β} /at.Fe), des éléments simples : Al, Fe ,Nb et Zr.

Eléments	Structure cristallin	Type de calcul	Paramètres à l'équilibre	Nos calculs	Expérience [53, 54,55]
Fe	bcc	<i>sp</i>	a_0 (Å)	2.86	2.87
		<i>nsp</i>		2.76	-
		<i>sp</i>	B_0 (Gpa)	160.78	168
		<i>nsp</i>		267.50	-
		<i>sp</i>	B'	4.80	
		<i>nsp</i>		4.30	-
		<i>sp</i>	μ_{β} /at.Fe	2.43	2.29
		<i>nsp</i>		0.0	-
Al	fcc		a_0 (Å)	4.03	4.05
			B_0 (Gpa)	75.65	72
			B'	4.44	-
Nb	bcc		a_0 (Å)	3.30	3.29
			B_0 (Gpa)	172.24	173.5
			B'	3.59	-
Zr	hcp		a_0 (Å)	3.23	3.22
			c_0/a_0	1.59	1.593
			B_0 (Gpa)	94.00	85.0
			B'	3.10	-

sp : état magnétique

nsp : état non magnétique

A partir du tableau IV.1, on constate que les valeurs du paramètre de maille a des structures stables sont en accord avec les valeurs expérimentales [53, 54,55], avec des erreurs de 0.49% pour Al, 0.34% pour Fe [53], 0.30% pour Nb [54], et de l'ordre de 0.31° et 0.81% pour Zr [55]. Par contre, les résultats concernant le module de compression sont aussi proches des résultats expérimentaux avec des erreurs. Dans le cas de l'Al l'erreur est de l'ordre de 5.06%, Fe de l'ordre de 4.49 %, Nb de l'ordre 0.72 % et Zr de l'ordre de 10.58 %. Dans le cas du Fer, nous avons étudié les deux cas possible, magnétique (sp) et non magnétique (nsp). Dans la figure IV.1, nous avons comparé la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux cas sp et nsp . Les courbes montrent que l'énergie totale la plus basse est pour le fer dans sp d'où le fer est plus stable dans la structure (bcc) magnétique ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

IV.1.2 Propriétés structurales des composés binaires et ternaires

Dans le cas des composés binaires et ternaires, nous avons fait un calcul d'optimisation pour trouver les paramètres d'équilibre dans le cas magnétique et non magnétique.

IV.1.2.1 Composés binaires

Les composés binaires pris en considération cristallisent dans différentes structures. Le FeAl cristallise dans la structure B2 qui correspond à une maille cubique simple avec un motif de deux atomes (0, 0,0) et ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Le Fe₂Zr et le Fe₂Nb prennent la structure C15 qui est une structure cubique à faces centrées nommée « alliage de Laves ». Ces structures contiennent huit unités formulaires (u.f) dans la maille conventionnelle ou deux (u.f) dans la maille primitive.

Pour les trois composés binaires, nous avons représenté les courbes d'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive, figure IV.2. Dans le cas de FeAl(B2), les courbes montrent que l'énergie minimale correspond à la structure nsp , d'où le FeAl est un composé magnétique. Dans le cas des composés Fe₂Zr (C15) et Fe₂Nb (C15), les courbes montrent que ces deux composés sont aussi des composés magnétique.

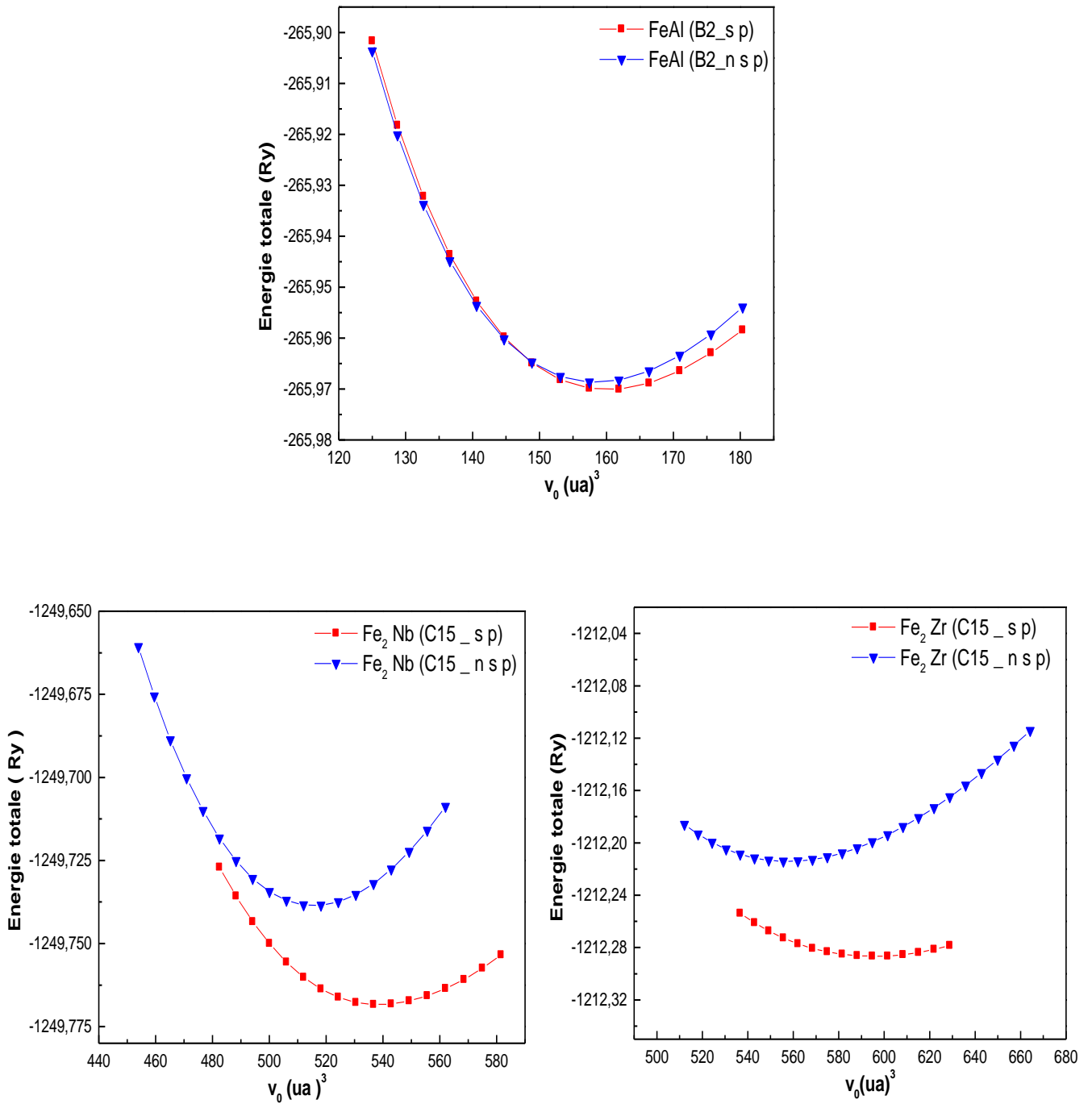


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive des composés binaires FeAl, Fe₂Zr et Fe₂Nb.

Les paramètres structuraux déduits à partir des courbes de la figure IV.2, sont rapportés dans le tableau IV.2. Le paramètre de maille calculé pour le composé FeAl légèrement inférieur à la valeur expérimentale [53]. La différence est estimée à 1.71 % dans le cas *nsp*. Par contre, dans le cas du module de compression la différence est un peu plus grande, elle est estimée à 11.70 % par rapport à la valeur obtenue expérimentalement [53] dans le cas *sp*. Les résultats trouvés pour l'énergie de formation sont en bon accord avec ceux obtenus par calorimétrie [53]. Cependant, aussi bien décrit dans la littérature [53], nos résultats indiquent que le FeAl se présente dans l'état magnétique avec un moment magnétique de 0,86 μ_B /at.Fe. Ce résultat est en accord avec les résultats d'autres simulations [53]. Cependant les résultats expérimentaux montrent que le FeAl se trouve dans un état stable non magnétique, ce qui est en contradiction avec notre résultat.

Dans le cas de Fe₂Zr(C15) et Fe₂Nb (C15), les valeurs du paramètre de maille et module de compression (*sp* ou *nsp*) sont en bon accord avec ceux de la réf. [56]. En outre, les deux structures se trouvent à l'état fondamental magnétique, avec un moment magnétique de 1.665 μ_B /at.Fe et 1.48 μ_B /at.Fe, pour le Fe₂Zr (C15) et Fe₂Nb (C15) respectivement.

Tableau IV.2: Paramètre du réseau a_0 (Å), module de compression B_0 (Gpa), la dérivée du module de compression B' et le moment magnétique ($\mu_{\beta}/\text{at.Fe}$), des composés binaires : FeAl (B2), Fe₂Zr(C15) et Fe₂Nb(C15).

Composé	Type de calcul	Paramètres à l'équilibre	Nos calculs	Exp. [54]	Théorie [54,56]
FeAl(B2)	<i>sp</i>	a_0 (Å)	2.83	-	2.87
	<i>nsp</i>		2.86	2.909	2.86
	<i>sp</i>	B_0 (Gpa)	169.80	152	172
	<i>nsp</i>		180.01	-	179
	<i>sp</i>	B'	3.95		-
	<i>nsp</i>		3.98		-
	<i>sp</i>	$\mu_{\beta}/\text{at.Fe}$	0.86	0.0	0.36
	<i>nsp</i>		0.0	-	-
Fe ₂ Zr(C15)	<i>sp</i>	a_0 (Å)	7.06		7.06
	<i>nsp</i>		6.91		6.914
	<i>sp</i>	B_0 (Gpa)	141.81		139.5
	<i>nsp</i>		196.29		193.8
	<i>sp</i>	B'	4.10		-
	<i>nsp</i>		4.47		-
	<i>sp</i>	$\mu_{\beta}/\text{at.Fe}$	1.66		1.083 2.60
	<i>nsp</i>		0.0		-
Fe ₂ Nb(C15)	<i>sp</i>	a_0 (Å)	6.83		6.845
	<i>nsp</i>		6.73		6.734
	<i>sp</i>	B_0 (Gpa)	158.54		166.1
	<i>nsp</i>		247.66		224.2
	<i>sp</i>	B'	5.68		-
	<i>nsp</i>		4.23		-
	<i>sp</i>	$\mu_{\beta}/\text{at.Fe}$	1.48		1.095
	<i>nsp</i>		0.0		-

IV.I.2.2 Composés ternaires

La structure de ces composés ternaires choisie est de type ($L2_1$), de groupe d'espace ($Fm\bar{3}m$). Cette structure est constituée de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées et possède quatre atomes par maille élémentaire, ces alliages s'appellent alliages d'Heusler.

Dans la figure IV.3, ci-dessous nous représentons les courbes d'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive des deux composés Fe_2AlNb ($L2_1$) et Fe_2AlZr ($L2_1$).

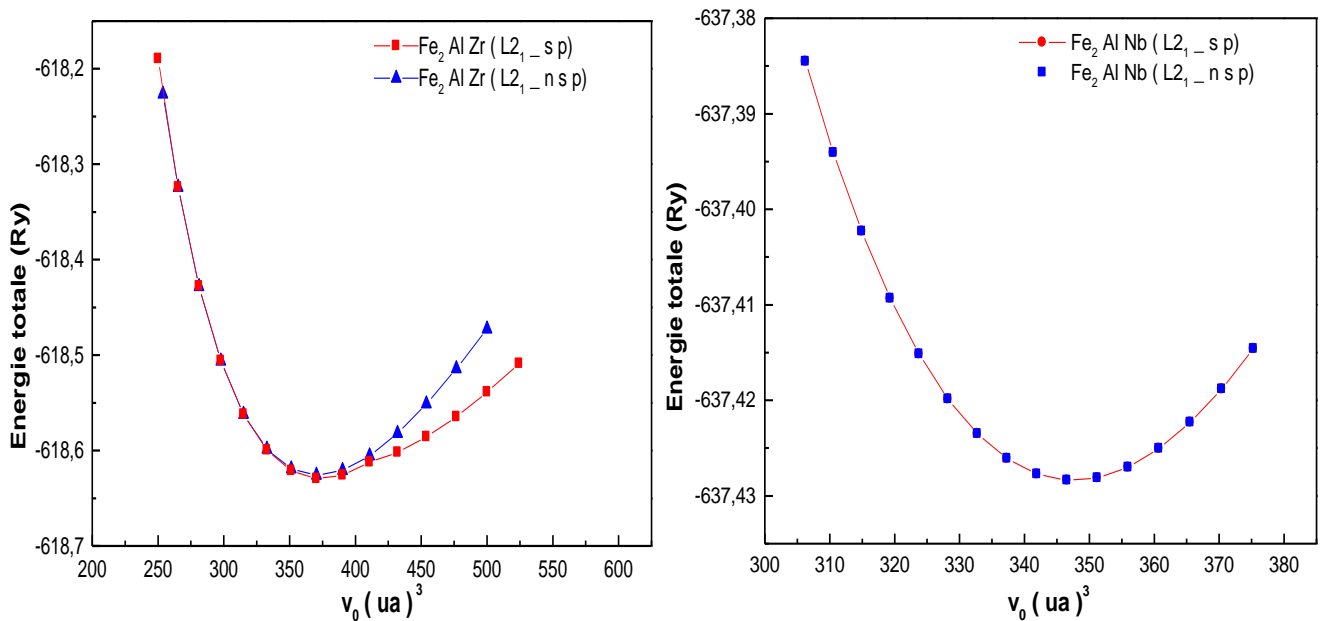


Figure IV.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille primitive des composés ternaires Fe_2AlZr et Fe_2AlNb .

Les Paramètres à l'équilibre, calculés pour les deux composés, sont rapportés dans le tableau IV.3. Dans le cas du Fe_2AlNb , les valeurs du paramètre de maille et module de compression à l'état d'équilibre sont de 5.90 Å et de 211.54 Gpa, respectivement. En plus, la phase la plus stable correspond à l'état non magnétique du composé (nsp). Dans le cas de Fe_2AlZr , nous avons aussi remarqué que la structure ($L2_1$) est toujours plus stable que la structure C15. Les valeurs du paramètre de maille et du module de compression à l'état d'équilibre sont de 6.08Å 117.39 Gpa, pour l'état nsp et de 6.03 Å et 163.28 Gpa dans l'état sp . La structure est plus stable dans l'état magnétique avec un moment magnétique de 0,26

$\mu_{\beta}/\text{at. Fe}$. Les résultats obtenus pour les deux composés sont en parfait accord avec d'autres, calculs *ab initio* [56]. Il reste à noter que nous ne disposons pas de données expérimentales auxquelles nous pourrions confronter les valeurs que nous avons obtenues dans le cas Fe_2Zr , Fe_2Nb , Fe_2AlNb et Fe_2AlZr .

Tableau IV.3: Paramètre du réseau $a_0(\text{Å})$, module de compression $B_0(\text{Gpa})$, la dérivée du module de compression B' et le moment magnétique ($\mu_{\beta}/\text{at. Fe}$) des composés ternaires.

Composé	Type de calcul	Paramètres à l'équilibre	Nos calculs	Théorie [56]
Fe_2AlNb ($L2_1$)	sp	a_0 (Å)	5.90	5.90
	nsp		5.90	5.904
	sp	B_0 (Gpa)	211.54	211.9
	nsp		211.54	212.9
	sp	B'	4.13	-
	nsp		4.13	-
	sp	$\mu_{\beta}/\text{at. Fe}$	0.0	0.0
	nsp		0.0	-
Fe_2AlZr ($L2_1$)	sp	a_0 (Å)	6.08	6.07
	nsp		6.03	6.03
	sp	B_0 (Gpa)	117.39	136.9
	nsp		163.28	173.0
	sp	B'	4.83	-
	nsp		3.86	-
	sp	$\mu_{\beta}/\text{at. Fe}$	0.26	0.153
	nsp		0.0	0.0

IV.I.3 L'énergie de formation

L'énergie de formation des composés étudiés précédemment, est définie comme la différence entre l'énergie totale du composé et les énergies de ses éléments constitutifs dans leurs phases stables. Cette énergie est donné par :

$$\Delta H = \Delta E(ABC) = \frac{E(ABC) - (E(A) + E(B) + E(C))}{n} \quad (IV.3)$$

$E(AB)$, $E(A)$, $E(B)$, $E(C)$ et n correspondent à l'énergie totale du composé AB, l'énergie totale des éléments A , B et C dans leur structure stable et le nombre d'atomes dans la structure (ABC), respectivement. Les résultats obtenus sont classés dans le tableau IV.4, pour chaque composé étudié. Nous avons remarqué que l'énergie de formation des phases Laves (Fe_2Zr , Fe_2Nb) est grande par rapport aux phases Heusler (Fe_2AlZr et Fe_2AlNb). La comparaison avec des travaux dans la littérature montre que nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [57] et théorique [56].

Tableau IV.4 : L'énergie de formation pour des composés binaires $FeAl$, Fe_2Zr et Fe_2Nb et ternaires Fe_2AlZr et Fe_2AlNb .

Composé	ΔE (ev/at)	ΔE (ev/at)	
		Exp. [57]	Théo. [56,57]
$FeAl$	-0.35	-0.33	-0.335
Fe_2Nb	-0.10	-	-0.14
Fe_2Zr	-0.27	-	-0.27
Fe_2AlZr	-0.29	-	-0.28
Fe_2AlNb	-0.34	-	-0.35

IV.II Propriétés thermiques

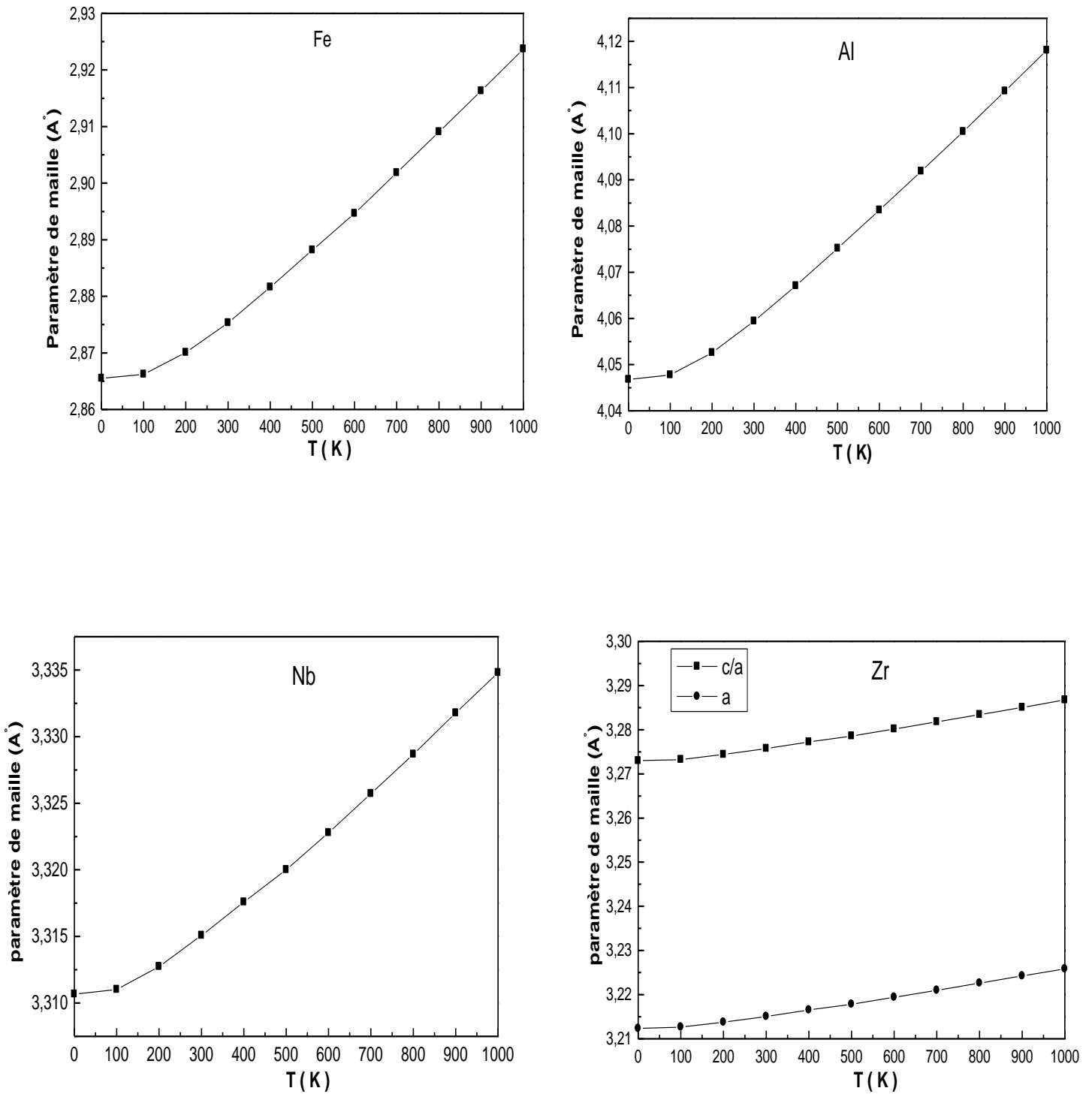
Nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye pour étudier les propriétés thermiques des éléments étudiés précédemment. Rappelons que les éléments étudiés sont Fe, Al, Nb et Zr pour les éléments simples, les FeAl, Fe₂Zr et Fe₂Nb pour les composés binaires et les Fe₂AlZr et Fe₂AlNb pour les composés ternaires. Nous avons étudié l'effet de la température sur le paramètre de maille (a), le module de compression (B), le coefficient de la dilatation thermique (α) et la capacité calorifique (C_v). L'intervalle de température prise en considération varie entre de 0 à 1000K.

IV.II.1 Éléments simples

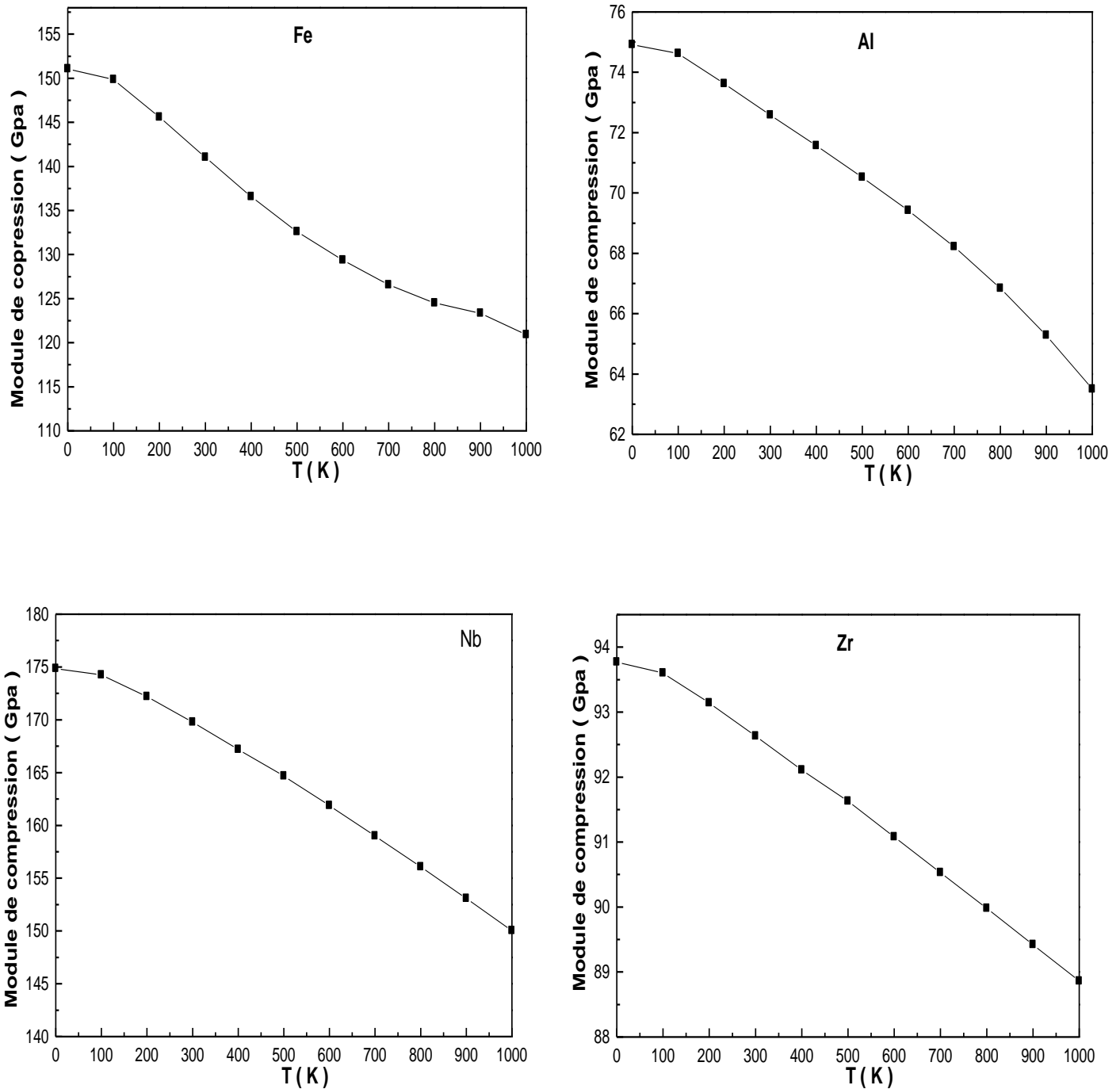
Nous avons étudié les propriétés thermiques pour chaque métal dans son état stable. Dans la figure IV.4, nous avons représenté la variation du paramètre de maille en fonction de la température pour les éléments Fe, Al, Zr et Nb. Les courbes montrent que le paramètre de maille augmente avec la température et devient plus important à très hautes températures. Dans la figure IV.5, nous avons représenté la variation du module de compression en fonction de la température. Les courbes montrent que ce paramètre diminue avec l'augmentation de la température.

D'autres propriétés liées aux effets thermiques ont été étudié telles que la dilatation thermique et la capacité calorifique. Ces deux propriétés ont des comportements anharmoniques, comme le montre les figures IV.6 et IV.7, respectivement. A partir des courbes de la figure IV.6, nous avons remarqué que la dilatation thermique passe par un régime transitoire entre 0K et 300K pour atteindre un régime stationnaire à haute température. A partir des courbes de la figure IV.7, nous avons remarqué que le régime stationnaire est obtenu lorsque la capacité calorifique est proche de la limite classique de Dulong et Petit (monoatomique). Sachant que la limite classique est à $C_v=3R = 24.76 \text{ J/mol.K}$. Aux très basses températures, la capacité calorifique à volume constant prend l'allure de $C_v=T^3$.

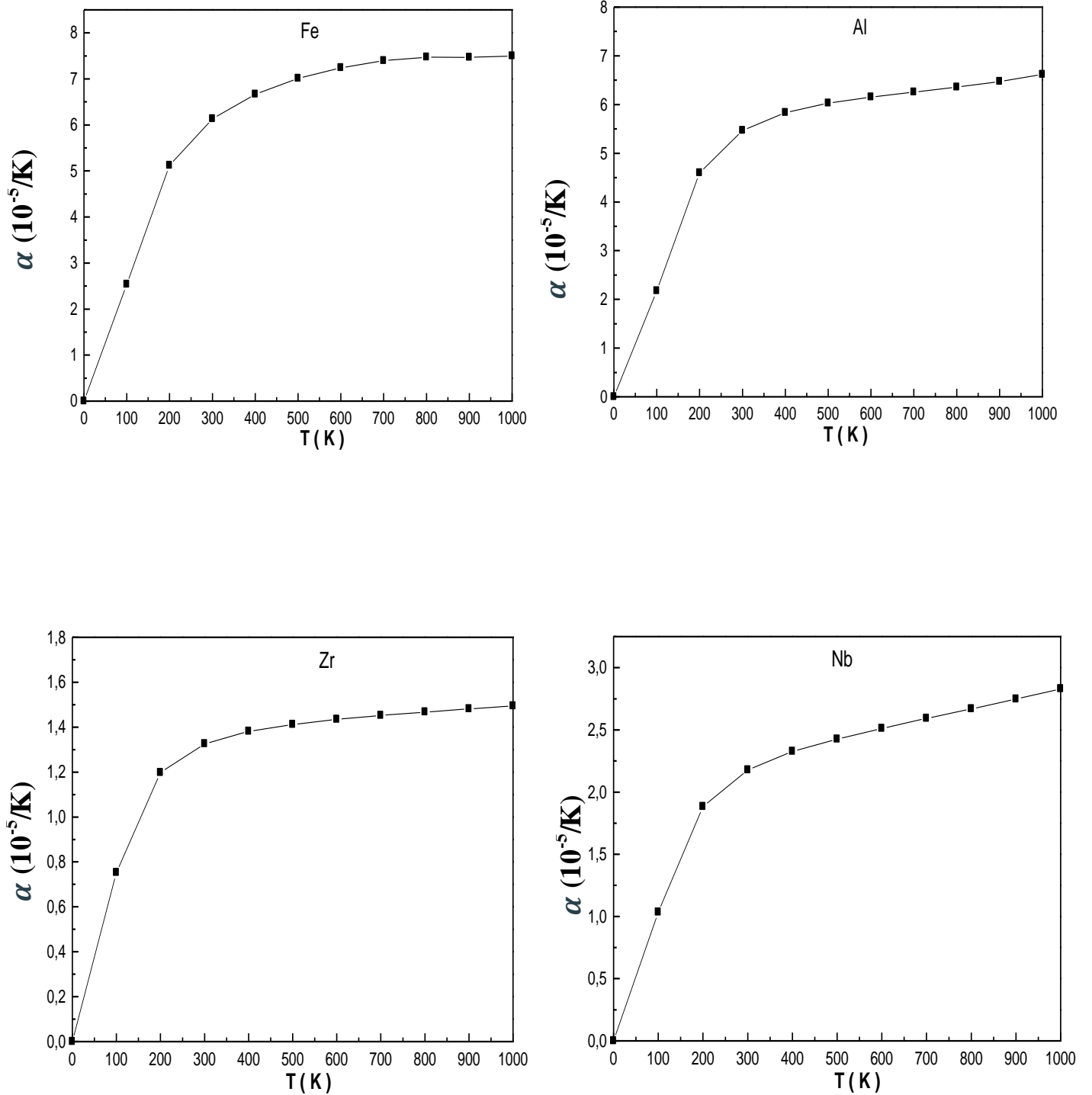
Les résultats obtenus pour T=0 K, 300 K, 600 K et 900 K sont donnés dans le tableau IV.5. Nous avons remarqué que la dilatation thermique dans le cas d'Fe est plus importante que dans le cas d'Al. Les résultats obtenus à la température de 300 K sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales [49].



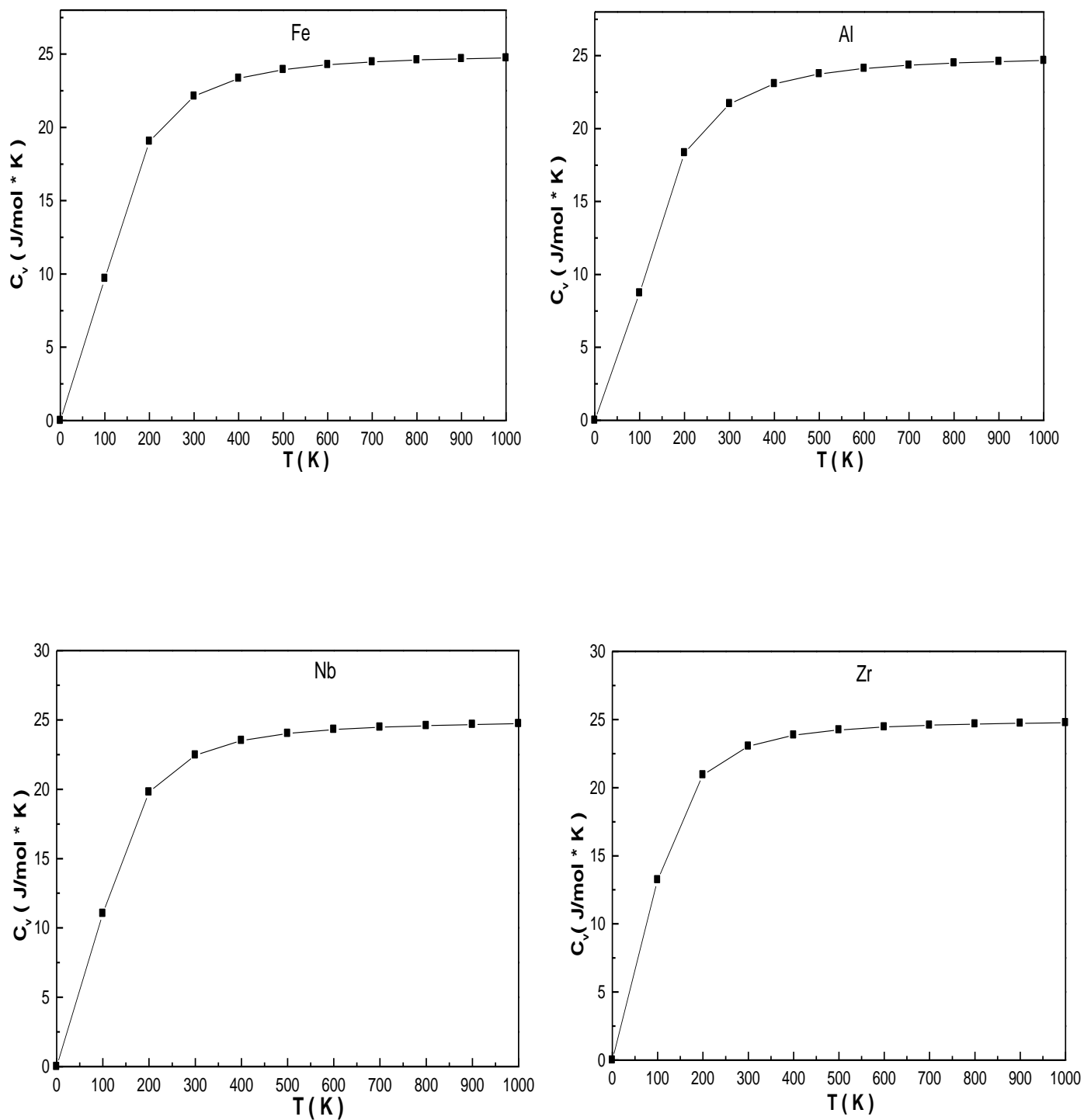
Figures IV.4: Variation du paramètre de maille des éléments simples Al, Fe, Zr, et Nb en fonction de la température.



Figures IV.5: Variation du module de compression des éléments simples Fe, Al, Nb et Zr en fonction de la température.



Figures IV.6: Variation de la dilatation thermique des éléments simples Fe, Al, Nb et Zr en fonction de la température.



Figures IV.7: Variation de la capacité calorifique des éléments simples Al, Fe, Zr et Nb en fonction de la température.

Tableau IV.5: Les propriétés thermiques trouvées pour le Fe, Al, Nb et Zr à 300, 600 et 900 K.

Eléments	Paramètres	T=0 K	T=300 K	T=600 K	T=900 K
Al	a (Å)	4.046	4.06	4.08	4.10
	B (Gpa)	74.92	72.58	69.42	65.28
	α ($10^{-5}/K$)	0	5.46	6.15	6.47
	Température de Debye (K)	516.55	507.66 428[49]	491.51	-
Fe	a (Å)	2.86	2.87	2.89	2.91
	B (Gpa)	151.08	141.04	129.38	123.33
	α ($10^{-5}/K$)	0	6.13	7.24	7.46
	Température de Debye (K)	484.43	470.69 470 [49]	444.92	-
Nb	a (Å)	2.81	3.31	3.32	3.33
	B (Gpa)	174.84	169.77	161.87	153.08
	α ($10^{-5}/K$)	0	2.17	2.51	2.74
	Température de Debye (K)	382.01	380.54 291 [49]	378.23	-
Zr	a (Å)	3.21	3.21	3.21	3.22
	c (Å)	5.10	5.11	5.11	5.22
	B (Gpa)	93.77	92.63	91.08	89.42
	α ($10^{-5}/K$)	0	1.32	1.43	1.48
	Température de Debye (K)	435.96	432.80 275 [49]	427.28	-

IV.II.2 Composés binaires

a. FeAl (B2)

Dans les figures IV. 8 et IV. 9, nous avons représenté la variation du paramètre de maille et le module de compression en fonction de la température pour le composé FeAl dans la structure B2. Les courbes montrent que le paramètre de maille et le module de compression dépendent fortement de la température. Le paramètre de maille augmente considérablement avec l'augmentation, par contre le module de compression diminue. L'augmentation du module de compression correspond à la diminution de la rigidité du matériau. Si nous admettons que la dureté est proportionnelle à la rigidité, le FeAl devient moins dure à haute température. Ce résultat est en désaccord avec les résultats expérimentaux qui montrent que le composé intermétallique FeAl (B2) maintient sa dureté à haute température à cause des défauts. Mais nos résultats, sont en accord avec le résultat théorique établi par la dynamique moléculaire XMD [58]. Le paramètre de maille, le module de compression et la température de Debye du composé FeAl à des températures de (300K, 600K, 900K et 1000K) sont donnés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Propriétés thermiques du composé FeAl à différentes températures.

Composé	Paramètres	T=300 K	T=600 K	T=900K	T=1000K
FeAl (B2)	a (Å)	2.87 2.918[58]	2.88 2.932[58]	2.89	2.90
	B (Gpa)	172.8 142.678[58]	166.52	161.22 132.145[58]	159.54
	α ($10^{-5}/K$)	3.40	3.86	4.01	4.046
	Température de Debye (K)	491.16	480.73	-	-

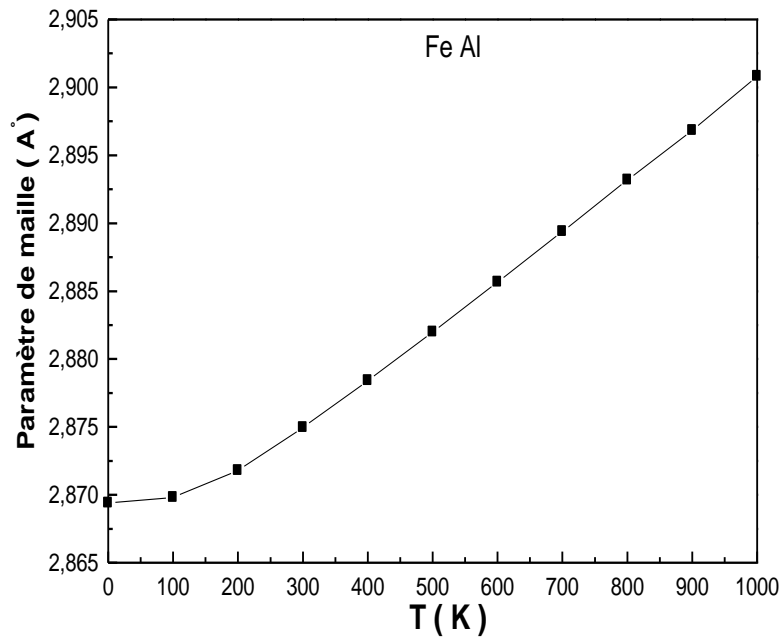


Figure IV.8 : Variation du paramètre de maille en fonction de la température du composé FeAl (B2).

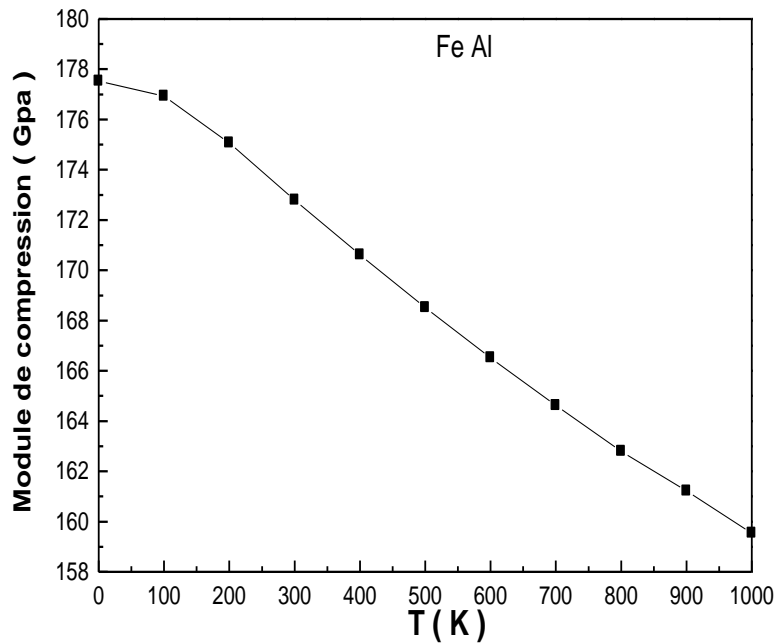


Figure IV.9 : Variation du module de compression en fonction de la température du composé FeAl (B2).

Nous avons aussi étudié la variation du coefficient de la dilatation thermique et la capacité calorifique du FeAl en fonction de la température. Cette variation est représentée sur la figure IV.10. Les courbes montrent que le coefficient de la dilatation thermique et la capacité calorifique passent par un régime transitoire, important entre 100K et 300K, pour atteindre l'état stationnaire à haute température. Dans le cas de la capacité calorifique, l'état stationnaire donne une capacité constante de l'ordre de 49.34 J/mol*K. Cette valeur est proche de la valeur à la limite classique de Dulong et Petit, $C_v=3R$. A basse température la capacité calorifique à volume constant varie en T^3 en suivant le modèle de Debye.

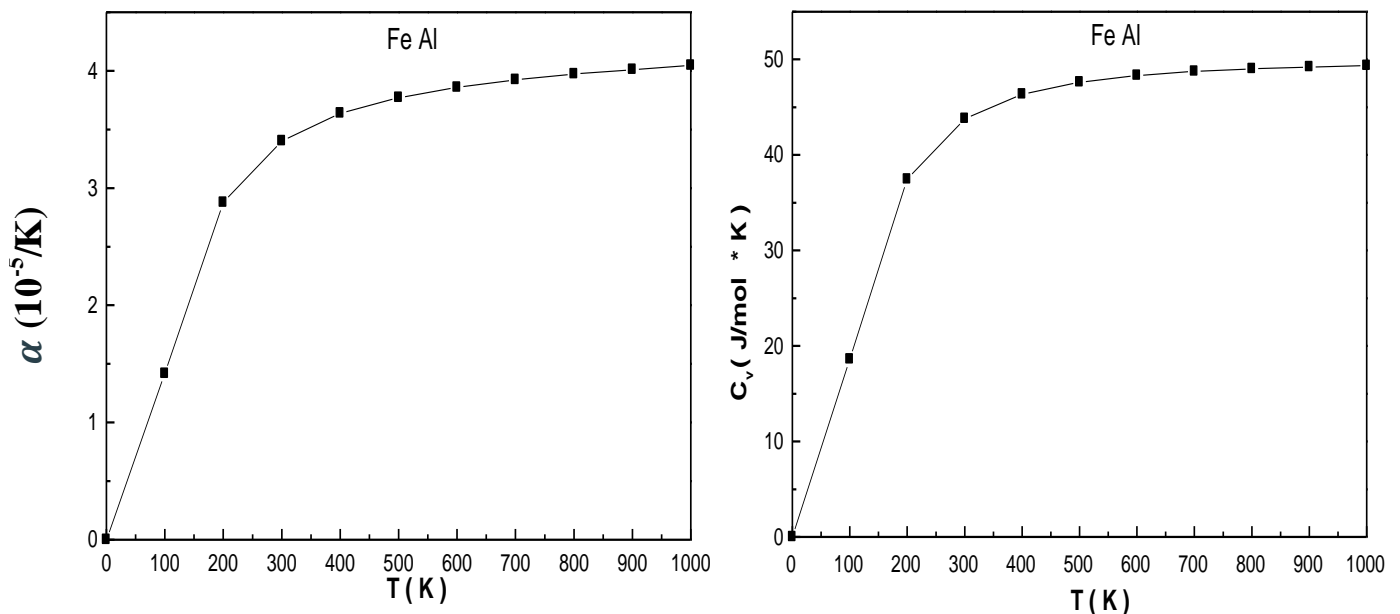


Figure IV.10: Variation de la dilatation thermique et de la capacité calorifique en fonction de la température du composé FeAl (B2).

b. Fe_2Zr (C15) et Fe_2Nb (C15)

La variation du paramètre de maille et le module de compression des composés binaires Fe_2Nb et Fe_2Zr en fonction de la température, sont représentés dans la figure IV.11. On constate que le paramètre de maille de chaque composé augmente avec l'augmentation de la température, par contre le module de compression diminue rapidement pour le Fe_2Nb que pour le Fe_2Zr . La courbe du module de compression montre que lorsque la température est inférieure à 960K, la valeur du module de compression du composé Fe_2Nb est plus importante que celle du composé Fe_2Zr . Lorsque la température dépasse les 900 K le module de

compression de Fe_2Zr devient le plus important ceci s'explique par le fait que le Fe_2Zr est dur à température élevée que le Fe_2Nb .

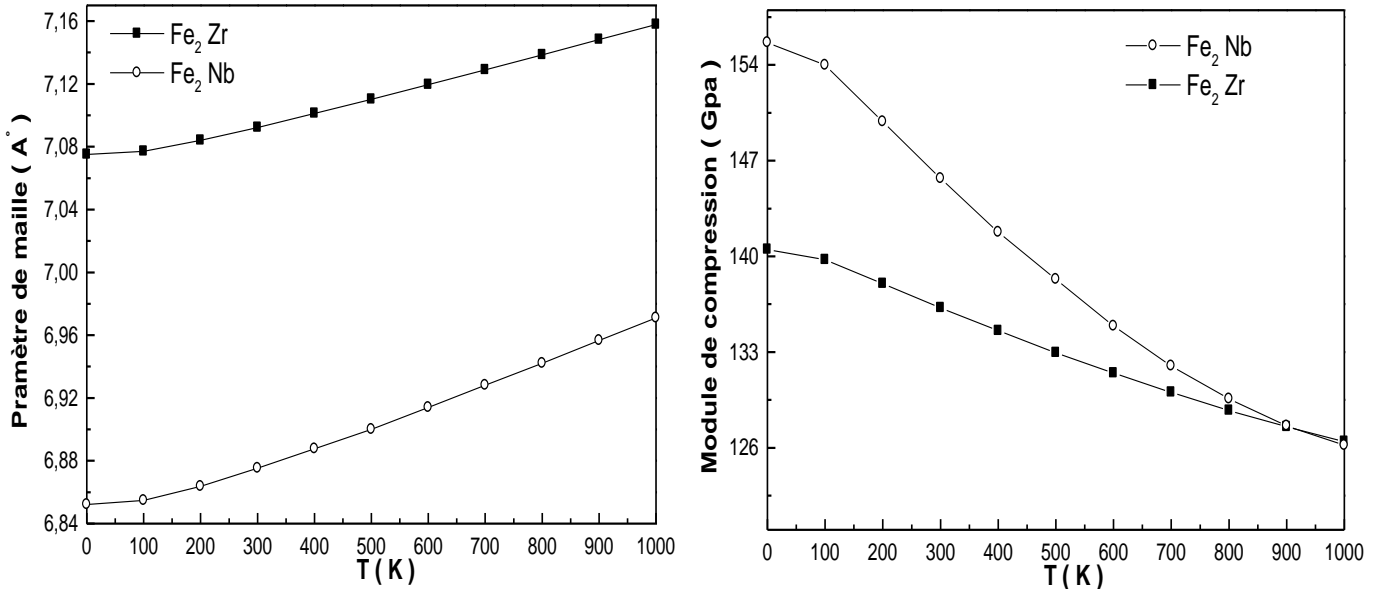


Figure IV.11: Variation du paramètre de maille et du module de compression des composés binaires Fe_2Nb (C15) et Fe_2Zr (C15) en fonction de la température.

La variation du coefficient de la dilatation et de la capacité calorifique des composés binaires, Fe_2Nb et Fe_2Zr , en fonction de la température est représentée sur la figure IV.12. Les courbes du coefficient de la dilatation thermique montrent que à basse température le coefficient de dilatation thermique augmente de la même manière pour les deux composés, par contre à une température supérieure à 300K le comportement du Fe_2Nb et du Fe_2Zr deviennent linéaire. Les courbes de la capacité calorifique montrent qu'à basse température la capacité calorifique des deux composés, Fe_2Nb et Fe_2Zr , varie en T^3 , d'où elle suit le modèle de Debye. Tandis que, à haute température, elle est constante et égale à 74,44 J/mol*K. Cette valeur s'approche de la limite classique de Dulong et Petit, $C_V = 3R$.

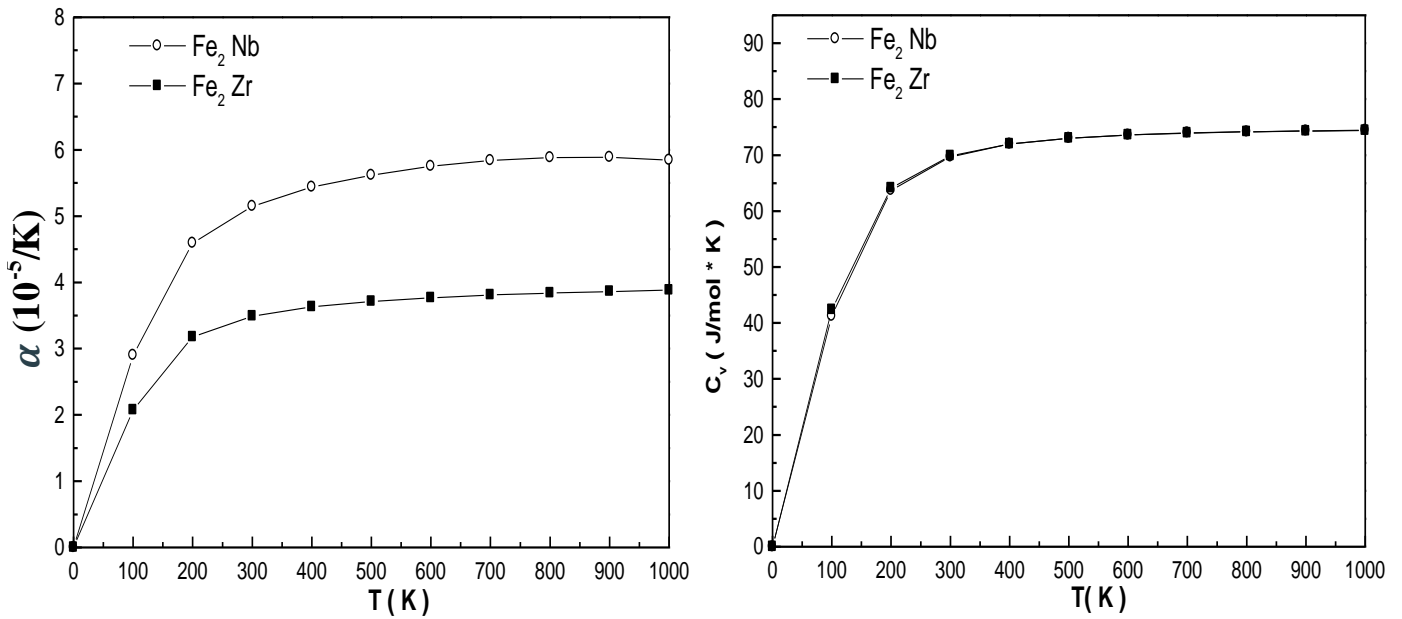


Figure IV.12: Variation de la dilatation thermique et de la capacité calorifique des composés binaires Fe_2Nb et Fe_2Zr en fonction de la température.

Le paramètre de maille, le module de compression, la dilatation thermique et la température de Debye des composés Fe_2Zr et Fe_2Nb à des températures de 300K, 600K, 900K et 1000K sont donnés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7: Les propriétés thermiques trouvées pour le Fe_2Zr et Fe_2Nb à 300 K, 600 K et 900 K.

Composé	Paramètres	T=0 K	T=300 K	T=600 K	T=900K
Fe_2Zr	a (Å)	7.07	7.09	7.11	7.14
	B (Gpa)	140.51	136.24	131.45	127,53
	α ($10^{-5}/K$)	0	3.65	3.94	4.05
	Température de Debye (K)	359.80	354.83	347.10	-
Fe_2Nb	a (Å)	6.85	6.87	6.91	6.95
	B (Gpa)	155.64	145.700	134.90	127.59
	α ($10^{-5}/K$)	0	5.24	5.93	6.23
	Température de Debye (K)	369.81	359.96	343.93	-

IV.II.3 Composés ternaires

La figure IV.13, donne la variation du paramètre de maille et du module de compression des deux composés ternaires Fe_2AlZr et Fe_2AlNb . La première courbe, montre que le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la température. La deuxième courbe montre que le module de compression diminue légèrement avec l'augmentation de la température pour chaque composé. On peut aussi constater que le module de compression dans le cas du Fe_2AlNb est plus grand que dans le cas du Fe_2AlZr quelque soit la température. Ceci indique que le composé Fe_2AlZr est fragile que le composé Fe_2AlNb .

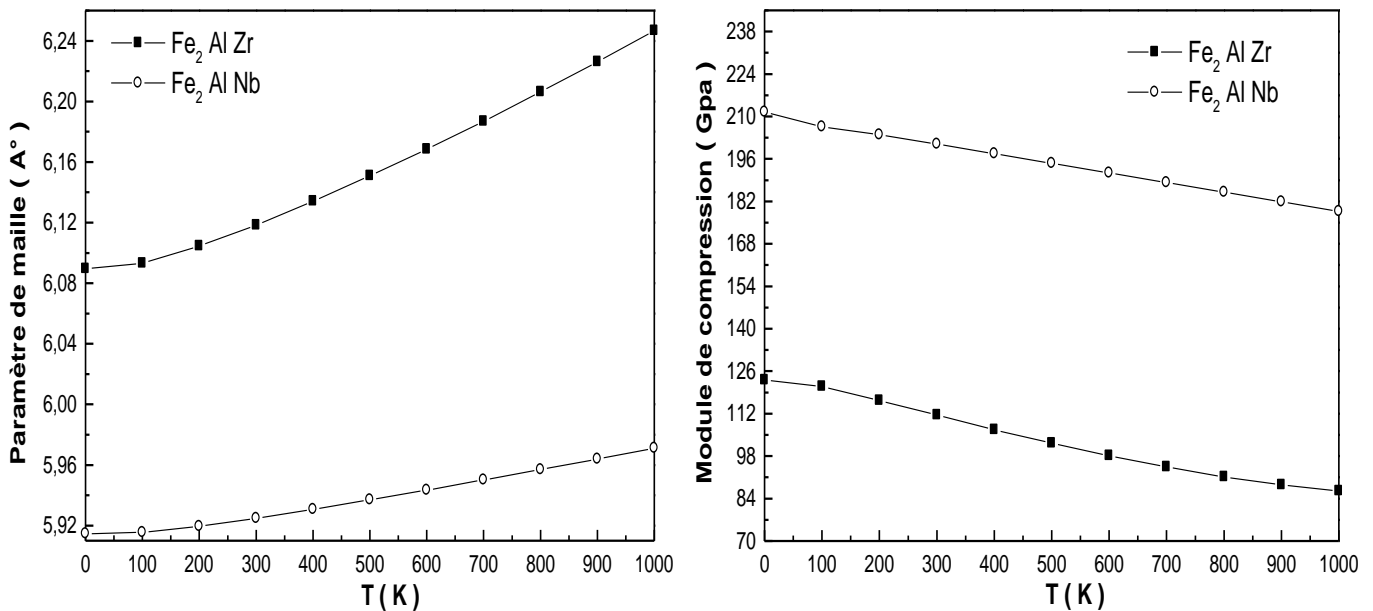


Figure IV.13: Variation du paramètre de maille et du module de compression des composés ternaires Fe_2AlZr et Fe_2AlNb en fonction de la température.

Les variations du coefficient de la dilatation thermique et de la capacité calorifique en fonction de la température sont représentées dans la figure IV.14. Le coefficient de dilatation thermique augmente lorsque la température augmente pour les deux composés. Par contre, à haute température, il devient linéaire pour le Fe_2AlNb et varie de manière parabolique dans le cas du Fe_2AlZr . En examinant la variation de la capacité calorifique, nous avons remarqué que, à basse température, la capacité calorifique des deux composés varie en T^3 , comme le montre le modèle de Debye. Par contre, à haute température, la capacité calorifique devient

une constante égale à $99,35 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. Cette valeur est proche de la limite classique de Dulong et Petit, $C_V=3R$.

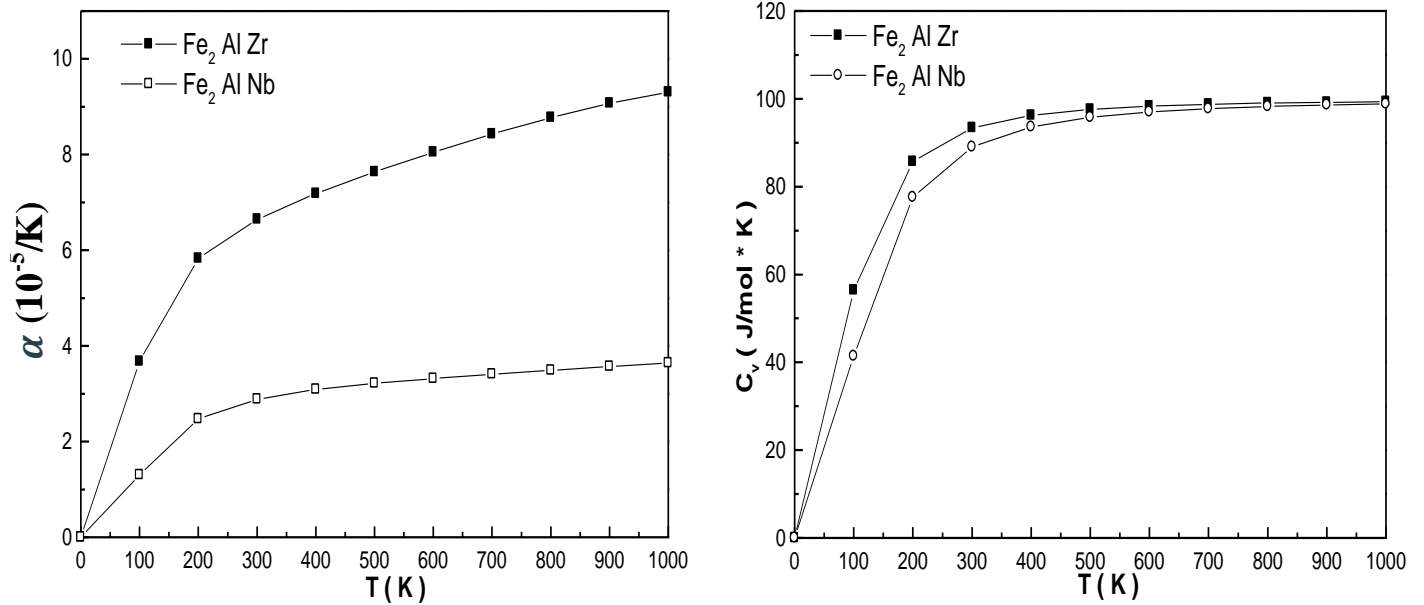


Figure IV.14: Variation de la dilatation thermique et de la capacité calorifique des composés ternaires Fe_2AlNb et Fe_2AlZr en fonction de la température.

Le paramètre de maille, le module de compression, la dilatation thermique et la température de Debye des composés Fe_2AlZr et Fe_2AlNb à des températures de 300K, 600K, 900K et 1000K sont donnés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8: Les propriétés thermiques trouvées pour le Fe_2AlZr et Fe_2AlNb à 300, 600 et 900 K.

Composé	Les propriétés thermiques	T=0 K	T=300 K	T=600 K	T=900 K
Fe_2AlZr	a (Å)	6.08	6.11	6.16	6.22
	B (Gpa)	123.09	111.53	98.11	86.50
	α ($10^{-5}/\text{K}$)	0	6.64	8,04	9.07
	Température de Debye (K)	361.42	347.85	324.84	-
Fe_2AlNb	a (Å)	5.91	5.92	5.94	5.964
	B (Gpa)	211.46	200.88	191.39	181.84
	α ($10^{-5}/\text{K}$)	0	2.88	3.31	3.56
	Température de Debye (K)	463.54	458.68	449.90	-

Les tableaux IV.9 et IV.10, donnent une étude comparative entre les résultats du modèle de Debye, les résultats obtenus par le calcul PWSCF et les résultats obtenus expérimentalement et théoriquement à l'état d'équilibre ($T = 0$ K). Nous avons constaté que les résultats obtenus par le modèle de Debye et les calculs PWSCF sont plus proches.

Tableau IV.9: Les propriétés statiques d'équilibre des éléments simples.

Elément	Structure cristallin	Type de calcul	Propriétés statique d'équilibre	Nos calculs par PWSCF	Nos calculs par modèle de Debye	Expérience [53, 54,55]
Al	fcc	-	a_0 (Å)	4.03	4.046	4.05
			B_0 (Gpa)	75.65	74.92	72
			B'	4.44	4.06	
Fe	bcc	<i>sp</i>	a_0 (Å)	2.86	2.86	2.87
			B_0 (Gpa)	160.78	151.08	168
			B'	4.80	5.49	-
Nb	bcc	-	a_0 (Å)	3.30	3.31	3.29
			B_0 (Gpa)	172.24	174.84	173.5
			B'	3.59	3.85	-
Zr	hcp	-	a_0 (Å)	3.23	3.21	3.22
			c_0 / a_0	1.59	1.60	1.593
			B_0 (Gpa)	94.00	93.77	85.0
			B'	3.21	3.33	-

Tableau IV.10: Les propriétés statiques d'équilibre des composés binaires et ternaires.

Composé	Type de calcul	Propriétés statique d'équilibre	Nos calculs par PWSCF	Nos calculs par modèle de Debye	Expérience [53]	Théorie [53,56]
FeAl(B2)	<i>nsp</i>	a_0 (Å)	2.87	2.86	-	2.87
		B_0 (Gpa)	180.01	177.53	152	172
		B'	3.96	4.06	-	-
Fe ₂ Zr (C15)	<i>sp</i>	a_0 (Å)	7.06	7.07	-	7.06
		B_0 (Gpa)	141.81	140.51	-	139.5
		B'	4.10	4.05	-	-
Fe ₂ Nb (C15)	<i>sp</i>	a_0 (Å)	6.83	6.85		6.845
		B_0 (Gpa)	158.54	155.64		166.1
		B'	5.68	5.30		-
Fe ₂ AlNb L ₂₁	<i>nsp</i>	a_0 (Å)	5.90	5.91	-	5.90
		B_0 (Gpa)	211.54	211.46	-	212.9
		B'	4.13	4.31	-	-
Fe ₂ AlZr L ₂₁	<i>sp</i>	a_0 (Å)	6.08	6.08	-	6.07
		B_0 (Gpa)	117.39	123.09	-	136.9
		B'	4.83	5.52	-	

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, énergétiques et thermiques, du composé FeAl dans la structure B2 et des composés : Fe₂Zr, Fe₂Nb, Fe₂AlZr et Fe₂AlNb, qui précipitent comme seconde phase dans la structure B2. Nous avons appliqué la méthode *ab initio*, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité combinée à la méthode des pseudo-potentiels, on utilise le code PWSCF (Plane Waves Self Consistent Field) pour étudier les stabilités des phases. Le modèle quasi harmonique de Debye est utilisé pour étudier l'évolution du paramètre de maille (a), le module de compression (B), le coefficient de la dilatation thermique (α) et la capacité calorifique (C_v) en fonction de la température.

Dans la première partie nous avons déterminé les propriétés structurales, pour des éléments simples (Fe, Al, Nb et Zr), des composés binaires : FeAl (B2), Fe₂Nb (C15) et Fe₂Zr(C15) et ternaires Fe₂AlNb (L2₁) et Fe₂AlZr (L2₁). Les propriétés structurales de ces systèmes sont étroitement liées à la détermination de leur énergie totale, et d'autre part, nous avons calculé l'énergie de formation des composés.

Pour les éléments simples: Fe, Nb, Al et Zr on a trouvé que le paramètre de maille des structures stables sont proches des valeurs expérimentales.

Dans le cas des composés binaires et ternaires, nous avons fait un calcul d'optimisation dans le cas magnétique et non magnétique pour trouver la structure la plus stable. Dans le cas de FeAl nos résultats indiquent que le FeAl se présente dans l'état magnétique avec un moment magnétique de 0,86 μ_B /at. Fe. D'autre part nous avons trouvé un paramètre de maille légèrement inférieur à la valeur expérimentale dans les deux cas magnétique (*sp*) et non magnétique (*nsp*). Par contre, dans le cas du module de compression, la différence est un peu plus grande dans le cas (*sp*). Les résultats trouvés pour l'énergie de formation sont en bon accord avec ceux obtenus par calorimétrie.

Dans le cas de Fe₂Zr (C15) et Fe₂Nb (C15), les deux structures se trouvent étant magnétiques à l'état fondamental, avec un moment magnétique de 1.66 μ_B /at.Fe et 1.48 μ_B /at.Fe, pour le Fe₂Zr (C15) et Fe₂Nb (C15), respectivement. En outre, les valeurs du paramètre de maille et module de compression (*sp* ou *nsp*) sont en bon

accord avec les valeurs de la littérature. Pour les composés ternaires, l'état fondamental est magnétique pour Fe_2AlZr ($L2_1$) et non magnétique pour le Fe_2AlNb ($L2_1$).

Dans la deuxième partie nous avons utilisé le modèle quasi harmonique de Debye, pour étudier les propriétés thermiques des éléments simples, des composés binaires et des composés ternaires, cités précédemment. Les propriétés thermiques étudiées sont : Le paramètre de maille, le module de compression, le coefficient de la dilatation thermique et la capacité calorifique.

Pour chaque élément nous avons trouvé que le paramètre de maille augmente et le module de compression diminue avec l'augmentation de la température. La capacité calorifique à volume constant suit le modèle de Debye à température très basse. Elle est proche de la limite classique de Dulong et Petit $C_v=3R = 24.74 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ aux températures élevées. D'autre part nous avons trouvé que la dilatation thermique dans le cas de Nb est plus importante que dans le cas de Zr. Les éléments simples se dilatent facilement quand ils sont isolés que lorsqu'ils sont dans un alliage.

Pour les composés binaires, on a aussi trouvé que le paramètre de maille augmente considérablement avec l'augmentation de la température par contre le module de compression diminue.

Dans le cas de FeAl on a trouvé que le coefficient de la capacité calorifique passe par un régime transitoire, important entre 100K et 300K, pour atteindre l'état stationnaire à haute température. L'état stationnaire donne une capacité constante de l'ordre de $49.34 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ cette valeur est proche de la valeur à la limite classique de Dulong et Petit, $C_v=3R$. Le coefficient de la dilatation thermique devient linéaire à cette température. A basses températures la capacité calorifique à volume constant varie en T^3 , elle suit le modèle de Debye.

Dans le cas de Fe_2Zr et Fe_2Nb on a trouvé que le coefficient de la dilatation thermique augmente de la même manière pour les deux composés à basse température, par contre à une température supérieure à 300K le comportement du Fe_2Nb devient parabolique et celui du Fe_2Zr devient linéaire. A basse température, le coefficient de la capacité calorifique des deux composés, Fe_2Nb et Fe_2Zr , varie en T^3 .

Tandis que, à haute température, il est égal à $74,44 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. D'autre part nous avons trouvé le Fe_2Zr est dur à température élevée par rapport à Fe_2Nb .

Dans le cas des deux composés ternaires, Fe_2AlNb et Fe_2AlZr , nous avons trouvé que le paramètre de maille augmente et le module de compression diminue légèrement avec l'augmentation de la température. On a aussi trouvé le module de compression dans le cas du Fe_2AlNb est plus grand que dans le cas du Fe_2AlZr quelque soit la température. Ceci indique que le composé Fe_2AlZr est plus rigide que le composé Fe_2AlNb . Le coefficient de la dilatation thermique des deux composés à haute température, devient linéaire pour le Fe_2AlNb et varie de manière parabolique dans le cas du Fe_2AlZr . La capacité calorifique est une constante égale à $99,35 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ à haute température et varie en T^3 à basse température comme le montre le modèle de Debye.

Le modèle utilisé donne de bons résultats pour la dilatation thermique et la capacité calorifique de tous les systèmes étudiés, ce qui prouve que notre modèle est valable.

Nous avons trouvé que les phases précipités (Fe_2Nb , Fe_2AlNb) améliorent les propriétés de la matrice de FeAl .

Références bibliographiques

- [1] B.V. Reddy,S.C. Deevi, *Materials Science and Engineering A*,J. 329-331 (2002) 395- 401.
- [2] N.S.Stoloff, *Materials Science and Engineering A*, 258 (1998) 1-14.
- [3] A. Raskin, *Université Médicale Virtuelle Francophone*, Doc. (2010).
- [4] F. Moret, R. Baccino, P. Martel, L. Guetaz, *J. phys.* 6 (1996) 281-289.
- [5] G .Sauthoff. *Intermetallics*. Weinheim : VCH - Wiley, 165 (1995).
- [6] A. M. Russell, *Advanced Engineering Materials*, 5 (2003) 629-639.
- [7] Cours d'enseignement à l'école de Montreal al, les alliages à base de fer, Chap10. (1998) 291.
- [8] M. Boufenghour, *Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine* (2005).
- [9] D. Colas, *Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne* (2004).
- [10] M. C. Martinez, *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse* (2007).
- [11] O.Ikeda, I.Ohnuma, R.Kainuma , K.Ishida, 9 (2001) 755-761.
- [12] G. Frommeyer, E. J. Drewes , B. Engl, *Rev. metallurgie*, 10 (2000) 1245.
- [13] D. G. Morris, M.M. Dadras , M. A. Morris. *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 97-111.
- [14] S. M. Allen, *Phil. Mag.* 36, (1977) 181.
- [15] M. Eggersmann , H. Meher, *Phil. Mag. A* 80 (2000) 1219.
- [16] C. E. Johnson, M. S. Riout, T. E. Cransharo. *Proc.Phys.SOC*, 81 (1963) 1079.
- [17] D. Martin Rodriguez, E. Apinaniz, J. S. Garitaonandia, F. Plazaola, D.S.Schmool, G. Cuello, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) 1510.
- [18] A. Taylor, R. M. Jones, *J. Phys. Chem. Solids*, 6 (1958)16.
- [19] G. P. Huffman, R. M. Fisher, *J.Appl. Phys.* 38 (1967) 735.
- [20] E. Apinaniz, J. S. Garitaonandia, F. Plazola, J. J. del Val, J. A. Jimenez, A.R. Pierna, *J. Magn. Magn. Mater.* 13 (2002) 254.
- [21] F. Laves , H. Witte, *Metallwirt.* 14 (1935) 645.
- [22] J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* 49 (1927) 3107.
- [23] X. Q. Chen, W.Wolf, R. Podlucky,P. Rogl , M. Marsman, *J.Phys. Rev. B* 72 (2005) 054440.
- [24] S. Milenkovic ,M. Palm, *Intermetallics*, 16 (2008)1212 -1218.

- [25] C. T. Liu, J. H. Zhu, M. P. Brady, C. G. McKamey, L. M. Pike, *Intermetallics* ,8, 9-11 (2000) 1119-1129.
- [26] F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff, *Intermetallics*, 12 (2004) 1345- 1359.
- [27] J. M. Joubert, Thèse de Doctorat, Université Paris XI. Orsay (1995).
- [28] M. Adel F. Al Alam, Thèse de Doctorat, Université bordeaux (2009).
- [29] F. Heusler, *Vehandl. Deut. Phys. Ges.* (1903) 219.
- [30] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, S.L. Town, M.S. Peak, *Philos. Mag. B* 49 (1984) 295.
- [31] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kanter, V.V. Kokorin, R.C. O’Handley, *Appl.Phys.Lett.*69 (1996) 1966-1968.
- [32] A. Fujita, K. Fukamichi, F. Gejima, R. Kainuma, K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.*77 (2000) 3054.
- [33] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayashi, K. Mizutani, in Heusler- type Fe₂VAl compound,*Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 1909–1911.
- [34] M. Born , J.R.Opponhiemer, *Ann.phys.* 87. 457 (1927) 231.
- [35] X. Rocquefelte , Thèse de doctorat, Université Nantes (2001).
- [36] P. Hohenberg ,W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [37] E.Wimme, *J. Computer-Aided Materials Design.* 1(1993) 215.
- [38] L. Helin, B.I. Lundqvist , *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 4 (1971).
- [39] J.P.Perdew, Y. Wang, *Phys.Rev. B* 45 (1992) 13-244.
- [40] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566–569.
- [41] G.Ortiz , P.Ballone, *Phys.Rev. B* 43(1991) 6376.
- [42] J.P.Perdew, Y.Wang, *Phys. Rev. B* 33(1986) 8800.
- [43] J.P.Perdew, K.Burke, M, Ernzerhof , *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [44] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71(1999) 1253.
- [45] M. Levesque , Thèse de Doctorat, Université Paris-Sude11Orsay (2011).
- [46] S. Baroni, S. D. Gironcoli, A. D. Corso, *Rev. Mod. Phys.*73 (2001) 515.
- [47] T. Ouahrani, Thèse de Doctorat, Université Abou-Bakr Belkaid-Tlemcen (2011).
- [48] N. W. Ashcroft, N. David Mermin .*Solid State Physics*, College Publishing Paris France (2006) 986.
- [49] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th Edition, Wiley, New York (1986).
- [50] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. J.Phys. Comm.*158 (2004) 57.

- [51] E. Francisco ,J.M.Recio, M. A.Blanco,A.M.Pendás,J.Phys.Chem.102 (1998)1595.
- [52] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [53] D. Connétable, P. Maugis. Intermetallics, 16 (2008) 345-352.
- [54] R. Gaudoin, W. M. C. Foulkes, G. Rajagopal, J. Phys. Cond. Matter.14 (2002) 8787.
- [55] G. Jomard, T. Petit, A. Pasturel, L. Magaud, G. Kresse, and J. Hafner. J. Phys.Rev. B 59 (1999) 4044.
- [56] L. Rabahi. Mémoire de Magistère, USTHB Alger (2010).
- [57] E.V.Shalaeva, T.Petite, A Pasturel, I.R.Shein, Fizika Tverdogo Tela.49 (2007)1195-1200.
- [58] H.Siabelkader, Memoire de Magistère, Universite Abou-Bakr Belkaid- Tlemcen (2008).