

# Remerciements

Le travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé dans le laboratoire de recherche d'Etudes et prédiction des Matériaux (LEPM) affilié à l'unité de Recherche des matériaux et des Energies Renouvelables (URMER) de l'université de Tlemcen.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur Monsieur G. MERAD, Professeur à l'université de Tlemcen, qui a supervisé ce travail de recherche dont il est l'initiateur. Je le remercie pour son savoir, ses critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale durant toute la période d'élaboration de ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur A. HOUARI, Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.

Je tiens à remercier, Monsieur A. BENZAIK, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès d'avoir participé à ce Jury.

J'adresse un vif remerciement à M<sup>elle</sup> H.I. FARAOUN, Maître de conférences A à l'université de Tlemcen pour l'aide précieuse qu'elle n'a cessé de m'apporter tout au long de ce travail à travers ses conseils et son soutien.

Je tiens également à témoigner ma sympathie aux différents membres du laboratoire de recherche d'Etudes et Prédiction des matériaux (LEPM) pour les coups de mains qu'ils m'ont donnés.

# SOMMAIRE

Introduction générale .....	7
-----------------------------	---

## **CHAPITRE I : Aluminures des métaux de transition.**

<b>I- Les Métaux de transition.....</b>	<b>10</b>
<b>I-1. Généralités sur les métaux de transition.....</b>	<b>10</b>
<b>I.1.1. Propriétés des métaux de transition.....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.2. Utilisations des métaux de transition .....</b>	<b>11</b>
<b>I.2. Composés et alliages intermétalliques .....</b>	<b>12</b>
<b>I.2.1. Introduction .....</b>	<b>12</b>
<b>I.2.2. Effets sur les propriétés.....</b>	<b>12</b>
<b>I.3. Les aluminures.....</b>	<b>13</b>
<b>I.3.1. Propriétés des aluminures.....</b>	<b>13</b>
<b>I.3.2. Inconvénients des aluminures.....</b>	<b>13</b>
<b>I.4. Matériaux étudiés.....</b>	<b>13</b>
<b>I.4.1. Structure cristalline.....</b>	<b>14</b>
<b>Références.....</b>	<b>15</b>

## CHAPITRE II : Méthodes de calcul

Introduction .....	17
II.1. Equation de Schrödinger d'un cristal.....	17
II.2.-L'approximation de Born-Oppenheimer.....	18
II.3-L'approximation de Hartree – Fock .....	19
II.4.-Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	21
II.5- L'approximation de la densité locale (LDA) .....	23
II.6. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	23
II.7. Solution de l'équation de Kohn et Sham.....	24
II.8. Ondes planes augmentées APW.....	26
II.9. Ondes planes augmentées alinéatisées.....	28
II.10. Le code de calcul VASP et sa mise en œuvre.....	28
II.11. Conclusion .....	29
Références.....	30

## CHAPITRE III : Résultats et Discussion

III.1. Détails de calcul.....	32
III.2. Propriétés structurales et électroniques des composés FeAl et CoAl...32	
III.2.1. Propriétés structurales du FeAl et CoAl .....	32
III.2.2. Propriétés électroniques du FeAl et CoAl.....	34

<b>III.2.2.1. Les densités d'états (DOS).....</b>	<b>34</b>
<b>III.2.2.2. Les densités de charge.....</b>	<b>36</b>
<b>III.3. Etude de l'alliage <math>Fe_x Co_{1-x} Al</math>.....</b>	<b>38</b>
<b>III.3.1. Evolution des propriétés du <math>Fe_x Co_{1-x} Al</math> en fonction de</b>	
<b>La concentration.....</b>	<b>38</b>
<b>Références.....</b>	<b>41</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>45</b>

# **Introduction générale**

La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup de domaines.

Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques.

Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons qui le constituent. Le principal but de la théorie de la matière condensée est de résoudre le problème de la structure électronique des solides. La théorie de la structure électronique est utile à la fois pour comprendre et interpréter les résultats expérimentaux, et pour servir comme moyen de prédiction.

Pour une compréhension fondamentale de la structure électronique et par conséquent des propriétés des matériaux, les théoriciens ont développé des méthodes basées sur des modèles semi-empiriques. De tels modèles comportent souvent de nombreux paramètres ajustables aux données expérimentales. D'autres méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites *ab-initio*, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et optiques des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles à déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) qui repose sur la considération que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique.

Parmi les méthodes *ab-initio*, la méthode FP-(L)APW est l'une des plus précises, actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette étude a pour but la détermination par la méthode FP(L)APW des propriétés structurales et électroniques des intermétalliques FeAl et CoAl et leurs composés  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}$  et de tester l'efficacité et la précision de la méthode employée et cela en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

- Le premier chapitre introduit les intermétalliques d'une façon générale.
- Le deuxième chapitre est consacré aux fondements théoriques, dans un premier temps on présentera le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ensuite l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) et enfin la méthode FP(L)APW
- Le troisième chapitre résume nos résultats, leur interprétation ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature. Ce chapitre est composé de trois parties. La première est destinée à l'étude des propriétés structurales des intermétalliques FeAl et CoAl. La deuxième, est dédiée aux calculs des propriétés électroniques de ces matériaux. La dernière partie est consacrée au calcul des propriétés structurales et électroniques du composé  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}$ .

# **CHAPITRE I**

## **Aluminures des métaux de transition**

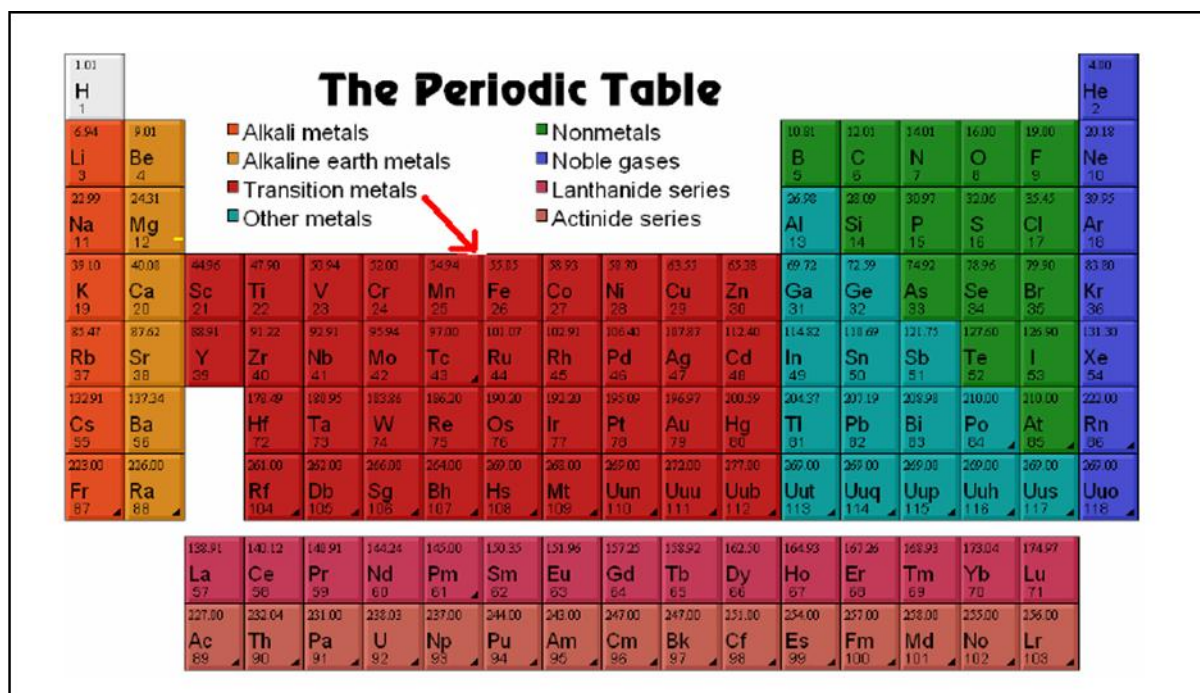


**I. Les métaux de transition :**

**I.1. Généralités sur les métaux de transition :**

Les métaux jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours. Ces éléments occupent 90% de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales d qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, conductivité ....

Les 38 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, 72 à 80 et 104 à 112 sont appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leur position dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbital d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période (fig. 1.1)



**Figure (1.1) :** La passerelle des métaux de transition (en rouge).

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états « d ». Ils se décomposent en trois séries : 3d, 4d et 5d.

Série 1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Série 2	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Série 3	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états « n(s) » commencent à être occupés avant que les états « (n-1)d » ne seaturent.

Ces états « d » dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états « s » de valence, ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états « s » de valence et les électrons du cœur.

Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les matériaux réfractaires comme le Cr et le Mo. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition comme CoO, NiO qui cristallisent dans une structure rocksalt, leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique.

### **I.1.1. Propriétés des métaux de transition :**

Les éléments de transition ont plusieurs valences ou nombres d'oxydations : de +1 à +8. Dans les composés organométalliques, caractérisés par des liaisons entre les métaux et des groupes organiques, les métaux de transition peuvent parfois avoir des degrés d'oxydation négatifs. Les éléments de transition possèdent des propriétés métalliques caractéristiques, comme la ductilité, une grande conductibilité thermique et électrique, et un aspect métallique. Ils tendent à se comporter comme des agents réducteurs (donneurs d'électrons), mais sont moins puissants que les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux, qui présentent des valences de +1 et +2. En général, les éléments de transition ont des densités et des températures de fusion élevées. En suite, ils présentent des propriétés magnétiques et peuvent former des liaisons ioniques et covalentes avec les anions (ions chargés négativement), ces composés étant vivement colorés.

### **I.1.2. Utilisations des métaux de transition :**

Plusieurs éléments de transition et leurs dérivés sont des catalyseurs importants pour de nombreux procédés industriels, notamment pour la préparation des dérivés du pétrole et des matières plastiques, où les composés organiques sont hydrogénés, oxydés ou polymérisés.

- On emploie les dérivés du titane, de l'aluminium et du chrome dans la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène.

- Des catalyseurs contenant du fer sont utilisés dans le procédé de préparation de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote.

-Des molécules contenant des éléments de transitions interviennent dans les processus biochimiques de nombreux systèmes vivants, la plus connue étant la molécule complexe d'hémoglobine, contenant du fer, et qui transporte l'oxygène dans le sang de tous les vertébrés et de certains invertébrés.

## **I.2.Composés et alliages intermétalliques :**

### **I.2.1. Introduction :**

Les intermétalliques sont des composés obtenus par combinaison de deux ou plusieurs éléments métalliques et qui présentent une structure cristalline différente de celle des éléments qui les composent. La nature non directionnelle des liaisons métalliques est perdue partiellement donnant lieu à des structures chimiquement ordonnées qui procurent à ces composés des propriétés particulières. 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 leur propriétés magnétiques ( $\text{Fe}_3(\text{Si},\text{Al}),\text{Ni}_3\text{Fe}$ ), comme alliages à mémoire de forme ( $\text{CuZn-Al}$ ) ou bien comme barrière thermique ( $\text{NiAl}, \text{CoAl}$ ).

Parmi les nombreux matériaux intermétalliques existants, ceux correspondant au système fer-aluminium, possèdent, comme la plupart des composés intermétalliques, une résistance mécanique élevée, une température de fusion élevée et une bonne résistance à l'oxydation. Cependant, leur fragilité à la température ambiante et une faible résistance au fluage constituent la pierre d'achoppement pour leur application au niveau industriel.

### **I.2.2. Effet sur les propriétés :**

#### **•propriétés physiques :**

-Les intermétalliques ayant leur réseau propre ont une densité propre.

#### **•propriétés de conduction :**

-les intermétalliques sont de mauvais conducteurs. Leur présence dans les applications de conduction n'est donc pas souhaitée.

-Il faut toutefois signaler qu'il vaut mieux qu'une impureté présente dans un conducteur soit combinée dans un intermétallique, plutôt qu'en solution .

**•propriétés mécaniques :**

Les liaisons des composés intermétalliques sont principalement de nature ionique ou covalente (pas de possibilité de déformation plastique, ces composés sont durs mais cassants), en général, ils sont peu souhaités, car ils fragilisent les métaux.

Ils sont, par contre, très bénéfiques lorsqu'ils sont disséminés dans une phase métal pur ou solution.

**I.3. Les aluminures :**

Cette sous- famille des composés intermétalliques correspond à l'ensemble des alliages contenant de l'aluminium. Nous nous focaliserons plus particulièrement ici sur ceux formés d'un métal de transition (Fe, Co) et d'aluminium.

**I.3.1. Propriétés des aluminures :**

La présence d'aluminium confère aux aluminures des propriétés communes intéressantes, à commencer par une bonne tenue à l'oxydation ainsi qu'une excellente résistance à la corrosion et ce même dans des milieux très agressifs [1-3]. En effet, une couche de passivation adhérente d'alumine ( $Al_2O_3$ ) se forme à leur surface et leur procure ainsi une protection efficace.

**I.3.2. Inconvénients des aluminures :**

Au regard des exigences strictes et précises du milieu industriel, en particulier dans l'aéronautique, les aluminures se trouvent confrontés à des faiblesses rédhibitoires : leur ténacité ainsi que leur ductilité sont très insuffisantes à température ambiante.

**I.4. Matériaux étudiés :**

Les matériaux sur lesquels est basée notre étude sont formés de matériaux de transition de la première série du tableau de Mendéléev et d'aluminium, ce qu'on appelle communément les aluminures TM-Al (Transition Metal Aluminides).

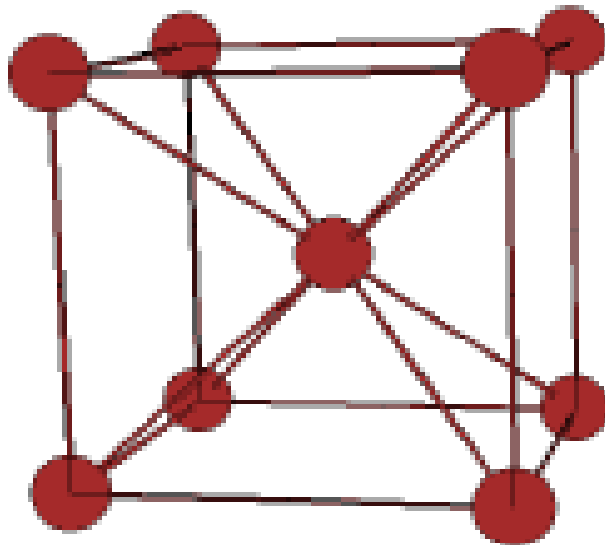
Dans notre travail nous avons choisi d'étudier les composés binaires de structure  $B_2$  (FeAl et CoAl). En effet, ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines technologiques en particulier en aéronautique et dans l'industrie de l'automobile. L'énorme potentiel des

aluminures provient de leurs propriétés attrayantes, telles que la bonne conductivité thermique, l'oxydation élevée, la résistance à la corrosion et les densités relativement faibles, combinées avec leur capacité de maintenir la résistance et la rigidité aux températures élevées. Ajouter à cela, leur bas coût de revient, comme le fer et l'aluminium en raison de leur abondance.

Ces intermétalliques possèdent à la fois la liaison covalente et la liaison métallique. Cette propriété leur confère une bonne ductilité et une bonne résistance à haute température, ils attirent donc beaucoup d'attention pour ces applications. Cependant, leur emploi reste limité et ceci est dû à leurs ductilités insatisfaisantes à température ambiante et à la mauvaise résistance au fluage à haute température.

#### I.4.1. La structure B<sub>2</sub> des matériaux étudiés :

Cette structure ordonnée correspond à celle du C<sub>5</sub>Cl . elle peut être décrite comme une maille cubique simple avec un motif de deux atomes (0,0,0) et (<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, <sup>1</sup>/<sub>2</sub>, <sup>1</sup>/<sub>2</sub>) (fig. 1.2).



**Figure (1.2) :** La structure B<sub>2</sub>.

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'atome a huit atomes de l'autre espèce pour plus proche voisins. La conséquence de cet arrangement ordonné est un abaissement de la symétrie de la structure cubique centrée à la structure cubique simple.

**Références :**

- [1]. Stephens J.R. The B2 aluminides as alternative materials in "High-Temperature Ordered Intermetallics Alloys I", Boston. M.R.S. Materials Research Society Symposium Proceedings, 39. p. 381-395. (1984).
- [2]. Doychak J., Oxidation behavior of high-temperature intermetallics, in Intermetallic Compounds, Westbrook J.H. et Fleischer R.L., Editors - J. Wiley & Sons Ltd: New York. p. 977-1016. (1994).
- [3]. Duquette D.J., Corrosion of intermetallic compounds, in Intermetallic Compounds, Westbrook J.H. et Fleischer R.L., Editors - J. Wiley & Sons Ltd: New York. p. 965-975. (1994).

## **Chapitre II**

### **Méthodes de calcul**

**Introduction :**

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce « problème à plusieurs corps » en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

**II.1. Equation de Schrödinger d'un cristal :**

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. Le problème général est d'essayer de calculer toutes les propriétés des particules (ions+électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi = E \Psi \dots\dots\dots (2.1)$$

Tel que E est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  du cristal.

H est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \dots\dots\dots (2.2)$$

Dans laquelle les termes  $T_e$ ,  $T_N$ ,  $V_{e-e}$ ,  $V_{N-N}$  et  $V_{e-N}$  correspondent respectivement à :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \text{ (est l'énergie cinétique des électrons)} \dots\dots\dots (2.3)$$

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \text{ (est l'énergie cinétique des noyaux)} \dots\dots\dots (2.4)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \text{ (interaction répulsive (électron-électron))} \dots\dots (2.5)$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \text{ (interaction répulsive (noyau-noyau))} \dots\dots\dots (2.6)$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k \neq i} U_{ik} = - \sum \frac{Zke^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \text{ (interaction attractive noyaux -électron)} \dots\dots\dots (2.7)$$



$e$  est la charge de l'électron

$m$  est la masse de l'électron

$M$  est la masse de noyau

$r_i, r_j$  définissant les positions des électrons (i) et (j) respectivement.

$R_k, R_l$  définissant les positions des noyaux (k) et (l) respectivement.

L'équation de Schrödinger (2.1) contient  $3(Z+1)N$  variables ;  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans  $1\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5.10^{22}$  atomes, en posant  $Z=14$ , le nombre des variables sera égal à  $2.10^{24}$ . Il est évident qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité à réaliser, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

**II.2. L'approximation de Born-Oppenheimer :**

Du fait que les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons, d'après Born et Oppenheimer [1], on peut négliger leurs mouvements par rapport à ceux des électrons et on ne prend en compte que ceux des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_N$  des noyaux, l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{N-N}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H_{\text{tot}} = H_e + V_{N-N} \dots\dots\dots(2.8)$$

$$\text{tel que } H_e = T_e + V_{N-e} + V_{e-e} \dots\dots\dots(2.9)$$

$H_e$  est l'hamiltonien électronique, donc on obtient une équation très simple par rapport à l'originale. Et le problème est réduit à la recherche des valeurs et des fonctions propres pour les électrons, autrement dit résoudre l'équation :

$$H_e \Psi = E_e \Psi \dots\dots\dots(2.10)$$

Les fonctions propres ainsi obtenues conduisent directement à celle du système

$$\Psi_{\text{sys}}(r,R) = \chi(R) \phi (r,R) \dots\dots\dots(2.11)$$

Où  $\chi(R)$  est la fonction d'onde des noyaux et  $\phi (r,R)$  est la fonction d'onde des électrons avec les noyaux fixes dans la position R. La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux.

L'énergie du système sera :

$$E_{\text{sys}} = E_{\text{el}} + V_{\text{N-N}} \dots\dots\dots(2.12)$$

La nouvelle équation (2.10) obtenue représente un problème à N corps dont la résolution rigoureuse ne peut pas être obtenue analytiquement sauf dans les cas très simples comme celui de l'atome d'hydrogène, pour le faire dans le cas le plus général, il faut introduire une autre approximation dite de Hartree-Fock .

**II.3. L'approximation de Hartree – Fock :**

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen crée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux [2]. Cela permet de remplacer le potentiel du type  $\frac{1}{r_{ij}}$  qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé.

Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \dots\dots\dots(2.13)$$

$$\text{Avec } H_i = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \dots\dots\dots(2.14)$$

Tel que  $U_i(r_i) = - \sum_k i \frac{Z_k e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - R_k^0|}$  est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k) .

$R_k^0$  est la position fixe des noyaux (k)

$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r_i - r_j|}$  est le champ effectif de Hartree .

L'équation (2.14) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(r) \dots\dots\dots(2.15)$$

Où  $V(r)$  est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons.

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Phi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi_1(r_1) \Phi_2(r_2) \Phi_3(r_3) \dots \Phi_n(r_n) \dots\dots\dots(2.16)$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \dots\dots\dots(2.17)$$

$$\text{Avec } H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \dots\dots\dots(2.18)$$

$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \dots\dots\dots(2.19)$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \dots\dots\dots(2.20)$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut, Fock [3], a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [4].

$$\Psi_\epsilon = \Psi(r_1, r_2 \dots \dots \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \Psi_1(r_n) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1) & \Psi_n(r_2) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \dots\dots\dots(2.21)$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est la constante de normalisation.

Le système d'équations (2.20) se résout de manière autocohérente dans la mesure où le potentiel dépend des fonctions d'onde. Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais dans le cas des systèmes étendus comme les solides ça reste difficile.

**II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):**

En 1920, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique [5,6]. L'idée de Hohenberg et Kohn en 1964 fut de généraliser cette approche à tout système électronique [7]. Ces derniers montrent que l'énergie totale E d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron  $\rho(r)$

$$E = E(\rho) \dots\dots\dots(2.22)$$

$$\begin{aligned}
 E_{V_{ext}}[\rho] &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\
 &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\
 E_{V_{ext}}[\rho] &= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \overline{d\vec{r}} \dots\dots\dots(2.23)
 \end{aligned}$$

Et comme la valeur minimale de la fonction de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamentale du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \dots\dots\dots(2.24)$$

Reste à déterminer  $F_{HK}[\rho]$ . Formellement :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \dots\dots\dots(2.25)$$

Où  $T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{e-e}[\rho(r)]$  est le terme d'interaction électrons-électron. Comme les expressions de T et de  $V_{e-e}$  n'étaient pas connues, Kohn et Sham [8] ont proposés les séparations suivantes :

$$\begin{aligned}
 T[\rho(r)] &= T_s[\rho(r)] + T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)] \\
 &= T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \dots\dots\dots(2.26)
 \end{aligned}$$

$T_s[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction

$V_c[\rho(r)]$  est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock

$$V_{e-e}[\rho(r)] = V_H[\rho(r)] + (V_{e-e}[\rho(r)] - V_H[\rho(r)]) \\ = V_H[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] \dots \dots \dots (2.27)$$

$V_H[\rho(r)]$  est la composante de Hartree de l'énergie

$V_x[\rho(r)]$  est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree

$$\text{Donc : } F_{HK}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] + H_c[\rho(r)] + V_x[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \dots \dots \dots (2.28)$$

$$\text{Tel que } E_{xc}[\rho(r)] = V_x[\rho(r)] + V_c[\rho(r)] \dots \dots \dots (2.29)$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \dots \dots \dots (2.30)$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prise en compte dans  $T_s$  et  $E_H$ .

On en déduit les équations de Kohn et Sham [8] qui permettent de résoudre le problème :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r)\right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \dots \dots \dots (2.31)$$

$$\text{Tel que : } V_{\text{eff}} = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] \dots \dots \dots (2.32)$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \Phi_i^*(r) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \dots \dots \dots (2.33)$$

où :

- Les  $\Phi_i$  sont les états d'une seule particule.

$$\bullet V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(r')}{4\pi\epsilon_0 |r-r'|} dr' \dots \dots \dots (2.34)$$

$$\bullet V_{x-c}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \text{ (est le potentiel d'échange et de corrélation)} \dots \dots \dots (2.35)$$

L'équation (2.31) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (2.32). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type.

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de  $E_{xc}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

### II.5. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité  $E_{xc}[\rho(r)]$  kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [9], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots(2.36)$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité  $\rho$  que l'on connaît, sa forme est :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(r)}[\rho(r)] = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \dots\dots\dots(2.37)$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA :local spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_x^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \dots\dots\dots(2.38)$$

### II.6. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais il y avait des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie  $E_{xc}$  est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr^3 \dots\dots\dots(2.39)$$

La GGA est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs [10,11]

**II.7. Solution de l'équation de Kohn et Sham :**

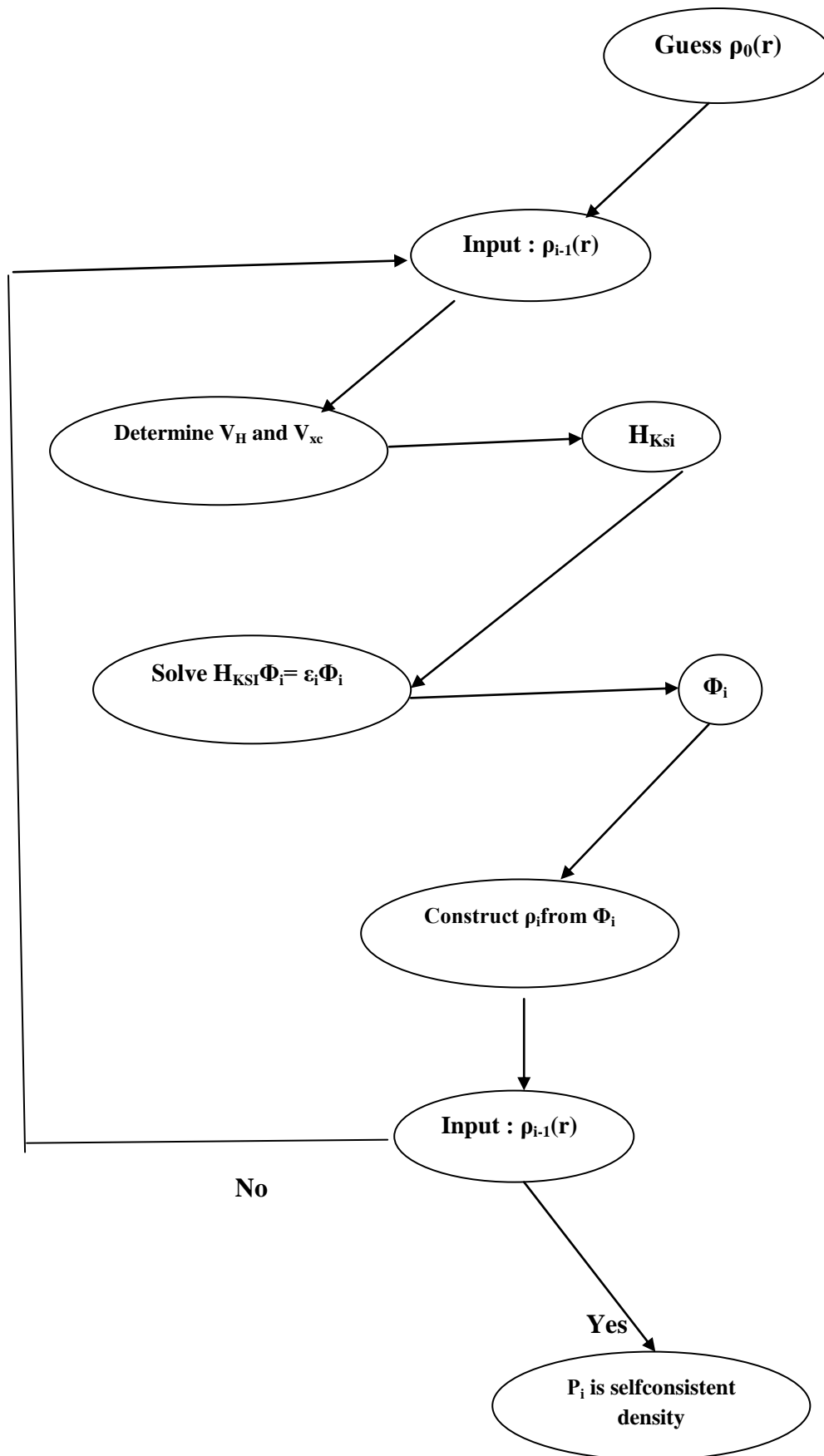
Après la détermination du terme d'échange et de corrélation, il nous reste maintenant de résoudre l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{sp}\Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \dots\dots\dots(2.40)$$

tel que  $H_{sp} = \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right)$  est l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule.

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc} + V_{ext} \right) \Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \dots\dots\dots(2.41)$$

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham. Plusieurs choix de la représentation sont faits pour minimiser le coût de calcul en termes du temps en maintenant suffisamment la précision. La vitesse du processeur (CPU) joue un rôle dans le calcul scf, si elle est minimale le temps sera plus important. Dans le cas inverse, le temps se réduira. Dans ce mémoire on a choisi un type de représentation, celui de FP(L)APW. La résolution de l'équation de Kohn et Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Donc la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par le schéma de la figure (2.1).



**Figure (2.1):** Schéma des calculs self consistant de la théorie de la fonctionnelle de la densité.



**II.8. Ondes planes augmentées APW :**

La méthode des ondes planes augmentées linéarités (LAPW) développé par Andersen [12] est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées la APW développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW .

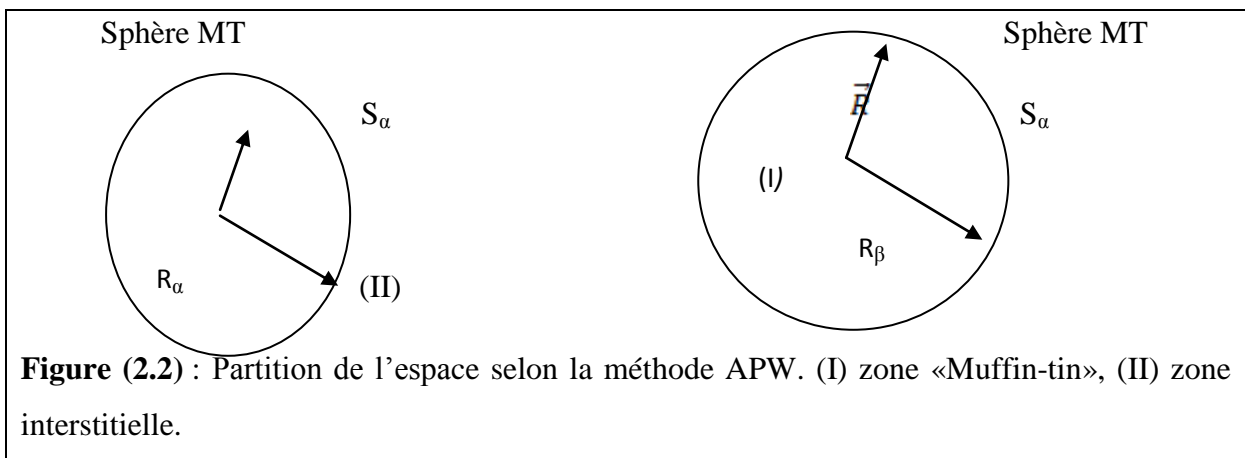
En 1937, Slater[13] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour d'écrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- (i) Des sphères appelés « Muffin-tin » qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome  $\alpha$  de rayon  $R_\alpha$ .
- (ii) Une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (fig.2.2), dans lesquelles deux catégories appropriées de base sont utilisées :

1. des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomique « Muffin-tin » (région I)

2. des ondes planes pour la région interstitielle (région II), soit :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} a_{lm}^\alpha u_{lm}^\alpha(r, \varepsilon) y_{lm}(\vec{r}) & \dots \dots \dots r < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G \exp(i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}) & \dots \dots \dots r \in II \end{cases} \dots \dots \dots (2.42)$$



**Figure (2.2) :** Partition de l'espace selon la méthode APW. (I) zone «Muffin-tin», (II) zone interstitielle.

Tels que  $\varphi(\vec{r}), \Omega, u_{lm}^\alpha(r, E), y_{lm}(\vec{r}), C_G, a_{lm}^\alpha, \bar{r}, R_\alpha, R_\beta, \bar{k}$  et  $\bar{G}$  représentent respectivement la fonction d'onde, le volume de cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients de développement en ondes planes et en harmoniques sphérique, la position à l'intérieur de la sphère  $\alpha$  et  $\beta$  avec les coordonnées polaires  $r$  et  $\hat{r}$ , le rayon de la sphère  $\alpha$  « Muffin-tin », le rayon de la sphère  $\beta$  « Muffin-tin », le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZIB) et le vecteur du réseau réciproque.

La fonction  $u_l^\alpha(r, E)$  est une solution régulière de l'équation de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre  $\alpha$  qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{(r)}^\alpha - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \dots\dots\dots(2.43)$$

Dans laquelle  $V_{(r)}^\alpha$  représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » et  $E_l$  représente l'énergie de linéarisation.

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est égal à une valeur propre.

Les coefficients  $a_{lm}^\alpha$  sont déterminés d'une manière à assurer la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère « Muffin-tin ». Pour ce faire, on va développer l'onde plane en fonction des fonctions sphériques de Bessel, ensuite on l'égalisera avec les fonctions à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin ». On obtiendra :

$$a_{lm}^\alpha = \frac{4\pi^{\frac{l}{2}}}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_l^\alpha(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|\bar{k} + \bar{G}| R_\alpha) y_{lm}(\bar{k} + \bar{G}) \dots\dots\dots(2.44)$$

Tel que  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère  $\alpha$ , l'origine est prise au centre de la sphère.

Une modification d'Andersen [13] consiste à représenter la fonction d'onde  $\varphi(\vec{r})$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_{lm}^\alpha$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $u_{lm}^\alpha$  donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

**II.9. Ondes planes augmentées linéarisées :**

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » sont une combinaison linéaire des fonctions radiales  $u_{lm}^{\alpha}(r)y_{lm}(\hat{r})$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}_{lm}^{\alpha}(r)y_{lm}(\hat{r})$ . Les fonctions  $u_{lm}^{\alpha}(r)y_{lm}(\hat{r})$  sont définies comme dans la méthode APW(1.43) mais l'énergie  $E_l$  et les fonctions  $u_{lm}^{\alpha}(r)y_{lm}(\hat{r})$  doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^{\alpha}(r^2) - E_l \right\} r \dot{u}_{lm}^{\alpha}(r) = r u_{lm}^{\alpha}(r) \dots \dots \dots (2.45)$$

Les fonctions de bases sont données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G \exp[i(\bar{k} + \bar{G}) \cdot \bar{r}] & \{ r > R_{\alpha} \text{ (} r \in II \text{)} \\ \sum_{lm} [a_{lm}^{\alpha} u_{lm}^{\alpha}(r) + b_{lm}^{\alpha} \dot{u}_{lm}^{\alpha}(r)] y_{lm}(\hat{r}) & \{ r < R_{\alpha} \text{ (} r \in I \text{)} \end{cases} \dots \dots \dots (2.46)$$

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes de aux points k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

**II.10. Le code de calcul VASP et sa mise en œuvre :**

Le choix du code VASP repose en grande partie sur la volonté de travailler en ondes planes avec des pseudopotentiels PAW qui sont efficaces dans le cas des métaux de transition. Par ailleurs, le VASP est réputé pour sa bonne parallélisation ce qui autorise le calcul sur des systèmes de plus d'une centaine d'atomes. C'est ce dont nous aurons besoin pour étudier les monolacunes et les bilacunes dans le nickel massif.

Le VASP utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir de calculs quantiques Monte Carlo dus à Ceperly et Adler [14]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrisée par Perdew et Zenger [15]. Les variations locales de la densité sont prises en compte en ce qui nous concerne par une fonctionnelle PW91 [16].

Les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques et présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant des pseudopotentiels de Vanderbilt et ceux de PAW. Les fonctions d'ondes développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points  $k$  de la zone de Brillouin, chaque point contribuant au potentiel électronique.

Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points  $k$  de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points  $k$  dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [17] est utilisée.

Dans le VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn et Sham. Pour la diagonalisation de l'hamiltonien plusieurs algorithmes sont disponibles reposant soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson, soit sur la minimisation du résidu. Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [18]. A partir de ces forces, l'optimisation de géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson [19] et gradients conjugués [20].

### **II.11. Conclusion.**

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul VASP. Cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations.

**Références:**

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 87 (1927) 457.
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928)
- [3] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [5] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542.
- [6] E. Fermi. *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133
- [9] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev.* 145 (1966) 561
- [10] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *phys Rev. B.*46 (1992) 6671.
- [11] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [12] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction Belgium* August 6, 2004.
- [13] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060-3083.
- [14] D.M. Ceperly, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45, P566-569, 1980
- [15] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 45, 5048 (1981).
- [16] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 2471 (1992)
- [17] H.J. Monkhorst et J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976)
- [18] R.P. Feynman. *Phys. Rev.* 56, 340 (1939)
- [19] D. Wood, *Chem. Phys. Lett.* 73, 393 (1980)
- [20] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, et W.T. Vetterling, *Numerical Recipes*. New York, (1986).

## **CHAPITRE III**

### **Résultats et Discussion**

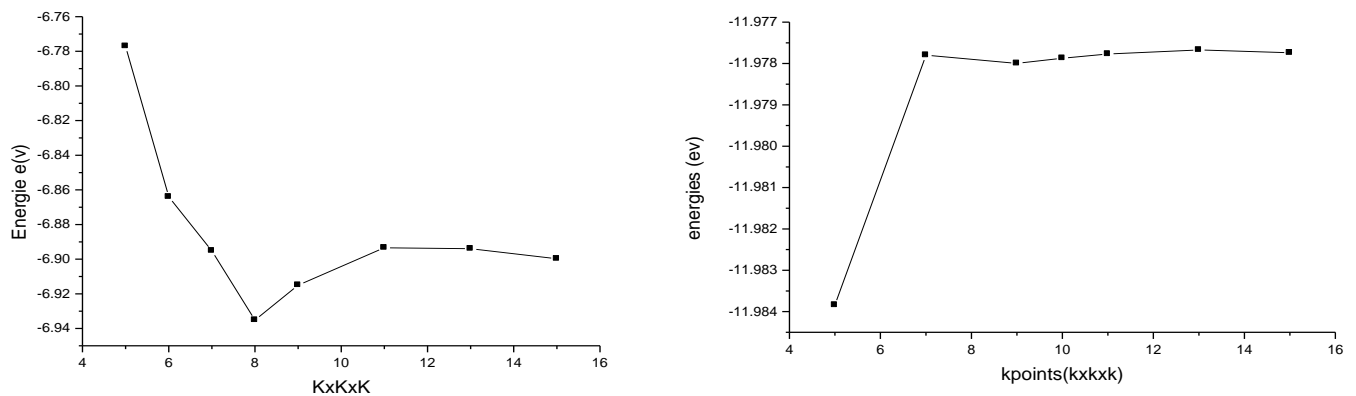
### III-1- Détails de Calcul :

Les calculs dans notre travail reposent sur l'utilisation du code VASP qui est basé sur la méthode des pseudo-potentiels.

Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont gouvernées par les électrons de valence, tandis que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant gelés dans leur configuration atomique. La méthode des pseudo-potentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent dans un potentiel externe effectif, produit par ces cœurs ioniques inertes, appelé pseudo-potential. Ce pseudo-potential tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potential sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur [1]. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé pour l'énergie d'échange et corrélation GGA [2].

Le FeAl et CoAl cristallisent dans la phase B<sub>2</sub>.

Pour déterminer le nombre des points spéciaux, nous avons tracé les courbes de l'énergie totale en fonction des points k dans la zone de Brillouin pour les intermétalliques FeAl et CoAl (fig. 3.1).



**Figure (3.1) :** Variation de l'énergie totale en fonction du nombre des points spéciaux (a) pour le FeAl et (b) pour CoAl dans la structure B<sub>2</sub>.

## III.2. Propriétés structurales et électroniques des composés FeAl et CoAl :

### III.2.1. Propriétés structurales du FeAl et CoAl :

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les paramètres de structure des matériaux, à savoir ses paramètres de maille, son module de compression B et sa dérivée B', elle permet également de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre.

Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [3]:

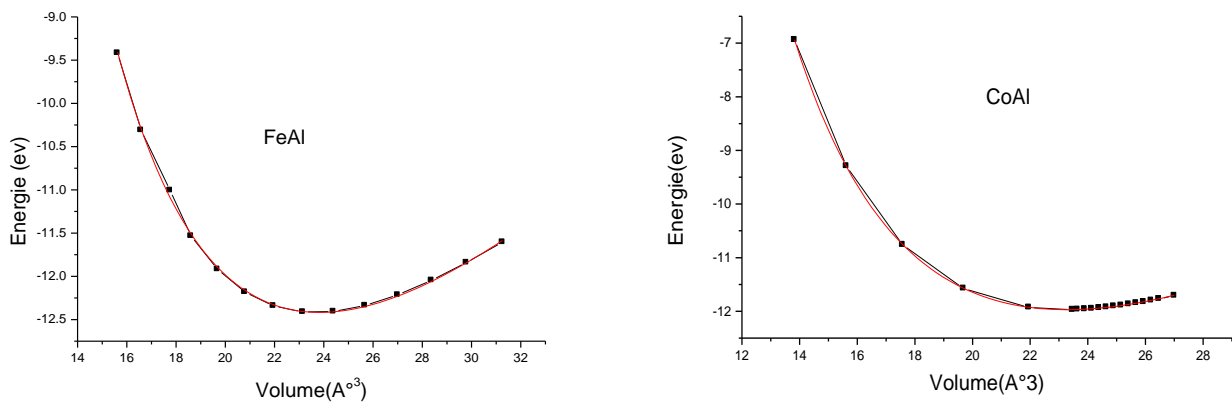
$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{\bar{B}_0 (\bar{B}_0 - 1)} \right] \times \left[ \bar{B}_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0^\beta}{V} \right) - 1 \right] \dots\dots\dots(3.1)$$

Où  $E_0$ ,  $B_0$  et  $V_0$  sont respectivement : l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre.  $\bar{B}_0$  est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compressibilité est évalué au minimum de la courbe E(v) par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \dots\dots\dots(3.2)$$

La figure (3.2) représente les variations de l'énergie totale E en fonction du volume pour le FeAl et CoAl.



**Figure (3.2) :** Energie totale en fonction du volume.

Les propriétés structurales calculées et expérimentales du FeAl et CoAl dans la structure  $B_2$  sont données dans le tableau (3.1):



Matériaux	Paramètre de maille théorique (Å)	Paramètre de maille expérimental (Å)	Module de compression théorique (GPa)	Module de compression expérimental (GPa)
FeAl	a=c=2.87	a=c=2.8679	172	172.11
CoAl	a=c=2.863	a=c=2.8576	174.62	175.57

**Tableau( 3.1) :** propriétés structurales du FeAl et CoAl

On remarque que :

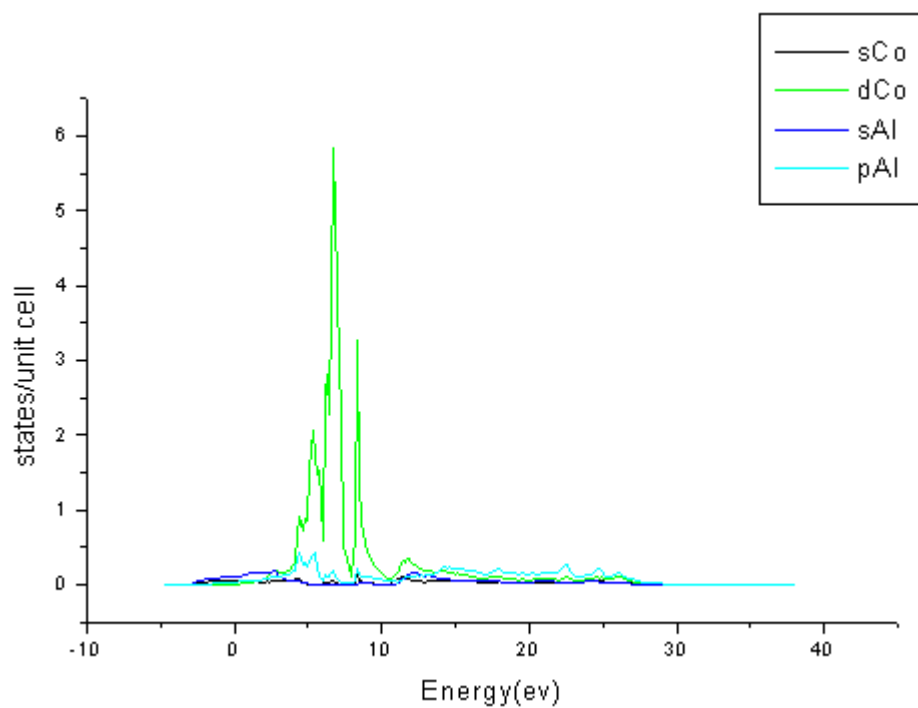
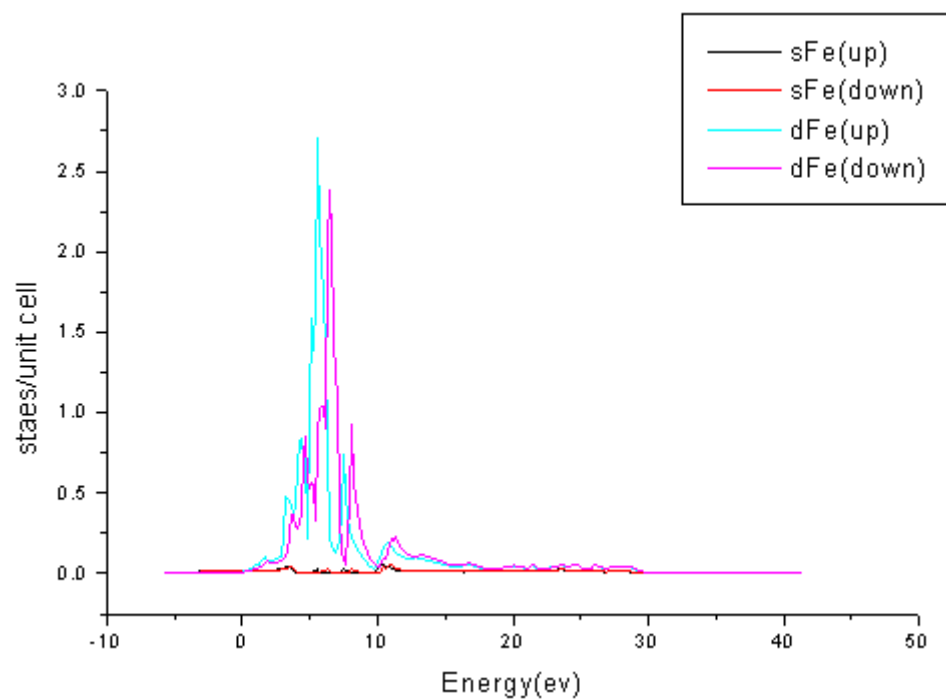
Le paramètre de maille et le module de compression du FeAl et du CoAl sont en bon accord avec les données théoriques.

### **III.2.2. Propriétés électroniques du FeAl et CoAl :**

#### **III.2.2.1. Les densités d'états (DOS) :**

Les densité d'états (DOS) projetées entre -10 et 40 eV pour le FeAl et CoAl , calculées par la GGA sont illustrées dans la figure (3.3), le niveau de Fermi prend la valeur 6.6406 eV pour le FeAl et la valeur 8.1347 eV pour le CoAl.

Nous considérons uniquement les états de valence des électrons dans l'approximation du pseudo-potentiel.



**Figure (3.3)** : Densité d'état totale (DOS) de FeAl et CoAl .

Selon la figure (3.3), les électrons de valence occupent les états de liaison sp-d au dessous de l'énergie de Fermi. Pour le CoAl l'énergie de Fermi est localisée directement dans le pseudo-gap tandis que pour le FeAl il s'est déplacé à l'intérieur et à l'extérieur de la bande d.

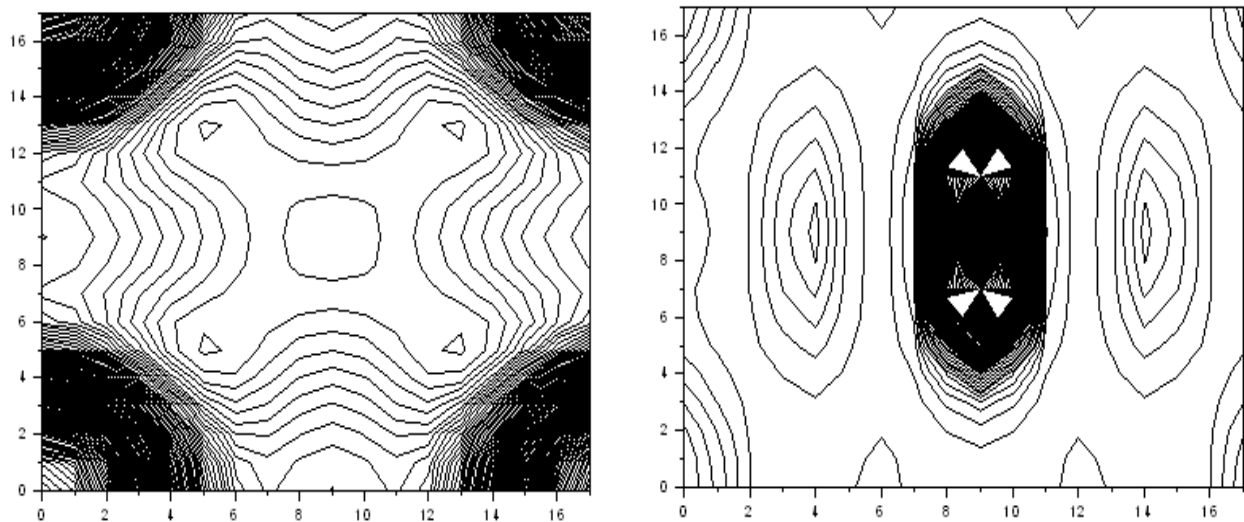
Une étude précédente de la liaison chimique des alliages FeAl et CoAl de structure  $B_2$  dans l'approximation tight-binding a prouvé clairement que la création de ce pseudo-gap est due à la forte hybridation entre les orbitales sp (Al) et d (Fe,Co) dans la région anti-liante du DOS total.

### III.2.2.2. Les densités de charge :

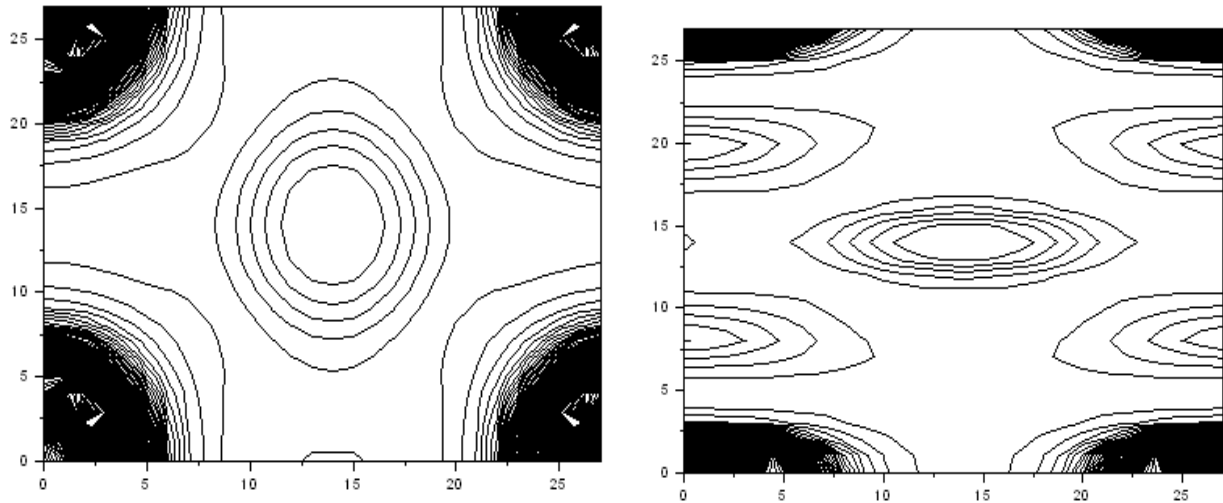
La densité de charge électronique joue un rôle très important, elle fournit une bonne description sur les différentes propriétés chimiques et physiques des solides.

A l'aide de la distribution de la densité de charge nous pouvons déterminer le type de liaisons qui s'établit entre les constituants d'un matériau.

Le calcul de la densité de charge électronique nous informe sur la nature des liaisons entre atomes et le transfert de charge ; ainsi pour visualiser ces liaisons nous avons calculé la densité de charge de valence sous forme de contour iso-énergétiques situés dans les plans (110) et (111) pour FeAl et pour CoAl représentés dans les figures (3.4.a) et (3.4.b).



**Figure (3.4.a) :** Contours des densités de charge électroniques du CoAl dans les plans (110) et (111) calculés par le code VASP.



**Figure (3.4.b) :** Contours des densités de charges électroniques du FeAl dans les plans (110) et (111) calculés par le VASP.

\* Les contours, représentés dans les figures 3.4.a et 3.4.b, caractérisent l'augmentation ou la diminution de la densité électronique des atomes participant à la formation du cristal.

\* Nous constatons une déplétion de la densité électronique aux sites d'Aluminium Al accompagnée d'une construction significative d'une liaison d directionnelle, ce qui donne naissance à un renforcement élevé de la liaison de nos matériaux.

\* Il existe un transfert de charge du Fe(Co) vers Al.

\* Le mécanisme de liaison de ces intermétalliques est très différent de celui du cristal ionique, donc les niveaux énergétiques qui dérivent des électrons d du Fe (Co) et les électrons p de Al sont fortement chevauchés.

\* Le mécanisme de liaison des intermétalliques à base d'Al peut être mieux décrit par la combinaison de l'effet de transfert de charge et de forte hybridation p-d .

\* La comparaison de la densité de charge du CoAl avec le FeAl indique que la déplétion de charge dans les sites d'Al est plus efficace pour le CoAl .

\* Les composés intermétalliques possèdent une liaison covalente et une liaison métallique, cette propriété confère aux composés intermétalliques une bonne ductilité et une bonne résistance à haute température.

### III.3. Etude de l'alliage $Fe_x Co_{1-x} Al$ :

Afin de simuler les alliages  $Fe_x Co_{1-x} Al$  ; il est indispensable de faire usage de la technique de la super cellule constituée par 2 cubes élémentaires ; il s'agit de construire une cellule de simulation avec un grand nombre d'atome de cobalt qui peuvent être remplacés progressivement par des atomes de Fer afin de simuler la concentration X.

#### III.3.1. Evolution des propriétés du $Fe_x Co_{1-x} Al$ en fonction de la concentration :

Nous avons utilisé une super cellule constituée de 16 atomes  $Fe_8 Co Al_8$ , et nous avons choisi d'effectuer nos calculs avec une grille de  $(13 \times 7 \times 13)$  ceci permet d'examiner différentes concentrations de Fer dans l'alliage correspondant à différentes valeurs de x pour  $x=0.25$ ,  $x=0.5$  et  $x=0.75$ .

L'énergie de formation [5], de notre matériau est donnée par l'expression suivante :

$$E_f (Fe_x Co_{1-x} Al) = E_{totale} - (N_1 E_{Fe}^{tot} + N_2 E_{Co}^{tot} + N_3 E_{Al}^{tot}) \dots \dots \dots (3.3)$$

où :

$E_{totale}$  : est l'énergie totale du composé.

$E_{Fe}^{tot}$  : l'énergie totale du fer Fe (Fe)

$E_{Co}^{tot}$  : l'énergie totale du Cobalt (Co)

$E_{Al}^{tot}$  : l'énergie totale de l'aluminium (Al)

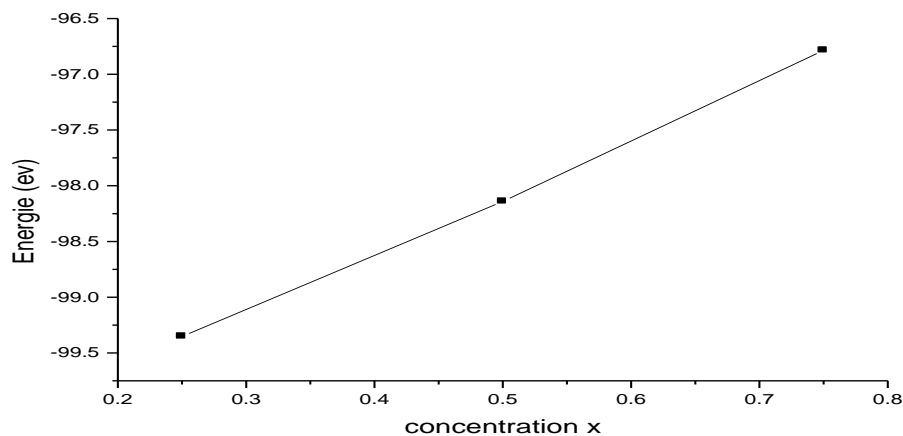
$N_1$ ,  $N_2$  et  $N_3$  : le nombre d'atomes Fe, Co et Al dans la cellule de simulation.

Le tableau (3.2) représente les valeurs de l'énergie totale par atome du Fer, du Cobalt et d'Aluminium dans leurs structures d'équilibre

Elément	Fe	Co	Al
Energie (ev) par atome	-8.3521	-7.0653	-3.6712

**Tableau (3.2)** : Les valeurs de l'énergie totale par atome : Fe,Co et Al

Dans le but de vérifier la stabilité énergétique nous avons représenté la variation de l'énergie du composé en fonction du concentration x (fig. 3.5).



**Figure (3.5) :** L'énergie de formation en fonction de la concentration x pour le composé  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}$

Nous remarquons d'après cette figure que l'énergie de formation est toujours négative, confirmant que la structure est stable pour toutes les concentrations.

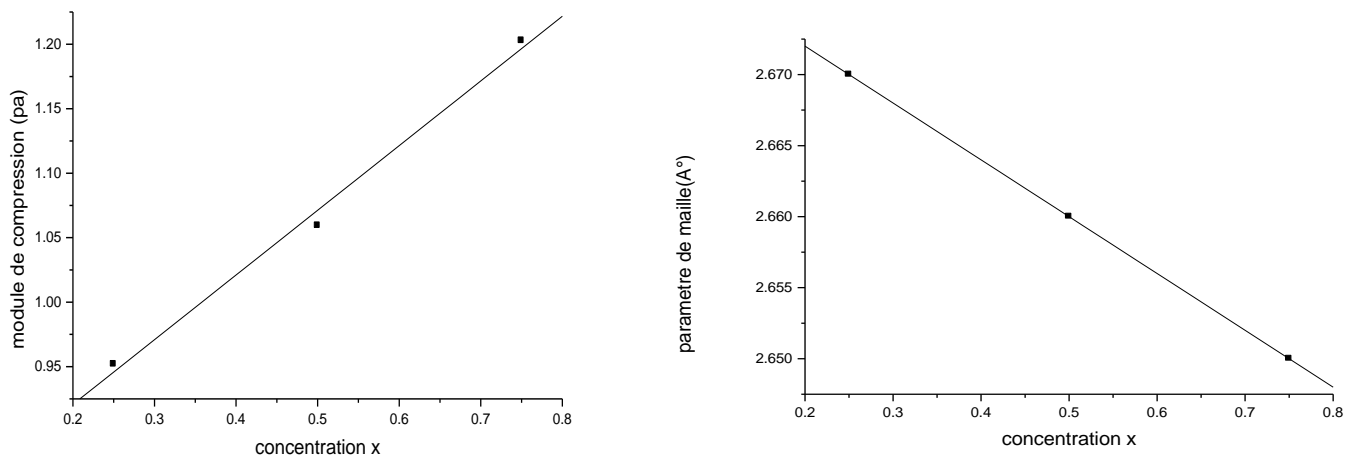
Nous avons calculé les valeurs du paramètre de maille (a) et le module de compression (B) en utilisant dans chaque cas l'ajustement de la variation de l'énergie en fonction du volume à l'équation de Murnaghan [3]. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (3.3).

Matériau	Concentration x%	Paramètre da mailles (Å)	Module de compressibilité calculée (GPa)
$\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}$	0.25	2.67	95.179
	0.5	2.66	105.926
	0.75	2.65	120.259

**Tableau (3.3) :** Résultats de paramètre de maille et du module de compressibilité par rapport à la concentration x

On peut voir que la valeur du module de compression augmente progressivement, en même temps le paramètre de maille diminue, ceci est cohérent du moment que pour des paramètres de maille plus petits, la compressibilité du matériau augmente.

Les variations du module de compression et du paramètre de la maille sont représentées par la figure (3.6).

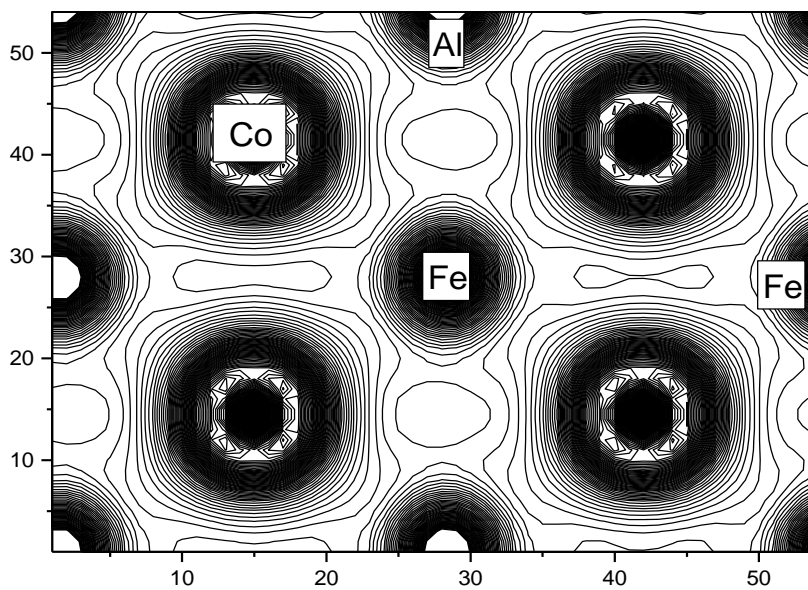


**Figure (3.6) :** Evolution du module de compression et du paramètre de maille en fonction de concentration.

Comme cité plus haut, le paramètre de maille prend des valeurs croissantes en fonction de la concentration d'aluminium allant de celui du FeAl jusqu'à celui du CoAl. La variation est linéaire. De même, le module de compression décroît en fonction de la concentration.

Le composé  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}$  renferme des liaisons Fe-Fe, Fe-Co, Fe-Al et Co-Al; la première assure la métallicité du matériau, alors que les deux liaisons Fe-Co et Fe-Al augmentent le caractère covalent responsable de la rigidité. Comme le module de compression de CoAl est supérieur à celui de FeAl, nous pouvons conclure que la liaison Co-Al est plus forte que la liaison Fe-Al; dans ce cas en ajoutant du Fer Fe dans CoAl, nous éliminons des liaisons Co-Al et les remplaçons par des liaisons Fe-Al plus faible, ce qui induit la diminution linéaire de la rigidité.

L'écart par rapport à la linéarité peut être expliqué par la présence des liaisons Co-Al, différentes des autres liaisons déjà présentes dans le matériau. Comme le montre la figure (3.10), les deux liaisons Fe-Al et Co-Al sont à caractère covalent alors que la liaison Co-Al est ionique.



**Figure (3.10)** : Densité de charge électronique dans le plan (100) du composé.



**Références :**

- [1]. Christine FRAYERT, application de la fonctionnelle de la densité à la modélisation de la diffusion de l'ion d'oxygène dans des électrolytes solides modèles et conducteurs mixtes. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, 2004.
- [2]. Perdew JP, Wang Y. Phys Rev B 1992, 45:13244.
- [3]. F.D.Murnaghan, Proc.Natl.Acad.Sci.USA30, 5390, 1944.

## **Conclusion générale**

Le présent travail a porté sur l'étude des propriétés structurales et électroniques des intermétalliques à base d'aluminium. La prédiction des comportements de ces matériaux a été conçue en appliquant le code VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) en utilisant l'approximation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre des calculs ab-initio.

Nous avons d'abord porté notre attention sur les composés binaires FeAl et CoAl de structure B2(CsCl) pour caractériser les propriétés structurales et électroniques. Nous avons déterminé les paramètres de maille, l'énergie de cohésion et les modules de compressibilité B(Bulk modulus) en employant l'approximation du gradient conjugué (GGA).

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement et ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques.

L'étude des densités d'état (DOS) et de densité de charge électronique nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

◇ les résultats globaux des DOS dans notre travail sont en accord avec les calculs précédents, en particulier la forte hybridation entre les orbitales d des métaux de transition et les orbitales sp de l'aluminium.

◇ la distribution plus au moins homogène de la charge entre les atomes. D'autre part, la liaison entre les atomes Co-Co et Fe-Fe est covalente.

Ensuite nous avons fait usage de la technique de la super cellule avec la méthode des pseudo-potentiels ab initio pour étudier l'évolution des propriétés en fonction du composé  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}$

Nous avons constaté que :

\* La variation de l'énergie en fonction de la concentration x calculée pour le composé  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}$  est toujours négative.

\* Le module de compression du CoAl est supérieur à celui du FeAl, et que sa valeur diminue en ajoutant du fer Fe.

\* Le paramètre de maille diminue quand le module de compression augmente.

\* Le composé  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}$  renferme des liaisons l'une assure la métallicité du matériau et les autres augmentent le caractère covalent responsable de la rigidité.

## **Résumé :**

Les aluminures du Fer, Nickel et Cobalt possèdent des propriétés communes : point de fusion élevé, faible densité, excellente résistance à la corrosion même en milieu agressif. Cependant, ceux-ci sont très peu ductiles à basse température ce qui limite évidemment leurs utilisation à grande échelle en tant que matériaux structuraux.

Dans ce travail, on a étudié les propriétés électroniques et structurales des deux intermétalliques FeAl et CoAl ainsi que leur composé  $Fe_xCo_{1-x}Al$ . Le but étant d'examiner le comportement de ces propriétés en fonction de la composition. Pour la réalisation technique nous avons utilisé la méthode du pseudopotentiel basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

**Mots clé :** Aluminures des métaux de transition, méthode ab-initio, DFT, VASP.

## **Abstract :**

Aluminides of Iron, Nickel and Cobalt possess common properties: high melting point, low density, excellent corrosion resistance even in aggressive environments. However, they are very low ductility at low temperature, which obviously limits their use to large scale as structural materials.

In this work we are interested in studying electronic and structural properties of the two intermetallics FeAl and CoAl and their compound  $Fe_xCo_{1-x}Al$ . The aim is to examine the variation of these properties in terms of composition. For the technical realization, we made an ab initio calculation based on the method of pseudopotentials.

**Keywords:** Aluminides of transition metals, ab-initio methods, DFT, VASP.

## **ملخص:**

تتميز ألومينات الحديد و النيكل و الكوبالت بنقطة انصهار عالية ،كثافة منخفضة و مقاومة ممتازة للتآكل حتى في البيئات العدوانية ، ومع ذلك يمكن أن تكون لينة في درجة حرارة ضعيفة جدا مما يحد من استعمالها على نطاق واسع كمواد هيكلية.

نحن مهتمون في هذا العمل بدراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية للمركبات FeAl و CoAl و مركبهما

$Fe_xCo_{1-x}Al$ . لهذا قمنا باستعمال طريقة Pseudopotentiel مرتكزة على نظرية DFT.

**كلمات المفاتيح:** ألومينات المعادن الإنتقالية، طريقة ab-initio ،DFT، VASP.