

République Algérienne Démocratique et Populaire
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Université du 20 Août 1955 Skikda
Faculté des sciences
Département de physique



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة
كلية العلوم قسم
الفيزياء

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Physique

Spécialité : **Physique des matériaux**

Thème

Etude théorique des propriétés fondamentales
de l'alliage Fe-Pd

Par : Hayet **BENSADALLAH**

Directeur de thèse : Rahima **BOULECHFAR**

Prof. Univ. 20 Aout 1955, Skikda

Co-directeur : Noudjoud **LEBGA**

M.C.A .Univ . Ferhat Abbas. Sétif 1

Devant le jury

Président : Bouzid **BOUDJEMA**

Prof. Univ. 20 Aout 1955, Skikda

Examineurs : Radouane **DAIRA**

M.C.A. Univ. 20 Aout 1955, Skikda

Samia **DRABLIA**

M.C.A. Univ. Badji Mokhtar, Annaba :

Année universitaire : 2023-2024

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A mes parents

A mon marie

Mon fils: Mohamed

A mes sœurs et mon frère

A toute la famille

A mon encadreur

A mes professeurs

*A toute personne m'ayant donné la main de
près ou de loin*

Remerciement

Tout d'abord un très grand merci au bon Dieu qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à ma directrice de thèse, Madame **RAHIMA BOULECHFAR**, Professeur à l'Université de Skikda. Son accompagnement tout au long de ce parcours, ainsi que le partage de ses vastes connaissances, m'ont été précieux. Je lui suis également reconnaissant pour sa bienveillance, sa disponibilité constante et les encouragements qu'elle m'a offerts. Je lui adresse mes meilleurs vœux, ainsi qu'à sa famille.*

*Je souhaite exprimer mes sincères remerciements et mon profond respect à Madame **NOUDJOU LEBGA**, maître de conférences A à l'Université de Sétif 1, pour le temps qu'elle m'a consacré tout au long de mon parcours. Sa gentillesse et sa disponibilité constante ont été inestimables. Je lui adresse mes vœux de succès, ainsi qu'à sa famille*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Mr **BOUDJEMA Bouzid** Professeur au Université 20 août 1955-Skikda qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Daira Radouane**, maître de conférences A à l'Université 20 août 1955-Skikda, et à Madame **Samia Drablia**, maître de conférences A à l'Université d'Annaba, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

ملخص

في هذه الدراسة النظرية، قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية للمركبات المعدنية الثنائية Fe-Pd بشكل منهجي. باستخدامنا طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) المدمجة في برنامج WIEN2k ، في إطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA).

أجرينا أولاً حسابات الطاقة الإجمالية للبنيات L_{12} و D_{022} و $Z1$ و D_{019} و $P4/mbm$ للمركب Fe_3Pd و الطورين L_{10} و L_{11} للمركب $FePd$ ، بالنسبة للمركب $FePd_3$ في طورين L_{12} و D_{022} حيث اشارت طاقات التماسك المحسوبة والمحتوى الحراري للتكوين إلى أن المركبات المغناطيسية الثنائية $FePd$ و $FePd_3$ مستقرة في الطورين L_{10} و L_{12} على التوالي و يمكن تشكل Fe_3Pd في بنية $Z1$ مع أنتابلي تشكل صغيرة ، في الحالة ذات المغنطة الحديدية.

علاوة على ذلك، فإن عصابات الطاقة وكثافة الحالة الكلية والجزئية ، بالإضافة إلى نمط الشحنة الإلكترونية تؤكد الاستقرار البنيوي وتثبت أن جميع المركبات ذات سلوكاً معدنيًا. والرابط هو عبارة عن مزيج بين الروابط التكافئية والمعدنية.

و قمنا أيضًا بفحص السلوك الميكانيكي للمواد الثلاث المعنية عن طريق حساب الثوابت المرنة (C_{ij}) و المعاملات المستخلصة مثل معامل يونج ودرجة حرارة ديبياي ودرجة الانصهار. اضع الى ذلك ، قمنا بتقييم التباين المرن للمركبات المدروسة بتحديد معامل تباين الخواص والتصور ثلاثي الأبعاد لمعامل يونج.

أخيرًا، تم تحديد معاملات الديناميكية الحرارية ك [السعة الحرارية (C_V) ، معامل التمدد الحراري (α) ، درجة حرارة ديبياي (θ_D) و الإنتروبييا (S)] وقد تمت دراستها بدلالة :

أولاً: الضغط الذي قمنا بتغييره من 0 إلى 30 جيغا باسكال .

ثانياً: درجات الحرارة تتراوح من 0 إلى 1100 كالفن.

الكلمات المفتاحية

مركب فيلزي بيئي ; D_{022} ; L_{12} ; $Z1$; $FePd_3$; $FePd$, Fe_3Pd ; FP-LAPW; DFT;

Résumé

Dans cette étude théorique actuelle, nous avons systématiquement étudié les propriétés physiques des composés intermétalliques binaires Fe-Pd. Nous avons utilisé la méthode d'onde de plan augmentée linéaire à plein potentiel (FP-LAPW), implémentée dans le code WIEN2k, avec l'approche de gradient généralisé (GGA).

Nous avons d'abord effectué des calculs de l'énergie totale pour les structures $L1_2$, $D0_{22}$, $Z1$, $D0_{19}$ et $P4/mbm$ pour Fe_3Pd , $L1_0$ et $L1_1$ pour $FePd$, ainsi que $L1_2$ et $D0_{22}$ pour $FePd_3$. Les énergies cohésives calculées et les enthalpies de formation indiquent que les composés ferromagnétiques binaires $FePd$ et $FePd_3$ sont thermodynamiquement stables dans les phases expérimentales $L1_0$ et $L1_2$, respectivement. Fe_3Pd peut être formé dans la structure $Z1$ tétragonale avec une petite enthalpie de formation négative, dans l'état ferromagnétique.

De plus, la structure de la bande, la densité totale et partielle des états, ainsi que le dessin de la charge électronique confirment la stabilité structurelle et démontrent que tous les composés sont ferromagnétiques et présentent un comportement métallique. L'asymétrie des états Fe-3d est la principale raison de la forte polarisation de la rotation du système. La liaison est un mélange de liaisons covalentes et métalliques.

Nous avons également examiné le comportement mécanique des trois matériaux en question en calculant les constantes élastiques (C_{ij}) et en déduisant des paramètres tels que le module de Young, la température de Debye et la fusion. L'évaluation de l'anisotropie élastique des systèmes étudiés implique la détermination du paramètre d'anisotropie et la visualisation en 3D du module de Young.

Enfin, les paramètres thermodynamiques [le module de compressibilité (B), la capacité calorifique (C_v), le coefficient de dilatation thermique (α), la température de Debye (Θ_D) et l'entropie (S)] ont été déterminés dans les gammes de pression et de température de 0 à 30 GPa et de 0 à 1100 K, respectivement.

Mots clés

FP-LAPW; Fe_3Pd ; $FePd$, $FePd_3$; $Z1$; $L1_2$; $D0_{22}$; Composé intermétallique.

Abstract

In this study, we systematically examined the physical properties of Fe-Pd binary intermetallic compounds using the “Full Potential Linear Augmented Plane Wave (FP-LAPW)” method within the “generalized gradient approach (GGA)”.

We first performed calculations of total energy for structures L1₂, D0₂₂, Z1, D0₁₉ and P4/mbm for Fe₃Pd, L1₀ and L1₁ for FePd as well as L1₂ and D0₂₂ for FePd₃. Calculated cohesive energies and formation enthalpies indicate that the binary ferromagnetic compounds FePd and FePd₃ are thermodynamically stable in the experimental phases L1₀ and L1₂, respectively. Fe₃Pd can be formed in the tetragonal Z1 structure with a small enthalpy of negative formation, in the ferromagnetic state.

Furthermore, the structure of the band, the total and partial density of the states, as well as the drawing of the electronic charge confirm the structural stability and demonstrate that all compounds are ferromagnetic and have a metallic behavior. The asymmetry of Fe-3d states is the main reason for the high polarization of the rotation of the system. Binding is a mixture of covalent and metal bonds.

We also examined the mechanical behavior of the three materials in question by calculating the elastic constants (C_{ij}) and by deducing parameters such as the Young module, the Debye temperature, and the fusion. The assessment of the elastic anisotropy of the systems studied involves the determination of the anisotropy parameter and the 3D visualization of Young's module.

Finally, thermodynamic parameters [bulk modulus (B), heat capacity (C_V), thermal expansion coefficient (α), Debye temperature (θ_D) and entropy (S)] were determined in the pressure and temperature ranges of 0 to 30 GPa and 0 to 1100 K, respectively.

Keywords

FP-LAPW; Fe₃Pd; FePd, FePd₃; Z1; L1₂; D0₂₂; Intermetallic compound.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur les matériaux étudiés	
I-1. Les composés intermétalliques	4
I-2. Les composés Fe-Pd	4
I-2.1. Applications et intérêt des composés intermétalliques Fe-Pd	5
I-2.2. Ductilité des composés Fe-Pd	5
I-2.3. Pseudo-gap	6
I-3. Diagrammes de phase	7
I-4. La structure cristalline des composés FePd, Fe ₃ Pd et FePd ₃	9
I-4.1. Structure L1 ₀	10
I-4.2. Structure L1 ₁	10
I-4.3. Structure Z1	11
I-4.4. Structure L1 ₂	11
I-4.5. Structure D0 ₂₂	12
I-5. Etude des composés	13
Références	15
Chapitre II-La théorie de la fonctionnelle de la densité	
II-1.Introduction	20
II-2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	20
II-3.L'approximation de Born-Oppenheimer	21
II-4.L'approximation de Hartree (des électrons libres)	21
II-5.L'approximation de Hartree-Fock.....	22
II-6.La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	23
II-6.1.Théorèmes de Hohenberg et Kohn	23
II-6.2.Equation de Kohn et Sham	24
II-6.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	25
II-6.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	26
II-6.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	28

II-6.4. Résolution des équations de Kohn-Sham	28
Références	29

Chapitre III-La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW

III-1. Introduction.....	31
III-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	31
III-3. La méthode LAPW	33
III-3.1. Le rôle d'énergie de linéarisation E_1	34
III-3.2. Construction des fonctions radiales non relativistes	35
III-3.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	37
III-3.4. Détermination des potentiels	38
III-3.4.1. Résolution de l'équation de Poisson	38
III-3.4.2. Potentiel d'échange-corrélation	39
III-4. Le concept de la méthode FP-LAPW	40
III-5. Code Wien 2k	40
Références	43

Chapitre IV-Résultats et discussions

IV-1. Introduction	44
IV-2. Détail de calculs	44
IV-3. Test de convergences	45
IV-4. Propriétés structurales	47
IV-4. 1. Stabilité de phase	47
IV-4. 2. Calcul de l'énergie totale	51
IV-5. Propriétés électroniques et magnétiques	54
IV-5.1. Structure de bandes	54
IV-5.2. Densité d'états	55
IV-5.3. La densité de charge	61
IV-6. Propriétés mécaniques	63
IV-6.1. Les constantes et modules élastiques	63
IV-7. Propriétés thermodynamiques	71
IV-7. 1. Le modèle quasi harmonique	71

IV-7. 2. Résultats et discussions	73
Références	82
Conclusion générale	
Conclusion générale	89
Références	92

Liste Des Figures

Figure I-1: Diagrammes de phase Fe-Pd [24]	8
Figure I-2: La structure $L1_0$	11
Figure I-3: La structure $L1_1$	11
Figure I-4: La structure $Z1$	11
Figure I-5: La structure $L1_2$	12
Figure I-6: La structure $D0_{22}$	13
FigureII-1: le schéma des calculs auto-coherent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité	28
Figure III-1: La partition de l'espace selon la méthode APW : sphères atomiques (I) et la région interstitielle (II)	31
Figure III-2: La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge.	39
Figure III-3: Le code Wien2k	42
Figure IV- 1 : Structures cristallines de Fe_3Pd dans $Z1$ (a), $L1_2$ (b) et $D0_{22}$ (c), $FePd$ dans $L1_0$ (d) et $L1_1$ (e)	45
Figure IV-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k spéciaux pour les trois composé $FePd_3$, $FePd$ et $FePd_3$ dans les structures $L1_2$, $L1_0$ et $L1_2$ respectivement, dans l'approximation PBE-GGA.	46
Figure IV-3: Variation de l'énergie par rapport au volume de la cellule unitaire est examinée pour différentes structures de Fe_3Pd (a), $FePd$ (b) et $FePd_3$ (c) dans les états ferromagnétique (FM) et non magnétique(NM).	50
Figure IV-4: Les structures de bande, accompagnées de la densité totale d'états associée (TDOS) de spin-up et spin-down pour les composés Fe_3Pd-Z1 , $FePd -L1_0$ et $FePd_3-L1_2$	55
Figure IV-5: La densité d'états spin polarisé totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les composés Fe_3Pd ($Z1-L1_2-D0_{22}$), $FePd$ ($L1_0-L1_1$) et $FePd_3$ ($L1_2-D0_{22}$) en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.	60
Figure IV-6: La densité d'états partielle PDOS pour le composé $FePd_3$ dans la structure $L1_2$ en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.....	61
Figure IV-7: Densité de charge électronique pour les composés (a) Fe_3Pd-Z1 , (b) $FePd-L1_0$ et (c) $FePd_3-L1_2$, dans différents plans avec spin up	62

Figure IV-8: Le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E, rapport de Pugh B/G et coefficient de Poisson ν par rapport aux valeurs disponibles pour les composés Fe ₃ Pd-Z1, Fe ₃ Pd-L1 ₂ , FePd-L1 ₀ et FePd ₃ -L1 ₂	66
Figure IV-9: Dépendance directionnelle (3D) du module d'Young pour (a) : Fe ₃ Pd-Z1, (b) : Fe ₃ Pd-L1 ₂ , (c) : FePd-L1 ₀ et (d) : composés FePd ₃ -L1 ₂	71
Figure IV-10: Effets de la température sur le volume de la cellule unitaire à différentes pressions : 0, 10, 20 et 30 GPa, pour trois composés Fe ₃ Pd, FePd et FePd ₃ dans les structures Z1, L1 ₀ et L1 ₂	75
Figure IV-11: Comparaison de l'effet de la température sur le paramètre de maille des trois composés Fe ₃ Pd, FePd et FePd ₃ dans les structures Z1, L1 ₀ et L1 ₂ respectivement à pression nulle.	76
Figure IV-12: Variation du module de compressibilité en fonction de la température aux différentes pressions : 0, 10, 20 et 30 GPa, pour trois composés Fe ₃ Pd, FePd et FePd ₃ dans les structures Z1, L1 ₀ et L1 ₂	77
Figure IV-13: Comparaison de l'effet de la température sur le module de compressibilité des trois composés Fe ₃ Pd, FePd et FePd ₃ dans les structures Z1, L1 ₀ et L1 ₂ à pression nulle.	77
Figure IV-14: Variation de la température de Debye calculée des composés binaires Fe-Pd à des températures et pressions différentes par rapport à celle obtenue à partir des calculs C _{ij}	78
Figure IV-15: Comparaison de l'effet de la température sur la température de Debye θ_D des trois composés Fe ₃ Pd, FePd et FePd ₃ à des températures et pressions différentes	78
Figure IV-16: Variation de l'entropie S en fonction de la température, pour trois composés Fe ₃ Pd, FePd et FePd ₃ dans les structures Z1, L1 ₀ et L1 ₂ à pression nulle....	79
Figure IV-17: Variation des capacités thermiques (C _v ,C _p) en fonction de pressions, pour trois composés Fe ₃ Pd, FePd et FePd ₃ dans les structures Z1, L1 ₀ et L1 ₂ à basse température (300K).	80
Figure IV-18 : Variation des capacités thermiques (C _v ,C _p) en fonction de la température, pour trois composés Fe ₃ Pd, FePd et FePd ₃ dans les structures Z1, L1 ₀ et L1 ₂ à pression nulle.	80

Figure IV-19: Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de pressions, pour trois composés Fe ₃ Pd, FePd et FePd ₃ dans les structures Z1, L1 ₀ et L1 ₂ à basse température (300K)	81
Figure IV-20 : Comparaison de l'effet de la température sur le coefficient de la dilatation thermique, pour trois composés Fe ₃ Pd, FePd et FePd ₃ dans les structures Z1, L1 ₀ et L1 ₂ à pression nulle.	81

Liste Des Tableaux

Tableau IV-1: Les valeurs des R_{MT} et les positions des atomes utilisé pendant nos calculs	44
Tableau IV-2: Différence d'énergie $\delta E_1, \delta E_2$ (meV/atom) ,enthalpie de formation ΔH_f (eV/atom). référé à Fe-cc /Fe-cfc and Pd-cfc, et l'énergie cohésive E_c (eV/atom) pour Fe_3Pd , FePd et $FePd_3$, en utilisant l'approximation PBE-GGA	51
Tableau IV-3 : Les paramètres du réseau $a(\text{\AA})$ et $c(\text{\AA})$, le rapport c/a , le module de compressibilité $B(\text{GPa})$, et sa dérivée B' pour les trois composés Fe_3Pd , FePd, et $FePd_3$ comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques	53
Tableau IV-4: Nombre d'électrons de liaison par atome n_b avec contribution de l'orbitale atomique à la liaison , $n_\uparrow(E_f)$, $n_\downarrow(E_f)$ DOS au niveau de Fermi pour spin up et spin down respectivement, densité d'états total au niveau de Fermi $N(E_f)$ (états/eV f.u), Polarisation P %, moment magnétique atomique totale et interstitiel μ (en μ_B), pour le composé Fe_3Pd dans les structures $Z1, L1_2, D0_{22}$ et FePd en structures $L1_0$ et $L1_1$; et le compost $FePd_3$ dans les structures $L1_2$ et $D0_{22}$	58
Tableau IV-5: Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement $G(\text{GPa})$, module d'Young $E(\text{GPa})$, rapport B/G , Rapport de Poisson ν , pression de Cauchy (GPa), et paramètre de dureté (H_V), de Fe_3Pd ($Z1-L1_2$), FePd($L1_0$) et $FePd_3$ ($L1_2$), en utilisant PBE-GGA	67
Tableau IV-6: La pression de Cauchy (GPa), la vitesse sonore longitudinale, transversale et moyenne (m/s), la température de Debye (K), la constante acoustique de Grüneisen γ_a , la température de fusion (K) et l'indice d'anisotropie universel A^U pour Fe_3Pd , FePd et $FePd_3$	69
Tableau IV-7: Différentes propriétés thermodynamiques obtenues à partir de la variation de la température (K) et de la pression (GPa) : le module de compressibilité B (Gpa), les capacités calorifiques C_V et C_P (J/mol. K), le coefficient d'expansion thermique α ($10^{-5}/K$), et la température de Debye (θ_D), le paramètre de Grüneisen (γ) et l'entropie S (J / mol. K). pour le composé Fe_3Pd dans les structures $Z1$ et FePd en structures $L1_0$, et le compost $FePd_3$ dans les structures $L1_2$	74

Introduction Générale

Introduction générale

De nos jours, les matériaux revêtent une importance bien plus grande dans notre culture qu'on ne le soupçonne. Ils sont couramment utilisés dans les domaines du transport, de la communication, des loisirs, de la production alimentaire et bien d'autres encore. En réalité, il existe des matériaux dans presque toutes nos activités quotidiennes, sous une forme ou une autre. La conception et l'élaboration de nouveaux matériaux requièrent une compréhension approfondie de leur structure, de leur stabilité de phase ainsi que de diverses propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques et mécaniques, entre autres.

Pour créer de nouveaux matériaux et appréhender leurs propriétés, la théorie et l'informatique ont joué un rôle crucial. Ces dernières années, de nombreuses techniques d'estimation des propriétés des matériaux solides ont été développées, y compris les méthodes ab-initio, qui sont devenues un outil essentiel pour prédire et déterminer les différentes propriétés des matériaux. Des prédictions de nouveaux matériaux ont été faites dans différentes circonstances, et les observations expérimentales ont confirmé ces prédictions.

L'approche FP-LAPW, parmi ces méthodes de calcul, a apporté une solution concluante quant à la stabilité de l'une ou des deux phases à plusieurs reprises. À chaque occasion, la précision mathématique et la fiabilité de cette méthode ont été prouvées. En raison de son succès, nous avons été attirés par l'idée de tester et de maîtriser cette procédure pour les alliages que nous analysons au sein de notre équipe. Grâce aux avancées des méthodologies de simulation et à l'augmentation de la puissance des ordinateurs, il est désormais possible d'étudier un large éventail de matériaux.

Parmi ceux-ci se trouvent les composés intermétalliques, qui occupent une position privilégiée dans le domaine de la science des matériaux. Cette position est principalement due aux nombreuses applications structurales qu'ils offrent dans l'industrie. En effet, les composés intermétalliques constituent une alternative aux matériaux métalliques actuellement disponibles, grâce à la diversité des combinaisons d'éléments métalliques qu'ils permettent. Parmi les nombreux composés intermétalliques, les alliages Fe-TM (métaux de transition : Ni, Pt et Pd) sont largement utilisés dans les applications technologiques modernes. Dans le cadre de cette

étude, nous nous intéressons plus particulièrement aux composés intermétalliques du système fer-palladium.

Le but de cette étude théorique consiste à apporter une contribution à la détermination des caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques d'un alliage Fe-Pd. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) ainsi que le modèle quasi-harmonique de Debye afin d'analyser les propriétés thermodynamiques.

Nous avons étudié la stabilité du FePd dans les phases $L1_0$ tétraogonales et $L1_1$ rhomboédriques, ainsi que pour le Fe_3Pd dans les phases ($Z1$, $D0_{22}$) tétraogonales, la phase $L1_2$ cubique, et pour le composé $FePd_3$ dans les phases ($L1_2$, $D0_{22}$), en prenant en compte la polarisation du spin. En plus de calculer les paramètres de maille à l'équilibre, nous avons également déterminé les énergies de cohésion et les enthalpies de formation dans les différentes phases. En ce qui concerne les propriétés électroniques, nous avons effectué des calculs pour évaluer la structure des bandes d'énergie, la densité d'état totale et partielle, ainsi que la densité de charge dans les divers plans atomiques. Nous avons également déterminé les valeurs des constantes élastiques et les paramètres déduits tels que le module d'Young, la température de Debye et de fusion pour les propriétés mécaniques. Enfin, nous avons examiné les propriétés thermodynamiques dans un intervalle de température allant de 0 à 1100 K, tandis que l'effet de pression a été étudié dans la gamme de 0 à 30 GPa.

Le présent manuscrit est organisé en quatre sections, assorties d'une introduction globale et d'une conclusion. Le premier chapitre expose certaines considérations théoriques et généralités concernant l'étude bibliographique et la présentation des matériaux étudiés. Dans le deuxième chapitre, nous exposons les principes fondamentaux de la théorie de la densité fonctionnelle. La DFT est une théorie quantique qui offre une précision remarquable pour la détermination de la structure électronique. Son intérêt réside dans sa capacité à réduire un système à plusieurs corps à une solution à un seul corps dans un champ moyen induit par les autres particules. Le potentiel effectif, qui prend en compte ce champ, est augmenté par le potentiel d'échange et de corrélation. L'énergie totale, ainsi que celle correspondant au terme d'énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}) qui englobe les effets à plusieurs corps, est décrite comme une fonction de la densité électronique (ρ).

Introduction générale

Au cours du troisième chapitre, nous présenterons la méthode de résolution du potentiel en utilisant le formalisme de la DFT. Cette méthode est connue sous le nom de FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) et permet de prendre en compte tous les électrons. Le quatrième chapitre expose les résultats de nos calculs et les analyse en détail. Après avoir terminé ces quatre chapitres, une conclusion résume les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

Généralités sur les matériaux étudiés

I-1. Les composés intermétalliques

Les intermétalliques sont des composés produits par l'association de deux ou plusieurs éléments métalliques et qui ont une structure cristalline différente de celle des éléments qui les constituent. Les sur-structures peuvent se former lorsque deux éléments A et B sont miscibles en toutes proportions et forment une solution solide continue pour certains domaines de concentration. Ces nouvelles phases sont illustrées par les composés A_3B , AB et AB_3 . Il s'agit plutôt de phases intermédiaires qui ont une structure différente de celle des métaux de base ou des solutions solides terminales. Quand la phase intermédiaire n'est présente qu'à l'état ordonné, on parle de composé intermétallique.

Un alliage forme un intermétallique à certaines compositions et sous certaines conditions de pression. Leur stabilité dépend de différents facteurs : facteur de valence (ou de concentration électronique), facteur de taille, facteur électrochimique (différence d'électronégativité). La prédominance de ces facteurs permet de classer les phases intermédiaires: phases de Hume Rothery (la structure du composé liée à la concentration électronique, ex : Cu-Zn), phases de Laves (facteur de taille semble prépondérant) et composés semi-métalliques (composés d'un métal avec un élément des sous-groupes B, ou présence des atomes interstitiels H, B, C, N, O en solution d'insertion dans un métal) la stabilité de ces dernier composés est d'autant plus élevée que le métal A est plus électropositif et que l'autre élément plus électronégatif.

I-2. Les composés Fe-Pd

En raison de leurs propriétés électroniques, mécaniques, thermiques et surtout magnétiques, les alliages Fe-TM (Métaux de Transition) sont largement utilisés dans les applications technologiques modernes [1]. L'effet invar (l'expansion thermique disparaît autour de la température ambiante) est la caractéristique la plus importante des alliages cubique à faces centrées (cfc) Fe-Ni [2–4], ce caractère inhabituel caractérise également les alliages Fe-Pd [5–7].

I-2.1. Applications et intérêt des composés intermétalliques Fe-Pd

Les alliages de fer-palladium ont attiré une grande attention en raison de leurs propriétés et applications diverses. Pratiquement, les métaux nobles contenant des alliages métalliques de transition cristallisant dans la structure $L1_0$, tels que CoPt, FePt et FePd, sont une classe intéressante de matériaux magnétiques. Par exemple, ils présentent une bonne résistance à la corrosion, un bon comportement de plasticité ainsi que des constantes d'anisotropie magnéto-cristalline élevées. L'intérêt spécifique pour FePd reflète en partie le fait que Pd est moins cher que Pt [8].

Les alliages Fe-Pd constituent une classe de matériaux fonctionnels très polyvalents avec un potentiel important dans les applications biomédicales. Grâce à un réglage approprié de la phase et de la structure, par exemple via un choix minutieux de la stœchiométrie et du traitement de recuit, ces matériaux ont non seulement démontré l'effet Invar sur une large intervalle de températures [9], mais également une anisotropie magnéto-cristalline marquée [10] et, plus récemment, l'effet ferromagnétique à mémoire de forme [11]. Alors que le premier effet est principalement utile dans les applications d'ingénierie traditionnelles [12], les deux derniers présentent un énorme potentiel pour les applications biomédicales, y compris les actionneurs et les capteurs à commande magnétique, étant donné la faible toxicité du Fe-Pd par rapport à d'autres matériaux magnétiques.

De tels films minces de Fe-Pd ont fait l'objet de recherches importantes, principalement pour les dispositifs à mémoire de forme à réponse magnétique. Le potentiel de texturer davantage ces films avec des micros et nanostructures est très pertinent pour les applications biologiques, étant donné que les cellules sont connues pour détecter et répondre à la topologie locale sur ces échelles de longueur. Cependant, ces applications sont intrinsèquement limitées aux déformations induites magnétiquement de plusieurs pour cent [13]. Les alliages Fe-Pd présentent une forte résistance à la corrosion [14], une performance catalytique [15] et une transformation martensitique [16].

I-2.2. Ductilité des composés Fe-Pd

Ces dernières années, les alliages intermétalliques ont suscité un intérêt expérimental et théorique considérable de la part de nombreux chercheurs. Les résultats expérimentaux sur de

nombreux alliages intermétalliques révèlent que l'ordre atomique $L1_2$ est significativement plus ductile que l'ordre $D0_{22}$, en raison du manque d'un nombre suffisant de systèmes de glissement dans la structure $D0_{22}$.

Par conséquent, les alliages $L1_2$ sont plus adaptés aux applications structurelles en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques. Alors que la structure $D0_{22}$ est une phase tétragonale ordonnée et étroitement liée à la structure $L1_2$ (par un décalage de $1/2$ $[110]$ sur chaque plan (001)). Grâce au remplacement partiel des atomes à e/atome élevé dans les alliages à base de $D0_{22}$ par des atomes à faible e/atome , les alliages à base de $D0_{22}$ peuvent être transformés en structure $L1_2$ [17]. L'expérience a prouvé que la simple conversion de $D0_{22}$ en $L1_2$ ne mènera pas à une bonne ductilité des intermétalliques; une meilleure compréhension des mécanismes intrinsèques entraînant leur fragilité est nécessaire [18]. De plus, l'alliage Fe-Pd combine les propriétés ferromagnétiques du fer avec les propriétés hautement biocompatibles du métal précieux palladium, ce qui donne un alliage à la fois résistant à la corrosion et hautement ductile [13]. Le travail de Yu *et al.* [19] s'est concentré sur l'étude des caractéristiques physiques du Fe_3Pd dans la structure tétragonale de type $Z1$. Ils ont découvert que la variante $Z1-Fe_3Pd$ présente un module d'élasticité et une constante d'anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale plus élevés que le composé $P4/mbm-Fe_3Pd$. De plus, la variante $Z1-Fe_3Pd$ présente une ductilité réduite.

I-2.3. Pseudo-gap

Les alliages composés d'éléments métalliques sont usuellement censés présenter des caractères métalliques. Toutefois, ces substances sont présentes dans des structures cristallines ou presque cristallines. Certaines de ces phases sont plus simples avec un petit nombre d'atomes dans la cellule unitaire, tandis que d'autres sont complexes avec un grand nombre d'atomes dans la cellule unitaire.

Dans de nombreux intermétalliques, le niveau de Fermi est localisé près d'une grande vallée de la densité d'états (DOS) qui sépare les états liants et les états anti-liants [20,21]. Cette vallée est appelée "pseudo-gap".

Le pseudo-gap est le résultat :

- i. Du transfert de charge ou de l'ionicité ;
- ii. De l'hybridation ou de la covalence ;

iii. De la résonance des orbitales *d*.

Il existe de nombreuses études théoriques concernant la structure électronique de Fe-Pd dans la littérature, comme celle de Kuhnen et Silva [22] qui ont étudié la structure électronique des composés ferromagnétiques FePd₃, FePd et Fe₃Pd. Il a été montré que la structure ordonnée de Fe₃Pd est métastable par rapport à l'alliage désordonné, tandis que FePd₃ ordonné et FePd désordonné s'avèrent être des composés stables. Sur la base des calculs de l'énergie totale et de la structure électronique, Chen *et al.* [23] ont démontré que l'effet magnétisme joue un rôle dominant dans la stabilité de phase du système Fe-Pd.

I-3. Diagrammes de phase

Avant d'analyser les composés intermétalliques, il est essentiel de connaître les diagrammes d'équilibre, appelés diagrammes de phases correspondants. Ces diagrammes nous permettent de déterminer la phase dans laquelle se trouve l'alliage pour une température et une composition spécifique. La figure I-1 présente le diagramme de phase du système Fe-Pd à l'état stable.

Les données du diagramme de phases expérimental du système Fe-Pd ont été examinées par Kubaschewski [25] et également par Okamoto [26]. Le liquidus et le solidus du côté riche en Fe ont été déterminés par Gibson et Hume-Rothery [27] à l'aide d'une analyse thermique. Le liquidus et la solidus pour toute l'intervalle de compositions ont été rapportés par Grigorjew [28]. Les équilibres à l'état solide ont été étudiés de manière approfondie [28–34], et ils sont assez compliqués. Le côté riche en Fe présente une immiscibilité dans la phase cubique à faces centrées (cfc), tandis qu'il existe deux phases intermédiaires, FePd et FePd₃, du côté riche en Pd. Hultgren et Zapffe [29] ont déterminé la solubilité solide du Pd dans la phase cubique centrée (cc) (α Fe) dans l'intervalle de température de 773 à 1113 K.

L'écart de miscibilité dans la phase cfc (γ (Fe, Pd)) a été établi par Raub *et al.* [32], qui ont utilisé la diffraction des rayons X (DRX) à température élevée et ambiante. Kuprina et Grigor'ev [30]. ont proposé une limite de phase $\gamma/(\gamma + \alpha)$ plutôt plate dans l'intervalle de composition de 5,5 à 15 at.% Pd ; ceci était basé sur une analyse thermique. Cependant, en raison de la lenteur de la cinétique de séparation des phases, la technique d'analyse thermique peut ne

pas être adaptée pour établir l'écart de miscibilité [26]. Les arrêts de température observés par Fallot [28] dans l'intervalle de 1113 à 1123 K sont cohérents avec une réaction monotectoïde et un écart de miscibilité.

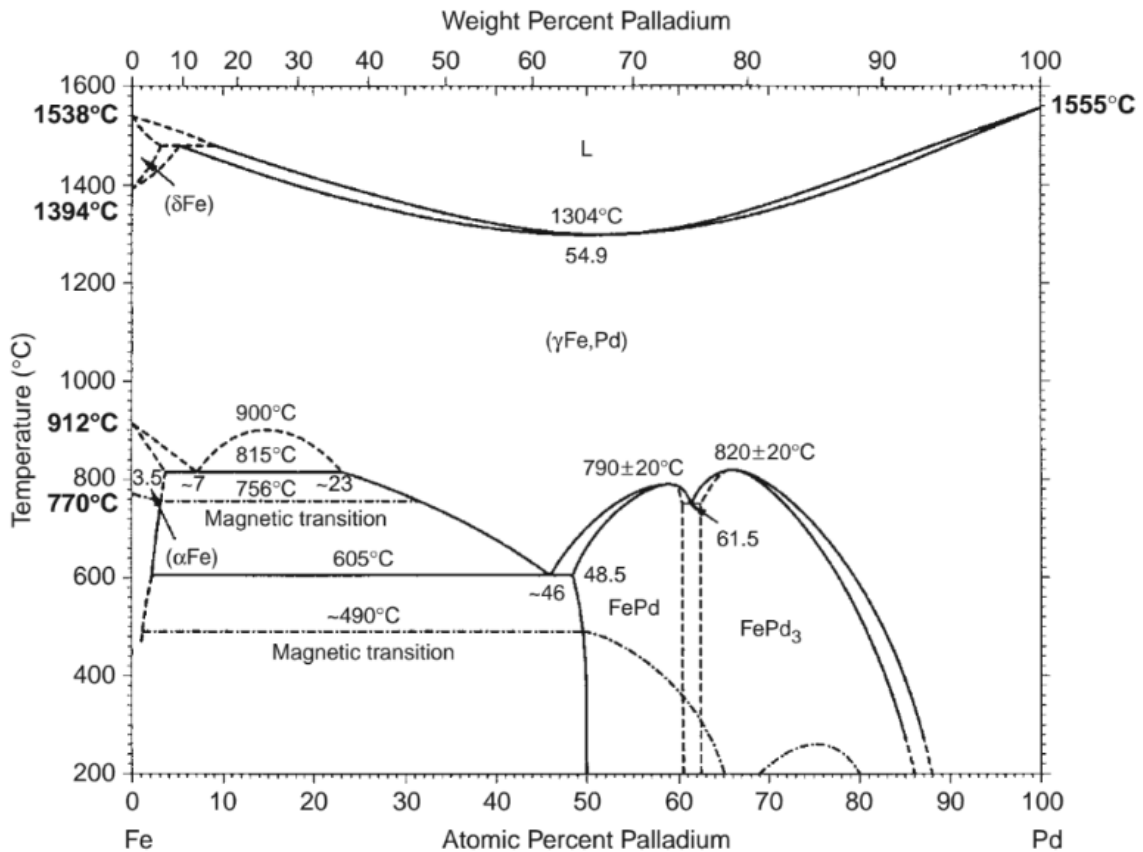


Figure I-1: Diagrammes de phase Fe-Pd [24]

L'ordre de $\gamma(\text{Fe,Pd})$ conduit à la formation de FePd et FePd₃. Les limites de phases impliquant ces phases ont été établies par analyse thermique [28,30], mesures magnétiques [28,31], diffraction et résistivité électrique [34]. Parmi ceux-ci, les résultats de Kussman et Jessen [31] et de Takezawa *et al.* [34] s'accordent très bien. FePd et FePd₃ ont de larges plages d'homogénéité. Plus important encore, ils présentent un ordre congruent à des compositions très hors stoechiométriques, par exemple, FePd autour de 59 at.% Pd à 1063 ± 20 K, et FePd₃ autour de 66 at.% Pd à 1093 ± 20 K [34].

La dépendance à la composition des propriétés magnétiques de γ (Fe, Pd), FePd et FePd₃ a été mesurée de manière approfondie [28,31,34,35]. Ces mesures montrent que la température de Curie (T_C) de γ (Fe,Pd) passe par un maximum autour de 50 at.% Pd et celle de FePd₃ passe par un maximum autour de 75 at.% Pd. Cette dernière composition contraste fortement avec la composition d'ordre congruent du FePd₃. De plus, au-dessus de 75 at.% Pd, les T_C de γ (Fe,Pd) et FePd₃ sont très similaires; cependant, en dessous de 75 at.% Pd, le T_C de γ (Fe, Pd) est nettement supérieur à celui de FePd₃. Les données expérimentales disponibles [28,31,35] suggèrent que l'ordre γ (Fe, Pd) en FePd entraîne également une légère diminution du T_C . Contrairement à T_C , la dépendance à la composition du moment magnétique [28] de γ (Fe, Pd) passe par un maximum autour de 70 at.% Pd.

I-4. La structure cristalline des composés FePd, Fe₃Pd et FePd₃

Les éléments de transition Ni, Pd et Pt appartiennent à la même colonne VIII de la table périodique. Quand le fer est allié avec chaque composant, les diagrammes de phase qui résultent montrent des variations systématiques. Pour les compositions 1:1, on trouve la structure tétragonale L1₀. Ainsi que la structure L1₁ s'est avérée stable uniquement pour l'alliage non magnétique CuPt. Cependant, le CoPt ordonné L1₁ a été préparé sous forme de film mince possédant une anisotropie magnéto-cristalline comparable aux alliages L1₀ massifs [36].

En passant aux composés intermétalliques de stœchiométrie 3:1, ils cristallisent généralement dans les structures ordonnées telles que : L1₂ (Fe₃Pt) et D0₂₂ (Ni₃Fe, ...) qui dérivent de la structure cubique à faces centrées (cfc) et D0₁₉ (Co₃V, Sc₃V) qui dérive de la structure hexagonale compacte (hc), et la structure D0₂₃ (Ni₃V, Pd₃V et Pt₃V) et P4/mbm. D'autre part, une structure super-réseau Fe₃Ni basée sur cfc (001) (définie comme type Z1) qui dérive de la structure tétragonale qui a été étudiée par Yu *et al.* [19].

En ce qui concerne les systèmes de Fe-Pd, une seule phase ordonnée apparaît à environ 1:3 de composition stœchiométrique (FePd₃), il adopte habituellement les structures ordonnées basées sur la structure cubique à faces centrées (cfc) : cubique (L1₂) ou tétragonale (D0₂₂).

I-4.1. Structure L1₀

La structure cristallographique L1₀, issue de la famille des structures intermétalliques, se rencontre fréquemment dans certains alliages. Elle dérive de la structure cubique à faces centrées (cfc), mais se distingue par le placement spécifique de deux types d'atomes au sein de ses faces. Sur le plan spatial, la structure L1₀ appartient au groupe spatial P4/mmm (N° 123).

Son rapport c/a , étant donné sa base cubique, se situe autour de 1. Cela indique que la longueur de la diagonale du cube est approximativement égale à la distance entre ses faces. Un site cristallographique (Wyckoff) est attribué aux atomes de type A, noté 1a, situé à la position (0,0,0). Deux sites sont réservés aux atomes de type B, notés 4e, localisés aux positions (0,1/2,1/2). [37] Figure I-2.

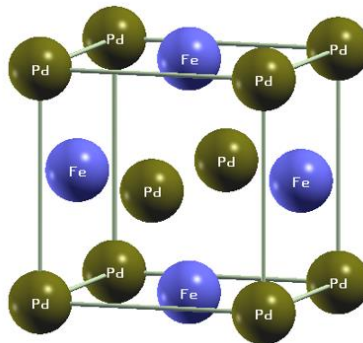


Figure I-2: La structure L1₀.

I-4.2. Structure L1₁

La phase L1₁ est un motif structural spécifique observé dans des combinaisons intermétalliques particulières. Elle est dérivée d'un motif rhomboédrique avec un groupe spatial de $R\bar{3}m$ (N° 166). Cette composition atomique singulière implique des atomes d'éléments différents positionnés avec des arrangements spécifiques dans un réseau cristallin. Voici les positions atomiques dans la cellule unitaire de la phase L1₁ : Pd: 1a (0, 0, 0,) Fe: 1b (1/2, 1/2, 1/2). De plus, dans la structure L1₁, les couches élémentaires cfc sont empilées le long de la direction [111] [36] .

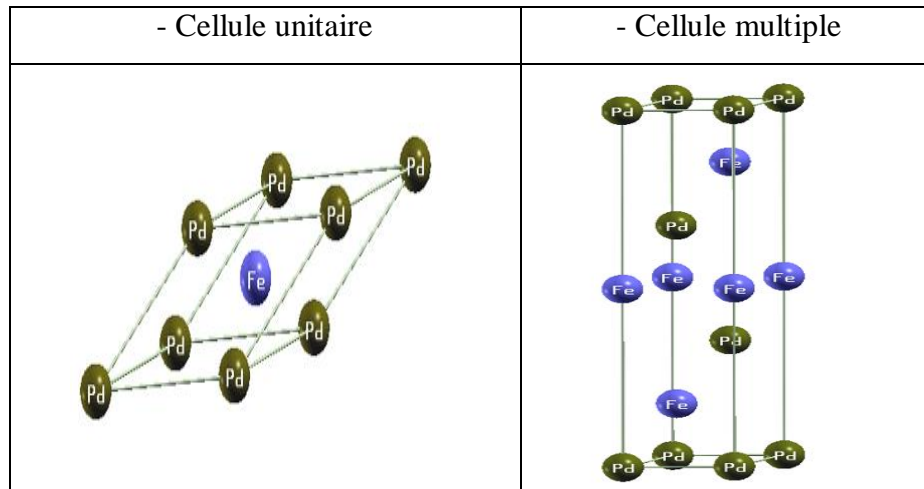


Figure I-3: La structure L1₁.

I-4.3. Structure Z1

La forme tétragonale Z1, cristalline et spécifique, se trouve dans certains alliages intermétalliques A₃B. Elle appartient au groupe d'espace P4/mmm (N° 123), avec le prototype Fe₃Ni basé sur fcc (001). Voici les positions atomiques dans la cellule unitaire de la phase Z1 de Fe₃Pd : Pd (0, 0, 0); Fe (0, 0, 1/2); Fe (1/2, 1/2, 1/4); Fe (1/2, 1/2, 3/4), également illustrées à la Figure I-4.

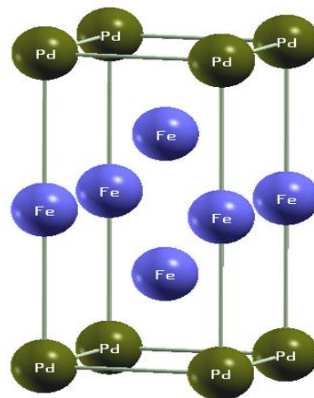


Figure I-4: La structure Z1.

I-4.4. Structure L1₂

La structure cubique L1₂ est constituée d'une vaste classe d'alliages du type A₃B, faisant partie du groupe d'espace Pm3m (N° 221). Cette structure a été initialement découverte

dans le système Au-Cu [38], où son prototype est Cu_3Au . Tous les atomes occupent les sites de la structure cubique à faces centrées. Les sommets du cube sont occupés par les atomes de proportion 1, tandis que les faces du cube sont occupées par les atomes de proportion 3. Dans cette structure, on observe un empilement ABAB- des plans A et B ; le plan A contient les deux types d'atomes, tandis que le plan B ne contient que les atomes A.

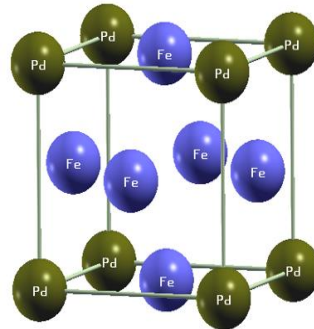


Figure I-5: La structure $L1_2$.

I-4.5. Structure $D0_{22}$

La structure tétragonale $D0_{22}$ présente une classe distincte d'alliages A_3B , qui constitue également un super-réseau basé sur la structure cubique à faces centrées (cfc).

Le prototype Al_3Ti est inclus dans le groupe d'espace $I4/mmm$ (N° 139). On peut considérer cette structure comme un empilement de deux cubes $L1_2$ dans la direction $[001]$, avec un décalage horizontal entre les cubes dans la direction $1/2 [110]$. Dans la cellule élémentaire, les atomes B (2a) (0,0,0) occupent un site cristallographique (Wyckoff), tandis que l'atome A : A1 (2b) (0,0,1/2) et A2 (4d) (0,1/2,1/4) [39].

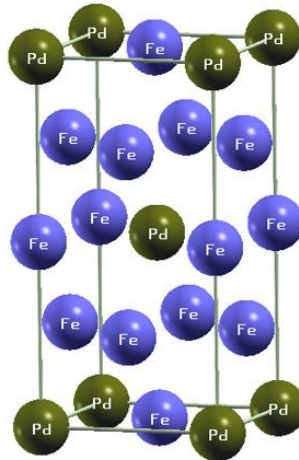


Figure I-6: La structure D0₂₂.

I-5. Etude des composés Fe₃Pd, FePd et FePd₃

Les composés intermétalliques FePd, Fe₃Pd et FePd₃ ont été l'objet de plusieurs recherches portant sur les propriétés structurales et électroniques, mécaniques et thermodynamique déterminées par diverses méthodes théoriques.

On commence par le composé métallique ferromagnétique FePd, qui a attiré un intérêt considérable pour la recherche en tant que matériau magnétique dur. Il présente une structure ordonnée L1₀ avec $c/a=0,966$ [40]. Récemment, Aledealat *et al.* utilisant le code Quantum ESPRESSO dans le cadre de la DFT, ont étudié la structure électronique et les propriétés magnétiques des alliages FeM (M = Ni, Pd ou Pt) d'ordre L1₀. Ils ont évalué les anisotropies magnéto-cristallines et ont démontré que la configuration ferromagnétique est la configuration de spin la plus stable pour les alliages considérés [41].

Guo-liang Yu *et al.* ont étudié le magnétisme, la structure électronique, l'élasticité et la dynamique du réseau du composé ferromagnétique L1₀-FePd sous pression à l'aide de calculs de premiers principes. Les résultats ont montré que le composé est stable et présente une grande anisotropie élastique sous haute pression [42]. Dans la réf [43], Guo-liang Yu *et al.* ont étudié la stabilité de phase, le magnétisme, l'élasticité et la dynamique du réseau de FePd dans diverses structures (Cmmm-I, Imma, Cmmm- II et P4/nmm). Ces nouvelles structures ont toutes été calculées pour être ferromagnétiques et elles sont mécaniquement et dynamiquement stables dans l'intervalle de pression de 0 à 59,1 GPa.

Bien que la structure $L1_2$ - Fe_3Pd n'apparaisse pas dans le diagramme de phase, la stabilité de phase et les propriétés magnétiques du composé Fe_3Pd ont fait l'objet de plusieurs études. Récemment, Pavlukhina *et al.* ont signalé que, pour le alliage $Fe_{75}Pd_{25}$, la structure désordonnée tétragonale centrée avec l'ordre FM est plus stable et ont observé que la différence d'énergie entre les structures désordonnées tétragonale centrée et face-centrée tétragonal ordonnée est d'environ 3,31 meV/atome [44].

Yu *et al.*, à l'aide de calculs de premier principe, ont montré que dans l'intervalle de pression de 33,5 à 66,9 GPa, l'alliage cristallin ferromagnétique $L1_2$ - Fe_3Pd est dynamiquement stable, alors qu'à basse pression, le système est dynamiquement instable en raison de l'aimantation spontanée du système [45].

Plus récemment, Yu *et al* ont présenté une étude théorique concernant les propriétés physiques de Fe_3Pd dans la structure tétragonale de type Z1. Par rapport à $P4/m2$ - Fe_3Pd , le Z1- Fe_3Pd présente un module d'élasticité plus grand et une constante d'anisotropie magnéto-cristalline uniaxiale plus élevée, et une ductilité plus faible. De plus, le Fe_3Pd , dans les deux structures (Z1 et $P4/m2$), est un matériau magnétique semi-dur [19].

Gruner *et al.* [46] ont étudié la dynamique du réseau et la stabilité structurale des alliages binaires ferromagnétiques Fe_3X ($X=Ni, Pd$ et Pt) dans les structures $L1_2$ et $D0_{22}$ au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs de base des propriétés structurales et magnétiques des structures cubiques ($L1_2$) et orthorhombiques ($Pmm2, D0_{19}$) de Fe_3Pt et Fe_3Pd ont montré que la phase $L1_2$ est l'état fondamental des deux composés [47].

D'autre part, des travaux scientifiques expérimentaux et théoriques récents ont révélé que les intermétalliques $FePd_3$ se comportent comme un alliage invar classique sous haute pression [20,21]. Kvashnin *et al.* ont étudié l'alliage en fonction de la pression externe à l'aide de calculs *ab initio* [50]. Ils ont révélé que ce système a tendance à un alignement de spin non colinéaire. La diffraction neutronique à haute pression du composé $FePd_3$ présente une diminution subtile du moment magnétique avec la pression appliquée, ce qui entraîne une transition vers un état paramagnétique inférieur à 8 GPa à température ambiante [51].

Références

- [1] H.X. Li, Z.C. Lu, S.L. Wang, Y. Wu, Z.P. Lu, Fe-based bulk metallic glasses: Glass formation, fabrication, properties and applications, *Prog. Mater. Sci.* 103 (2019) 235–318. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.003>.
- [2] P. Mohn, K. Schwarz, D. Wagner, Magnetoelastic anomalies in Fe-Ni invar alloys, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 3318–3324.
- [3] A. V. Ruban, M.I. Katsnelson, W. Olovsson, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, Origin of magnetic frustrations in Fe-Ni Invar alloys, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.054402>.
- [4] A. Sahoo, V.R.R. Medicherla, Fe-Ni Invar alloys: A review, *Mater. Today Proc.* 43 (2020) 2242–2244. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.527>.
- [5] M. Matsui, K. Adachi, Magnetostriction of Fe-Pd Invar, *J. Magn. Magn. Mater.* 31–34 (1983) 115–116. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90177-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90177-4).
- [6] K. Matsui, M., Shimizu, T., Yamada, H., & Adachi, Magnetic properties and thermal expansion of Fe-Pd invar alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 15 (1980) 1201–1202.
- [7] M. Matsui, T. Shimizu, K. Adachi, Invar anomalies of Fe-Pd alloys, *Phys. B+ C.* 119 (1983) 240.
- [8] R. Pathak, O.A. Golovnia, E.G. Gerasimov, A.G. Popov, N.I. Vlasova, R. Skomski, A. Kashyap, Ab initio study of the magnetic properties of possible phases in binary Fe-Pd alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 499 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166266>.
- [9] F. Ono, T. Kittaka, H. Maeta, Thermal expansion measurements in Fe-base invar alloys, *Phys. B+ C.* 119 (1983) 78–83.
- [10] J. Cui, T.W. Shield, R.D. James, Phase transformation and magnetic anisotropy of an iron-palladium ferromagnetic shape-memory alloy, *Acta Mater.* 52 (2004) 35–47. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.024>.
- [11] R.D. James, M. Wuttig, Magnetostriction of martensite, *Philos. Mag. A.* 77 (1998) 1273–1299.
- [12] T.R. Vogel, L.E. Shindelman, G.B. Nackman, A.M. Graham, Efficacious use of nitinol stents in the femoral and popliteal arteries, *J. Vasc. Surg.* 38 (2003) 1178–1183.
- [13] U. Allenstein, E.I. Wisotzki, C. Gräfe, J.H. Clement, Y. Liu, J. Schroers, S. G. Mayr, Binary Fe-Pd submicron structures fabricated through glancing angle deposition (GLAD)

- for bioapplications, *Mater. Des.* 131 (2017) 366–374.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.032>.
- [14] Y. Kota, A. Sakuma, Mechanism of uniaxial magnetocrystalline anisotropy in transition metal alloys, *J. Phys. Soc. Japan.* 83 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.83.034715>.
- [15] K. Mishra, N. Basavegowda, Y.R. Lee, Biosynthesis of Fe, Pd, and Fe-Pd bimetallic nanoparticles and their application as recyclable catalysts for [3 + 2] cycloaddition reaction: A comparative approach, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2612–2621.
<https://doi.org/10.1039/c5cy00099h>.
- [16] I. Kock, S. Hamann, H. Brunken, T. Edler, S.G. Mayr, A. Ludwig, Development and characterization of Fe₇₀Pd₃₀ ferromagnetic shape memory splats, *Intermetallics.* 18 (2010) 877–882. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.12.019>.
- [17] T.F. Wang, P. Chen, Y.H. Deng, B.Y. Tang, First-principles calculation of structural and elastic properties of Pd₃-xRh_xV alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 21 (2011) 388–394. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60726-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60726-7).
- [18] R. BOULECHFAR, Etude des propriétés structurales , électroniques et thermodynamiques des composés intermétalliques Al₃ V et Al₃ Ti par la méthode FP-LAPW, (2010).
- [19] G. Yu, T. Cheng, X. Zhang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* The physical properties of a semi-hard magnetic Fe₃ Pd alloy with negative enthalpy of formation, 555 (2022).
- [20] O. Lebacqz, A. Pasturel, D.N. Manh, A. Finel, R. Caudron, Electronic structure, cohesive properties and phase stability in Ni₃V, Pd₃V, and Pt₃V compounds, *J. Alloys Compd.* 264 (1998) 31–37.
- [21] R. Hirschl, J. Hafner, Y. Jeanvoine, The phase diagram and electronic structure of Pd-V alloys: ab initio density functional calculations, *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) 3545.
- [22] C.A.Kuhnen, E.. de Silva, Magnetic properties and calculated electronic structure of iron–palladium alloys, 46 (1992).
- [23] Y. Chen, T. Atago, T. Mohri, First-principles study for ordering and phase separation in the Fe-Pd system, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 1903–1913.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/8/318>.
- [24] J.-C. Zhao, *Methods for phase diagram determination*, Elsevier, 2011.

- [25] O.K. von Goldbeck, O.K. von Goldbeck, Fe—Pd Iron—Palladium, IRON—Binary Phase Diagrams. (1982) 88–91.
- [26] H. Okamoto, Phase diagrams of binary iron alloys, ASM Int. (1993) 12–28.
- [27] W.S. Gibson, W. Hume-Rothery, The Constitution of Alloys of Iron with Ruthenium, Rhodium, Palladium, and Silver, J. Iron Steel Inst. 189 (1958) 243–250.
- [28] G. Ghosh, C. Kantner, G.B. Olson, Thermodynamic Modeling of the Pd-X (X = Ag, Co, Fe, Ni) Systems, (n.d.).
- [29] R. Hultgren, C.A. Zapffe, An X-ray study of the iron-palladium and nickel-palladium systems, Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. 133 (1939) 58–68.
- [30] V. V Kuprina, A.T. Grigor'ev, The iron–palladium system, Russ J Inorg Chem. 4 (1959) 297.
- [31] A. Kussmann, K. Jessen, Magnetic and dilatometric measurements applied to the transformation kinetics of iron-palladium alloys, Z. Met. 54 (1963) 504.
- [32] E. Raub, H. Beeskow, O. Loebich, Das Zustandsbild Eisen-Palladium unterhalb 950° C, Int. J. Mater. Res. 54 (1963) 549–552.
- [33] T. Takezawa, T. Yokoyama, CHANGE IN VOLUME ON ORDERING OF FE-(50APPROXIMATELY80 AT-PERCENT) PD SUPER-LATTICE ALLOYS, J. JAPAN Inst. Met. 45 (1981) 1112–1118.
- [34] T. Takezawa, T. Miwa, T. Yokoyama, Increase of Electrical Resistivity With Ordering of Fe-(50-80 at.%) Pd Alloys, J. Jpn. Inst. Met. 51 (1987) 285–291.
- [35] M. Fallot, Les alliages du fer avec les métaux de la famille du platine, in: Ann. Phys. (Paris)., 1938: pp. 291–332.
- [36] A. Dannenberg, M.E. Gruner, P. Entel, First-principles study of the structural stability of L11 order in Pt-based alloys, in: J. Phys. Conf. Ser., Institute of Physics Publishing, 2010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/200/7/072021>.
- [37] F.P.J. MacHado, N. Luiggi A., Study of electronic properties of Al₃Ti, AlTi and AlTi₃ intermetallic compounds using DFT-FPLAPW, J. Comput. Methods Sci. Eng. 14 (2014) 53–71. <https://doi.org/10.3233/JCM-130484>.
- [38] C.H. Johansson, J.O. Linde, Röntgenographische Bestimmung der Atomanordnung in den Mischkristallreihen Au□ Cu und Pd□ Cu, Ann. Phys. 383 (1925) 439–460.

- [39] R. Mitra, Structural intermetallics and intermetallic matrix composites, CRC press, 2015.
- [40] T. Induction, H. Applications, I.N.T.H.E. Manufacture, O.F. Transistors, TYPICAL INDUCTION HEATING APPLICATIONS IN THE MANUFACTURE Announcements from Publishers, (1958).
- [41] K. Aledealat, B. Aladerah, A. Obeidat, M. Gharaibeh, First-principles study of electronic structure and magnetic properties of L10-ordered FeNi, FePd, and FePt alloys, Heliyon. 7 (2021) e08639. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08639>.
- [42] G. liang Yu, T. min Cheng, X. xin Zhang, W. jiang Gong, Abnormal elasticity and lattice dynamics in the L10-FePd crystalline alloy at high pressure, J. Magn. Mater. 510 (2020) 166904. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166904>.
- [43] G. liang Yu, T. min Cheng, X. xin Zhang, Prediction of new stable phases of FePd2 crystal alloy, J. Solid State Chem. 313 (2022) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123328>.
- [44] O. Pavlukhina, V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov, M. Zagrebin, First-Principles Study of the Structure and Properties of Fe3Pd and Fe–Pd–Rh Alloys, Shape Mem. Superelasticity. 6 (2020) 61–66. <https://doi.org/10.1007/s40830-020-00268-0>.
- [45] G. liang Yu, T. min Cheng, X. xin Zhang, W. jiang Gong, Pressure-induced two magnetic collapses in the ferromagnetic L12-Fe3Pd alloy and related elasticity and lattice dynamics anomalies, J. Magn. Mater. 538 (2021) 168322. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168322>.
- [46] M.E. Gruner, W.A. Adeagbo, A.T. Zayak, A. Hucht, P. Entel, Lattice dynamics and structural stability of ordered Fe₃Ni, Fe₃Pd and Fe₃Pt alloys using density functional theory, (2010) 1–13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.064109>.
- [47] R.R. Duplessis, R.A. Stern, J.M. MacLaren, Phase stability criteria for cubic and orthorhombic Fe₃Pt and Fe₃Pd, J. Appl. Phys. 95 (2004) 6589–6591. <https://doi.org/10.1063/1.1652422>.
- [48] M.L. Winterrose, M.S. Lucas, A.F. Yue, I. Halevy, L. Mauger, J.A. Muñoz, J. Hu, M. Lerche, B. Fultz, Pressure-induced invar behavior in Pd₃Fe, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.237202>.
- [49] B. Dutta, S. Bhandary, S. Ghosh, B. Sanyal, First-principles study of magnetism in Pd₃Fe

- under pressure, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 86 (2012) 1–8.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.024419>.
- [50] Y.O. Kvashnin, S. Khmelevskiy, J. Kudrnovský, A.N. Yaresko, L. Genovese, P. Bruno, Noncollinear magnetic ordering in compressed FePd₃ ordered alloy: A first principles study, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 86 (2012) 1–8.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.174429>.
- [51] C.J. Ridley, C.L. Bull, N.P. Funnell, S.C. Capelli, P. Manuel, D.D. Khalyavin, C.D. O'Neill, K. V. Kamenev, High-pressure neutron diffraction study of Pd₃Fe, *J. Appl. Phys.* 125 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5079804>.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II-1. Introduction

Comprendre les différentes propriétés physiques des matériaux nous ramène à étudier des systèmes dans lesquels les électrons interagissent entre eux et avec les ions. Cependant calculer les propriétés de l'État fondamental d'un système de N électrons dans un cristal est très difficile, car chaque particule interagit avec toutes les autres particules. Par conséquent, l'équation de Schrödinger devient mathématiquement insoluble. Pour surmonter cette situation difficile, plusieurs approximations sont faites et conduisent à plusieurs méthodes de résolution. L'une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT sigle pour *Density Functional Theory*) développée par Hohenberg et Kohn [1]. C'est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du XXI^e siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.[2]

II-2. Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne. Pour cela il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour le système de N noyaux α et n électrons i [3-4] donnée par :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

Avec :

E : l'énergie totale du système

Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre)

H : est l'opérateur hamiltonien du système défini par :

$$H = \underbrace{-\sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right\}}_{T_{\alpha}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\}}_{T_i} + \underbrace{\sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{V_{\alpha\beta}} - \underbrace{\sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}}}_{V_{\alpha i}} + \underbrace{\sum_{i, j > i} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{V_{ij}} \quad (\text{II-2})$$

Les deux premiers termes (T_α, T_i) sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement et les trois derniers termes sont les opérateurs énergie potentielle d'interaction noyau/noyau ($V_{\alpha\beta}$), noyau/électron ($V_{\alpha i}$), et électron/électron (V_{ij}).

La résolution de l'équation (II-2), pour un système à plusieurs particules, est rendue impossible à cause de la forte interaction entre les électrons. En effet, les électrons ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres : leurs mouvements sont corrélés. [5], d'où la nécessité d'utiliser plusieurs approximations, la première étant l'approximation de Born-Oppenheimer.

II-3.L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927 Born et Oppenheimer [6] ont proposé une simplification de la résolution de l'équation (II-2) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que l'électron se déplace beaucoup plus rapide que les noyaux, ceci étant due à la masse beaucoup plus faible des électrons.

Cela permet d'écrire la fonction d'onde Ψ comme produit de deux fonctions φ_n pour les électrons et Ψ_{ions} pour les ions.

Compte tenu de ce cette approximation nous pouvons définir un nouveau hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par [7] : $H_e = T_e + U_e + U_{eZ}$

Donc l'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire comme suit :

$$\left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{\alpha,\beta} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right] \varphi_n = E_n \varphi_n \quad (\text{II-3})$$

Avec : $p = \hbar \nabla$; Dans cette équation comme dans l'expression de φ_n , le R_α apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre. E_n représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes. [7]

Cette approximation ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger à cause de la dépendance des mouvements des électrons (présence des interactions électron -électron), c'est pourquoi en fait appel à l'approximation de Hartree.

II-4.L'approximation de Hartree (des électrons libres)

Cette approximation, introduite par Hartree en 1928 [8], considère que les particules sont indépendantes de telle sorte que chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les

noyaux, donc la fonction φ_n peut-être écrite sous la forme d'un produit des fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i de toutes les particules constituant le système.

$$\varphi_n = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \quad (\text{II-4})$$

Ce produit mène à une équation effective de Schrödinger, appelées équation de Hartree, pour chaque électron de fonction d'onde ϕ_i

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j(r)|^2}{|r_i - r_j|} dr - e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \right] \phi_i(r_i) = \varepsilon \phi_i(r_i) \quad (\text{II-5})$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique de l'électron, le deuxième représente le potentiel coulombien généré par tous les autres électrons et le troisième est le potentiel d'attraction coulombien généré par les ions sur l'électron i considéré.

Les fonctions d'ondes données par la relation (II-4) ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli [9]. Si on fait intervenir le principe de Pauli on aboutit à l'équation de Hartree-Fock.

II-5.L'approximation de Hartree-Fock

Hartree et Fock ont montré que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant de Slater [10] de N fonction ϕ_i

$$\varphi_n(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{pmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \dots & \phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(r_1) & \dots & \dots & \phi_n(r_n) \end{pmatrix} \quad (\text{II-6})$$

La minimisation de l'énergie de l'hamiltonien (II-5) par rapport à la variation des ϕ_i nous donne un autre hamiltonien effectif :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + e^2 \sum_j \int \frac{|\phi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} dr_j - e^2 \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|} \right] \phi_i(r_i) - e^2 \sum_{\alpha} \int \frac{\phi_j^*(r_i)\phi_j(r_i)\phi_i(r_{\alpha})}{|r_i - r_j|} dr_j = \varepsilon \phi_i(r_i) \quad (\text{II-7})$$

On voit donc que cette équation dite de hartree-Fock contient un terme supplémentaire par rapport à l'équation de Hartree. C'est un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli.

L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est

en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien monoélectronique de façon autocohérente : à partir d'un ensemble d'états initiaux. [7]

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. Ainsi en utilisant la fonction d'onde (II-6) on ne peut espérer obtenir qu'une borne supérieure de l'énergie de l'état fondamental. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

II-6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'idée d'exprimer l'énergie totale d'un système polyélectronique comme une fonctionnelle de la densité électronique totale a été introduite par L.H. Thomas et E. Fermi [11]. Mais ce n'est qu'en 1964 que Hohenberg et Kohn proposèrent la formulation exacte de ce modèle appelé théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont démontré que toutes les propriétés, et en particulier l'énergie de l'état fondamental non dégénéré d'un système d'électrons, sont entièrement déterminées par la densité électronique de ce système. La dépendance de l'énergie par rapport à la densité n'est toutefois pas connue, mais la valeur exacte de la densité conduit au minimum de l'énergie du système. L'énergie est une fonctionnelle de la densité. [12]

Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [13] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

II-6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la DFT est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [1]

Premier théorème: Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle du deuxième à l'état fondamental. Par conséquent, l'énergie totale du

système, à l'état fondamental, est également une fonctionnelle unique de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-8})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la théorie de Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité électronique, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé ; et à travers cet hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

Deuxième théorème : Hohenberg et Kohn ont montré (en se basant sur le principe variationnel) que, pour un potentiel externe donné $V_{ext}(r)$ et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental ρ_0 , soit :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II-9})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II-10})$$

Où :

V_{ext} : représente le potentiel externe agissant sur les particules.

$F[\rho(r)]$: représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn donnée par:

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | T_e + V_{e-e} | \Psi \rangle \quad (\text{II-11})$$

La connaissance de cette fonctionnelle universelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental, pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F[\rho(r)]$.

II-6.2. Equation de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [13] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces auteurs ont pris en compte l'équivalence entre un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ et un système d'électrons

sans interaction dans un potentiel effectif V_{eff} . Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(r) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (\text{II-12})$$

Où : $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction,

$E_H[\rho(\vec{r})]$: Désigne le terme de Hartree des électrons,

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham de façon cohérente est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II-13})$$

où le potentiel effectif est défini par:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-14})$$

Avec $V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ est le potentiel de Hartree des électrons.

$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange et de corrélation.

et ε_i et $\varphi_i(r)$ sont les énergies et les états d'une seule particule.

La densité électronique $\rho(r)$ est donnée par la somme des orbitales occupées comme suit :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \varphi_i^*(r)\varphi_i(r) \quad (\text{II-15})$$

Pour résoudre le système d'équations (II-13) il faut donner une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

II-6.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonction d'échange-corrélation rassemble tous les termes inconnus grâce à l'application de l'approximation des électrons indépendants, ce qui nécessite d'autres approximations pour sa détermination [14].

II-6.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) [15] 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 [16]. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-16})$$

Où :

ε_{xc} représente l'énergie d'échange- corrélation d'un gaz d'électrons uniforme.

La LDA suppose que la fonctionnelle E_{xc} est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (\text{II-17})$$

Où :

$E_x(\rho)$ est l'énergie d'échange et $E_c(\rho)$ est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle $E_{xc}(\rho)$ peut être déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Hedin et Lundqvist ; Perdew et Wang ; Perdew et Zunger [17,18 ;19].

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité locale de spin (Local Spin Density Approximation : LSDA), ou l'énergie d'échange-corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[S \uparrow, S \downarrow] = \int E_{xc}^{hom}(S \uparrow, S \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-18})$$

Où :

E_{xc}^{hom} est l'énergie d'échange- corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

II-6.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla\rho(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ tient compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons [20].

Dans ce cas, la contribution $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-19})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

II-6.4. Résolution des équations de Kohn-Sham

Dans l'équation (II-13), l'équation mono-électronique de Kohn et Sham, le potentiel est basé sur la densité électronique, qui est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Par conséquent, la résolution doit être auto-cohérente (Self-Consistent Field). La méthode courante est décrite sur l'organigramme de la figure (II-1), en commençant par une valeur initiale de la densité de charge ρ_{in} , puis au calcul du potentiel. Ensuite, l'équation de Kohn et Sham est résolue.

A partir des orbital de Kohn et Sham on détermine une nouvelle densité ρ_{out} . Si les calculs ne convergent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-20})$$

i représente la i -ème itération et α un paramètre de mixage qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

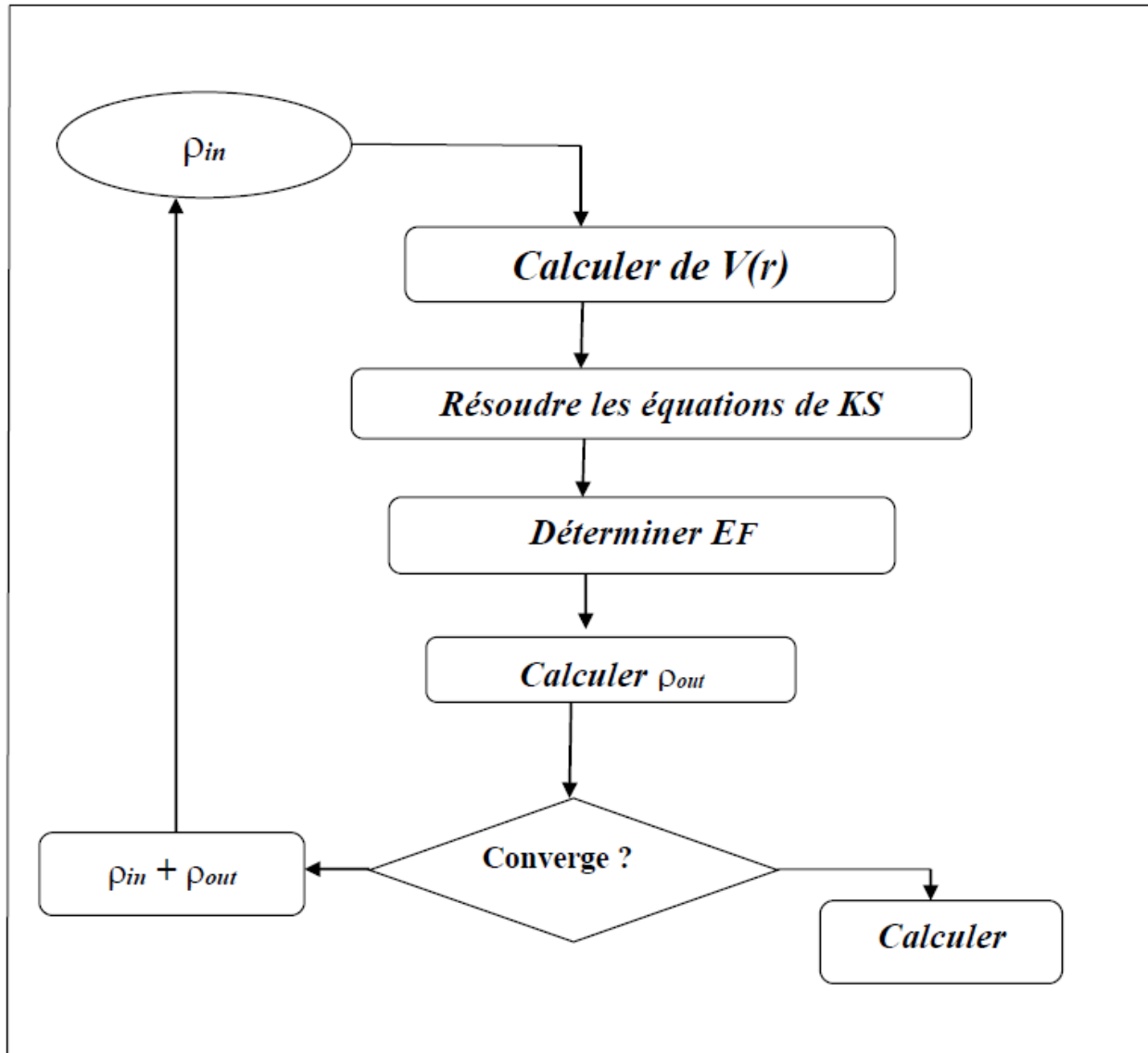


Figure II-1: le schéma des calculs auto-coherent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [2] https://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_de_la_fonctionnelle_de_la_densit%C3%A9
- [3] P.E Lippens, Matériaux complexes, Montpellier (1999).
- [4] M.L. Doublet, Gallerne 99 : Structure électronique des solides, piriac sur Mer (1999).
- [5] Olivier Le Bacq THÈSE DE DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE Contribution à l'étude quantitative des défauts dans les métaux de transition par les calculs de structure électronique : calculs ab-initio et développement de modèles de liaisons fortes spd 1999.
- [6] M. Born. J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87.457 (1927).
- [7] Noudjoud Lebga, Thèse de Doctorat en sciences « Propriétés structurales, élastiques et optiques de semi-conducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Te_x$, le β -SiC », Université Ferhat Abbas-Sétif, 2011.
- [8] D. R. Hartree, Proc. Comb.Phil.Soc. 24, 89 (1928).
- [9] W. Pauli. Phys. Rev 58, 719 (1940).
- [10] J. C. Slater, Phys. Rev 81, 385 (1951).
- [11] (a) Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc. 1927, 23, 452. (b) Fermi, E. Rend. Accad. 1927, 6, 602. (c) Fermi, E. Z. Phys. 1928, 48, 73. (d) Fermi, E. Rend.Accad. 1928, 7, 342.
- [12] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/methodes-de-la-chimie-quantique-af6050/theorie-de-la-fonctionnelle-de-la-densite-dft-density-functional-theory-af6050v2niv10005.html>
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [14] A.ROUABHIA, Thèse de Magister “ Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe_3MC ($M= Zn,Al,Ga,et Sn$)”. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [15] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45,566 (1980).

- [16] MARTENS, T., D'HAEN, J., MUNTERS, T., BEELEN, Z., GORIS, L., MANCA, J., D'OLIESLAEGER, M., VANDERZANDE, D., DE SCHEPPER, L. et ANDRIESEN, R. (2003).
- [17] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [19] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [20] J.A. White and D.M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. Phys. Rev. B. 50(70):4957, Aug 1994.

Chapitre III
La méthode linéaire des ondes planes
augmentées et linéarisées FP-LAPW

III-1. Introduction

On peut utiliser diverses techniques de calcul de structures électroniques pour résoudre les équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), créée par Andersen [1], est essentiellement une évolution de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [2]. Ainsi, avant d'expliquer le principe de LAPW, nous allons remettre en question les différents aspects de la méthode APW.

III-2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [2] propose la méthode des ondes de plan augmenté (APW) afin de résoudre l'équation de Schrödinger pour un électron.

La méthode APW est basée sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux types de régions : des sphères appelées «Muffin-Tin» (région I) qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et régions interstitielles ((région II : l'espace vide) (figure (III-1)). En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : des solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et des ondes planes dans la région interstitielle.

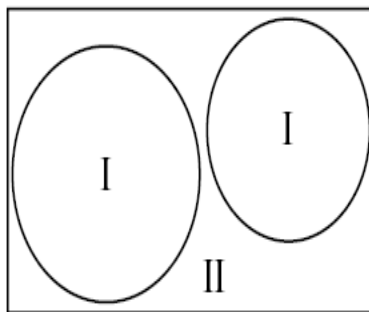


Figure III-1: La partition de l'espace selon la méthode APW : sphères atomiques (I) et la région interstitielle (II).

La fonction d'onde pour le vecteur d'ondes K est écrite comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} & (r \in \text{région II}) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} & (r \in \text{région I}) \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

Où :

R_{MT} représente le rayon de la sphère muffin-tin, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement, Y_{lm} sont les harmoniques sphériques.

La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{III-2})$$

$V(r)$: représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère muffin-tin et E_l : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du coeur. Cette orthogonalité disparaît aux limites de la sphère [1].

Ce choix spécifique de ces fonctions a été justifié en notant que : lorsque le potentiel est constant, les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger, tandis que les ondes radiales sont des solutions pour un potentiel sphérique, à condition que E_l soit une valeur propre. L'approximation muffin-tin, comme on l'appelle, est très bonne pour les matériaux à structures compactes (cfc) et (hc), et reste raisonnable pour les matériaux à structures cubiques centrées (cc).

Cependant, à mesure que la symétrie diminue, elle devient de moins en moins acceptable. A cause de la présence de deux domaines de représentation de l'équation (III-1), et afin de garantir la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes correspondant aux régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [3] :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum C_G j_l(|K + g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III-3})$$

Donc, les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients d'ondes planes C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ceux sont les coefficients variationnels dans la méthode APW.

Les fonctions individuelles d'indice G deviennent ainsi des ondes planes, dans la région interstitielle, ajustées aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions (APWs) sont considérées comme des solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères, mais uniquement pour l'énergie E_l . Par conséquent, l'énergie E_l doit être égale à la bande d'indice G. En d'autres termes, pour obtenir des bandes d'énergie à un point k fixe, il est nécessaire de résoudre le déterminant séculaire en tant que fonction d'énergie.

La méthode APW présente quelques difficultés dont celles liées au problème dit de l'asymptote, vu que les coefficients A_{lm} donnés par l'équation (III-3) contiennent le terme $U_l(R_{MT})$ au dénominateur. Ce dernier peut s'annuler pour certaines valeurs de E_l à la surface de la sphère MT, menant à la séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes.

Pour surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, particulièrement celles proposées par Koelling [4] et par Andersen [1]. En fait, Andersen a amélioré le travail de Koelling en rendant les fonctions de base et leurs dérivées continues, en faisant correspondre à la fonction d'onde à l'intérieur des sphères une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à E_l . Ce choix a permis de résoudre les difficultés associées à la méthode APW et a engendré l'émergence d'une nouvelle méthode, appelée LAPW.

III-3. La méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales, $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport aux paramètres de linéarisation. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies exactement comme dans la méthode APW, et $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III-4})$$

Ainsi les fonctions de base sont données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{III-5})$$

Où les B_{lm} représentent les coefficients de la dérivée de la fonction U_l par rapport à l'énergie E_l , analogues aux coefficients A_{lm} pour la fonction radiale.

Les ondes planes sont toujours utilisées dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW) dans la méthode LAPW, tandis qu'à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui ont plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode APW.

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)U'_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{III-6})$$

Où $O((\varepsilon - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Pour résumer, la méthode LAPW a des avantages par rapport à la méthode APW :

- 1. Calcul de l'énergie des bandes aux points k :** Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes aux points k est obtenue par une simple diagonalisation, tandis que dans la méthode APW, l'énergie pour chaque bande est calculée.
- 2. Éliminer le problème de l'asymptote :** dans la méthode LAPW, la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie est introduite, ce qui garantit que les ondes planes ne se décomposent pas avec les fonctions radiales.
- 3. Flexibilité de la base :** En raison de sa plus grande liberté variationnelle, la base de la méthode LAPW est plus flexible que celle de la méthode APW.

III-3.1. Le rôle d'énergie de linéarisation E_l

Avant de se lancer dans les détails de la méthode LAPW, il convient de noter davantage le rôle d'énergie de linéarisation E_l . Tout d'abord, la méthode LAPW se réduit à la méthode APW lorsque l'énergie E_l est égale à l'énergie de bande ε , en plus les erreurs commises sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O((\varepsilon - E_l)^2)$, et sur les énergies de bande sont de l'ordre de $O((\varepsilon - E_l)^4)$. Ainsi, il semble essentiel de positionner E_l autour des centres des bandes d'intérêt afin d'obtenir des résultats raisonnables, et d'utiliser des ordres d'erreurs connus pour optimiser la sélection d' E_l .

Par ailleurs, il est possible de penser à calculer l'énergie totale pour différentes valeurs d' E_l , de là, nous choisissons celle qui donne une valeur minimale de l'énergie. En tout cas, il a été constaté que ces approches marchent bien dans plusieurs cas, et ont failli dans plusieurs autres, cet échec est dû à la présence des états de cœur étendus appelés les états semi-cœur, dans plusieurs éléments, notamment, les métaux alcalins, les terres rares, les métaux de transition précoces, et les actinides.

Néanmoins, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est rigoureusement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . En conséquence, il peut y avoir une composante parasite des états de cœur étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte sur les états de cœur étendus dans la méthode Les LAPW varient de petits à importants en fonction du choix d' E_l . Dans le cas le plus important, il existe un chevauchement adéquat entre les LAPWs et l'état cœur afin d'émettre un état cœur mal convergé (appelé bande fantôme) dans le spectre. Cet état parasite se produit au-dessus de la valeur propre de l'état de cœur fondamental, et souvent dans la partie de valence du spectre puisque les fonctions radiales avec E_l ne sont pas bien adaptées pour représenter la fonction d'onde semi-cœur.

Malgré que, ces bandes fantômes sont généralement faciles à identifier, elles ont très peu de dispersion, elles sont hautement localisés dans la sphère, et ont le caractère l de l'état de cœur. Néanmoins, leur présence empêche les calculs de s'achever sans la modification d' E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette possibilité n'est pas offerte dans tous les codes, et dans cette situation, il est nécessaire de sélectionner le rayon de la sphère le plus étendu possible.

Enfin, il est important de souligner que les E_l devraient être définies de manière autonome les unes du reste. En théorie, chaque bande d'énergie possède des orbitales distinctes. Si la bande a le même l , il est nécessaire de choisir E_l la plus proche possible de l'énergie de la bande afin de calculer précisément la structure électronique.

III-3.2. Construction des fonctions radiales non relativistes

Les ondes planes dans la zone interstitielle sont le but principal de la méthode LAPW. Ils sont développés sous forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continuées à la surface de la sphère MT. Par conséquent, il est nécessaire de déterminer la construction des fonctions de base de la méthode LAPW :

- 1- La détermination des fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.
- 2- La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} .

La détermination du moment angulaire de coupure (cut off) l_{max} et la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon R_α sont simples grâce aux conditions aux limites. Une méthode appropriée consiste à établir ces limites, comme $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est généralement réalisé car la convergence des calculs de LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

Dans l'implémentation non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec le potentiel sphérique, à l'énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III-7})$$

Où :

$V(r)$ est la partie radiale du potentiel dans la sphère MT pour $l=0$.

En appliquant la condition aux limites $rU_l(r) = 0$, la dérivée par rapport à l'énergie E_l satisfait l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III-8})$$

Ces équations différentielles peuvent être résolues selon un maillage radial, en utilisant à titre d'exemple la méthode "prédicteur-correcteur" [5]. Ce qui entraîne la normalisation des fonctions radiales et l'orthogonalité des fonctions U_l et \dot{U}_l , on peut développer U_l sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{III-9})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l ($\|\dot{U}_l\|$) offre une indication sur l'intervalle sur lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. En particulier les erreurs de la linéarisation sont convenables dans la plupart des cas où $\|\dot{U}_l\| \times |E_l - \varepsilon| \leq 1$ où E_l est le paramètre d'énergie, et ε est l'énergie de bande.

Il existe différentes possibilités si un tel choix de E_l ne répond pas aux critères mentionnés précédemment et ne peut pas être déterminé. Il s'agit de :

- Diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres (également appelées panneaux) et de traiter chaque fenêtre séparément avec le E_l approprié aux états.
- Relaxer la linéarisation en utilisant une extension d'orbitales locales.
- Réduire la taille des sphères, en réduisant ainsi la norme du dérivé de $\|\dot{U}_l\|$.

Les deux premières options sont fréquemment utilisées. La dernière qui est généralement applicable, engendre une augmentation de la taille des bases, qui est souvent prohibitive sur le plan des calculs dans les codes conventionnels.

Cependant, les nouvelles mises en œuvre itératives de la méthode LAPW visent à accroître la taille des bases, ce qui signifie que la troisième option peut être une excellente option dans cette méthode [6].

Seules les corrections relativistes sont importantes lorsque l'énergie cinétique est élevée. Il est important de ne faire l'introduction des effets relativistes que dans les régions où le potentiel est très négatif, c'est-à-dire près des noyaux, car les énergies de bande d'intérêt des solides sont faibles. Autrement dit, les effets relativistes dans la région interstitielle peuvent être négligés en toute sécurité, puisque les seules modifications sont liées aux fonctions radiales des sphères et aux composants de l'hamiltonien qui y sont appliqués.

III-3.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les ondes planes dans la région interstitielle et une combinaison linéaire des solutions sphériques dans les sphères MT sont les principaux objectifs de la méthode LAPW, comme déjà mentionné. Ces fonctions, ainsi que leurs dérivées premières, sont conçues pour être continues aux limites des sphères MT. Ceci détermine les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque onde plane et atome.

$$\varphi(k_n) = \Omega^{1/2} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{III-10})$$

$$\varphi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{III-11})$$

Dans l'équation (III-10), Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, et K_n ($k_n = k + K_n$) un vecteur du réseau réciproque. La méthode FP-LAPW permet de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l selon la valeur du moment angulaire, à l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie E_l est constante. La condition aux limites à la surface de la sphère MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\varphi(k_n, R_\alpha) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{III-12})$$

En tenant, en considération la continuité du moment angulaire et la condition de normalisation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_{l'}(R_\alpha) \dot{U}_l - U_l(R_\alpha) \dot{U}_{l'}(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{III-13})$$

On obtient :

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad (\text{III-14})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_{l'} j_{l'}(n) - \dot{U}_{l'} j_l(n)] \quad (\text{III-15})$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l(k_n) \quad (\text{III-16})$$

$$b_l(k_n) = [U_{l'} j_l(n) - U_l j_{l'}(n)] \quad (\text{III-17})$$

III-3.4. Détermination des potentiels

III-3.4.1. Résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel à utiliser dans les équations de Kohn-Sham contient le terme d'échange-corrélation, et le terme coulombien $V_c(r)$, qui est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$, et du potentiel nucléaire. Le potentiel $V_c(r)$ est déterminé à partir de la densité de charge (électronique plus nucléaire) via l'équation de Poisson

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{III-18})$$

Compte tenu des conditions et des limites, l'intégration de cette équation peut être effectuée efficacement dans une petite région. Cependant, la résolution de cette équation dans l'espace réel est difficile. D'autre part, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque, ce qui rend la solution triviale:

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{|G|^2} \quad (\text{III-19})$$

Effectivement, Hamann [7] et Weinert [8] ont créé une méthode hybride de résolution appelée "pseudo-charge", qui évite ces problèmes, et dont le processus est décrit dans la figure III-2. Trois observations fondent cette méthode :

- La densité de charge interstitielle est faible et les sphères changent rapidement.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend uniquement de la charge interstitielle et des multi-pôles de la charge à l'intérieur de la sphère.
- La densité de charge interstitielle est complètement décrite par une combinaison linéaire d'ondes planes.

L'équation (III-19) permet de déterminer directement le potentiel coulombien interstitiel V_{PW} . L'intégration de l'équation de Poisson dans chaque sphère avec la vraie densité de charge est le dernier problème. Il est approprié d'effectuer l'intégration dans l'espace réel si le potentiel interstitiel est correct sur les surfaces des sphères et que les conditions aux limites sont connues.

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_v V_v^{PW} K_v(\hat{r}) \quad (\text{III-20})$$

Donc :

$$V_v^{PW}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{III-21})$$

Où l correspond à celui du K_v donné. Ensuite, une approche standard de la fonction de Green est utilisée pour calculer le potentiel à l'intérieur de la sphère MT, dans l'espace réel.

$$V_v(r) = V_{lm}^{PW}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' (r')^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' (r')^{1-l} \rho_v(r') \right\} - \frac{4\pi r^l}{(2l+1)R^{2l+1}} \int_0^R dr' (r')^{l+2} \rho_v(r') \quad (\text{III-22})$$

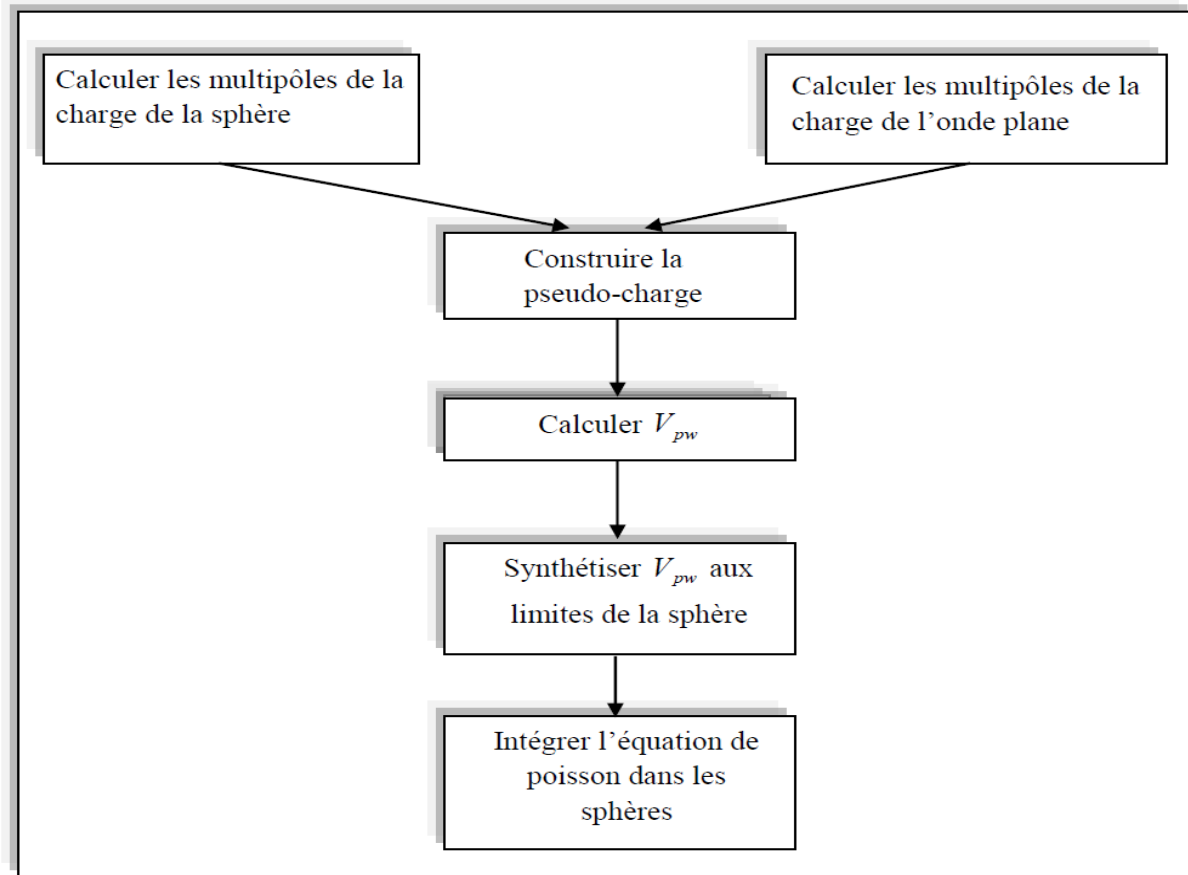


Figure III-2: La résolution de l'équation de poisson par la méthode de pseudo-charge

III-3.4.2. Potentiel d'échange-corrélation

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), le potentiel d'échange-corrélation est non linéaire, donc il doit être calculé dans l'espace réel, où il est heureusement diagonal. La transformation de Fourier permet de représenter directement la charge interstitielle dans l'espace réel [9, 10]. Mattheiss [11] a utilisé la formule de Wigner [12].

$$V_{xc} = -\rho^{1/3} \left[0.984 + \frac{0.943656 + 8.8963 \rho^{1/3}}{(1 + 1.257 \rho^{1/3})^2} \right] \quad (\text{III-23})$$

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

III-4. Le concept de la méthode FP-LAPW :

Il est important de souligner que dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW*), aucune approximation n'est utilisée pour décrire la forme du potentiel ou la densité de charge [7]. Les harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique et les séries de Fourier dans les régions interstitielles sont utilisées comme alternative. Le nom Full-Potential vient de cela. Cette méthode garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, et le potentiel est développé de la manière suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-24})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-25})$$

III-5. Code Wien 2k :

Nous avons employé la méthode FP-LAPW dans cette étude, qui a été mise en œuvre dans le code WIEN2k. Ce code a d'abord été créé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz et ses collègues [13]. Étant donné la disponibilité de différents types de parallélisation et la possibilité d'utiliser de nombreuses bibliothèques numériques optimisées, plusieurs caractéristiques sont définies, allant des caractéristiques de base comme les caractéristiques structurales, électroniques, ..., à des caractéristiques plus spécialisées comme le tenseur de blindage à résonance magnétique nucléaire ou la polarisation électrique. WIEN2k est constitué d'un ensemble de programmes et sous-programmes indépendants écrits en FORTRAN 90, dont ils sont liés par le C-SHEL SCRIPT. La figure III-3 illustre le déroulement des différents programmes du code. Le processus de calcul comporte trois étapes de base :

1. Initialisation :

Cette étape consiste à exécuter une série de sous-programmes pour générer les données de départ qui se trouvent dans le fichier 'case.struct'. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la

structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. L'initialisation peut être invoquée par le script *init_lapw*, et consiste à exécuter :

NN : calcule et compare les distances entre les plus proches voisins avec les rayons muffin-tin introduits pour les différents atomes de la cellule étudiée.

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c.-à-d., comme des états du coeur avec ou sans orbitales locales,...etc.). Il est exigé à ce niveau d'indiquer la fonctionnelle d'échange-corrélation ainsi que l'énergie de séparation entre les états de valence et les états de coeur.

KGEN : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

2. Calcul auto-cohérent (SCF): A ce stade, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont déterminées en suivant un critère de convergence appropriée sur l'énergie, la densité de charge, et la force. Les sous-programmes utilisés dans le cycle SCF sont:

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états de coeur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du coeur pour produire une nouvelle densité.

3. Détermination des propriétés:

Les propriétés physiques des matériaux sont déterminées en exécutant l'un des programmes suivants, et cela bien sûr en fonction de la caractéristique à définir :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

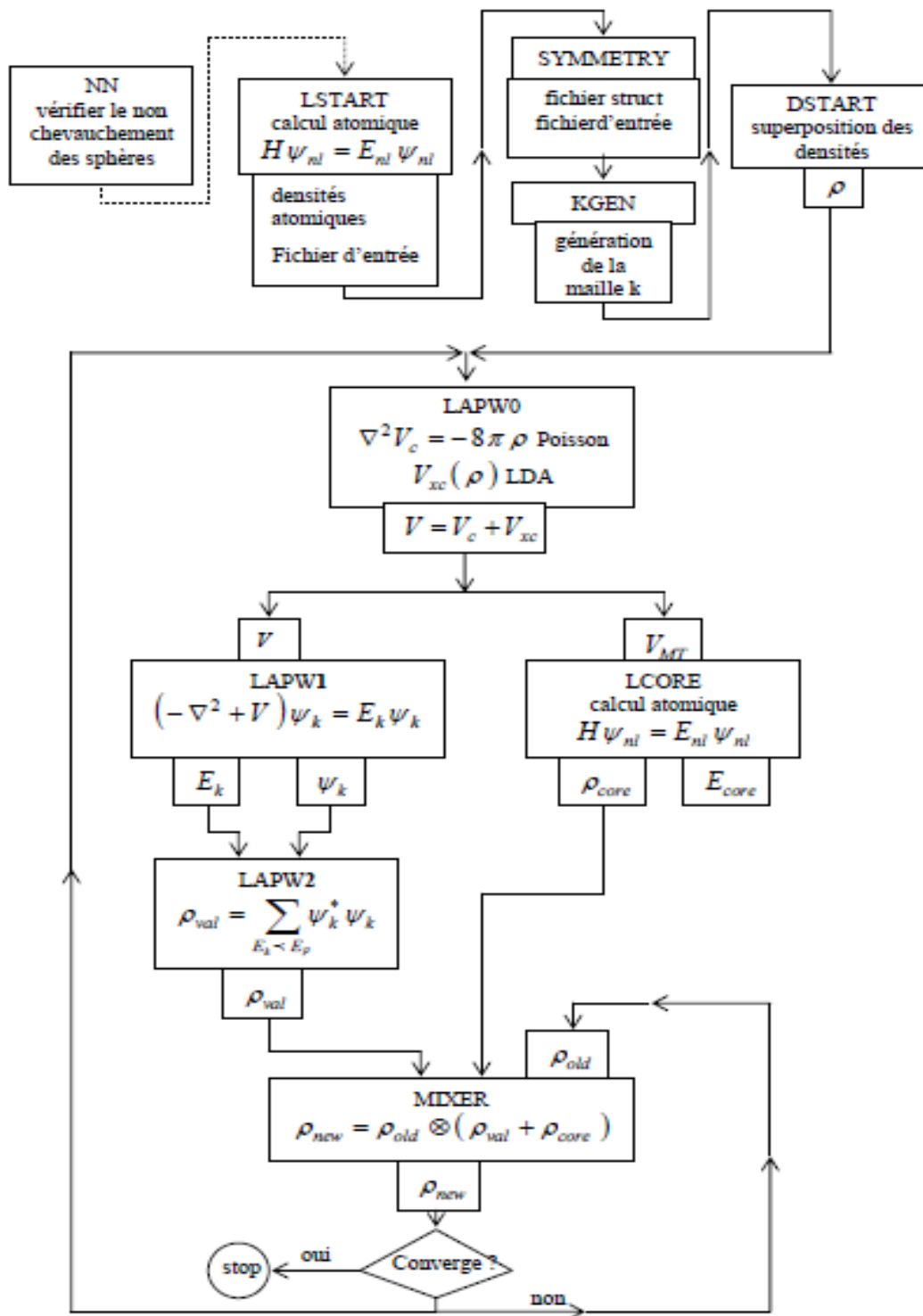


Figure III-3: Le code Wien 2k

Références:

- [1] O.K. Andersen, 1975, *Phys.Rev. B* **12** 3060.
- [2] J.C. Slater, 1937, *Phys.Rev.* **51** 846.
- [3] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic, Norwell, MA, 1994.
- [4] D.D. Koelling and G.O. Abrman, 1975, *J.Phys. F* **5** 2041.
- [5] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge) (1986).
- [6] S. Goedecker, 1993, *Phys. Rev. B*, **47** 9881.
- [7] D.R. Hamann, 1979, *Phys.Rev.Lett*,**42** 662.
- [8] M. Weinert, 1981, *J. Math.Phys*, **22** 2433.
- [9] R.C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust*, **AU-17** 93.
- [10] A.D. McLaren, 1963, *Math. Comp*, **17** 361.
- [11] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, 1986, *Phys. Rev. B*, **33** 823.
- [12] E. Wigner, 1934, *Phys. Rev*, **46** 1002.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, “*An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*”, Vienna University of technology, Vienna, Austria, 2001.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV-1. Introduction

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques, mécaniques et thermodynamiques des matériaux, il est nécessaire d'étudier et de bien comprendre le milieu physique, c'est-à-dire la position et la disposition des atomes. À ce stade, la détermination des caractéristiques structurales est une étape cruciale pour obtenir davantage d'informations, du point de vue microscopique, sur les caractéristiques du matériau à étudier, avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, mécaniques, thermodynamiques, etc.).

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) a été utilisée dans cette étude pour effectuer les calculs. Elle est basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et est intégrée au code Wien2k. Nous avons étudié la stabilité de phase, l'énergie de cohésion, ainsi que les propriétés mécaniques, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des composés Fe₃Pd, FePd et FePd₃. L'objectif était d'approfondir la compréhension de leurs propriétés physiques et de déterminer les facteurs fondamentaux contribuant à leur unicité, notamment dans le cadre du calcul de la polarisation de spin.

IV-2. Détail de calculs

Cette section décrit la méthode utilisée pour calculer les propriétés physique des composés intermétalliques Fe₃Pd, FePd et FePd₃ dans différentes structures, comme illustré à la figure IV-1. Les calculs sont réalisés en utilisant l'approche FP-LAPW avec le code Wien2k [1]. Cette approche s'inscrit dans le cadre de la DFT, utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation selon la méthode Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) GGA [2,3].

Le principe de la méthode FP-LAPW consiste à diviser l'espace en sphères Muffin-tin (MT) et en une région interstitielle située entre les sphères. Afin d'éviter le chevauchement de ces sphères, leur rayon (R_{MT}) pour chaque composé est illustré dans le tableau IV-1. Le moment angulaire maximum pour l'expansion de la fonction d'onde dans la sphère Muffin-tin a été limité à $l_{max}=10$, et une expansion en série de Fourier a été utilisée dans la région interstitielle. Dans cette région interstitielle, les fonctions d'onde planes sont limitées à $R_{MT}K_{max} = 9$, où R_{MT} désigne le plus petit rayon de la sphère Muffin-tin et K_{max} est la valeur maximale du plus grand vecteur dans l'expansion de l'onde plane pour obtenir la convergence des valeurs propres. La densité de charge étendue de Fourier a été tronquée à G_{max} . Les configurations de référence pour les calculs sont ${}_{26}\text{Fe} : [\text{Ar}]3d^64s^2$ et ${}_{46}\text{Pd} : [\text{Kr}]4d^{10}$.

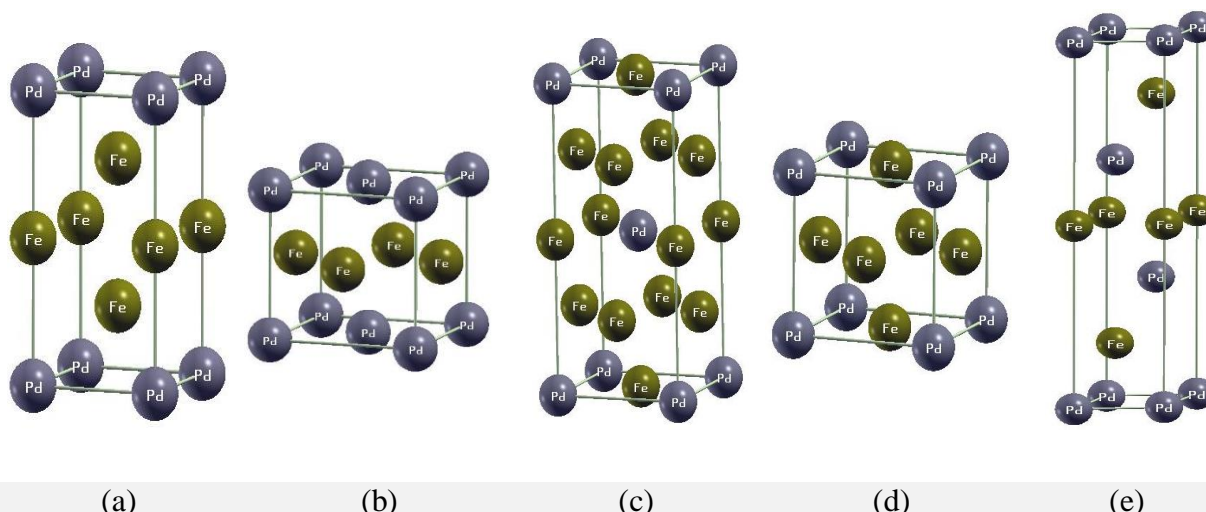


Figure IV- 1 : Structures cristallines de Fe₃Pd dans Z1 (a), L1₂ (b) et D0₂₂ (c), FePd dans L1₀ (d) et L1₁ (e).

Table IV-1: Les valeurs des R_{MT} et les positions des atomes utilisé dans nos calculs

Composés	Structure	R _{MT}	Les positions des atomes
Fe ₃ Pd	Z1	Fe=2.1 Pd=2.2	Pd: 1a (0.0, 0.0, 0.0) Fe: 1c (0.0, 0.0, 0.5) Fe1: 2e (0.5, 0.0, 0.5)
	L1 ₂	Fe=2.15 Pd=2.3	Fe: 3c (0, 0.5, 0.5) Pd: 1a (0, 0, 0)
	D0 ₂₂	Fe=2.1 Pd=2.2	Fe1: 2b (0.0, 0.0, 0.5); Fe2: 4d (0.0, 0.5, 0.25); Pd: 2a (0.0, 0.0, 0.0)
FePd	L1 ₀	Fe=2.1 Pd=2.2	Pd: 1a (0.0, 0.0, 0.0) Pd: 1c (0.5, 0.5, 0.0) Fe1: 2e (0.5, 0.0, 0.5)
	L1 ₁	Fe=2.1 Pd=2.2	Fe: 1a (0.0, 0.0, 0.0) Pd: 1b (0.5, 0.5, 0.5)
FePd ₃	L1 ₂	Fe=2.15 Pd=2.3	Fe: 1a (0, 0, 0) Pd: 3c (0, 0.5, 0.5)
	D0 ₂₂	Fe=2.1 Pd=2.2	Fe: 2a (0.0, 0.0, 0.0) Pd1: 2b (0.0, 0.0, 0.5) Pd2: 4d (0.0, 0.5, 0.25)

IV-3. Test de convergences

On a examiné la convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points k dans la première zone irréductible de Brillouin, ceci le paramètre étudié. Il est inversement lié au volume de la cellule unitaire, ce qui signifie que les plus petites cellules unitaires nécessitent un nombre élevé de points k . Après avoir déterminé et fixé le paramètre R_{MT}*K_{max}, le nombre de points k varie de 50(50) points à 300(120) points pour toutes les

structures $L1_2(L1_0)$. La figure IV-2 présente les courbes illustrant la variation de l'énergie E en fonction du nombre de points spéciaux k pour chaque structure.

En raison de la similitude des graphes décrivant la variation de l'énergie totale E en fonction du nombre de points k nous nous sommes limités à présenter seulement les graphes des trois composés ($FePd_3$, $FePd$, $FePd_3$) dans les structures ($L1_2$, $L1_0$, $L1_2$) respectivement.

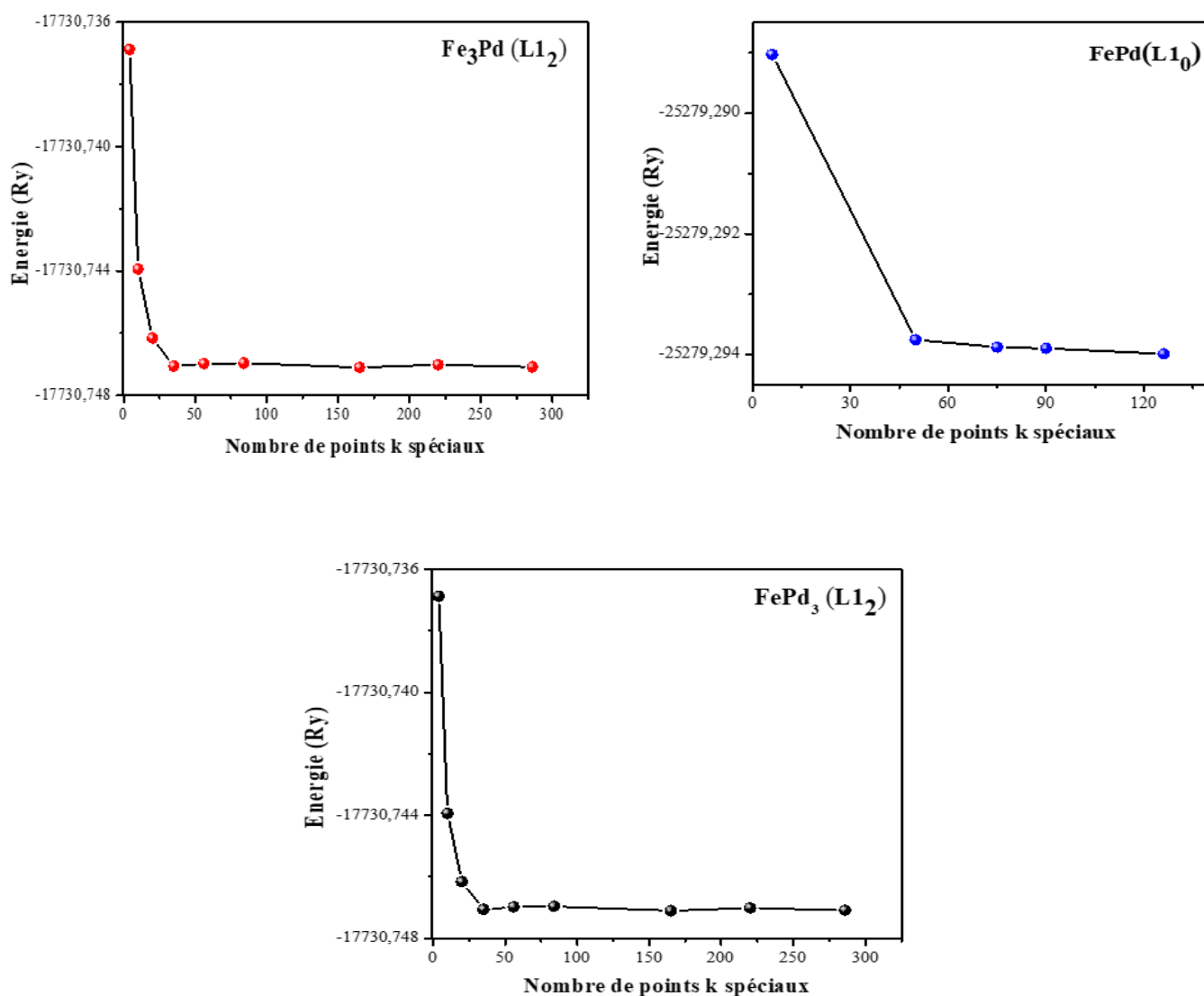


Figure IV-2 : Variation de l'énergie totale en fonction du nombre de points k spéciaux pour les trois composés $FePd_3$, $FePd$ et $FePd_3$ dans les structures $L1_2$, $L1_0$ et $L1_2$ respectivement, dans l'approximation PBE-GGA.

Selon l'analyse des courbes (figure IV-2), il est observé que la stabilité de convergence a été atteinte pour un nombre de points k spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin, équivalent à 120(60) pour les structures $L1_2(L1_0)$.

IV-4. Propriétés structurales

IV-4. 1. Stabilité de phase

Avant de procéder au calcul des propriétés structurales, nous avons décidé de nous concentrer d'abord sur la stabilité des phases des trois matériaux étudiés, puis de calculer les propriétés structurales de la phase la plus stable. Cette section met donc l'accent sur la stabilité de phase des composés étudiés via les calculs d'énergie totale. L'optimisation structurale de tous les composés est effectuée en utilisant la méthode de minimisation de l'énergie totale. L'équation d'état de Murnaghan est utilisée pour ajuster les valeurs de l'énergie totale en fonction du volume $E_{tot}(V)$ [4]. Pour plus de détails, les différences d'énergie totales au volume d'équilibre sont calculées comme suit :

$$\delta E_1 = E_{FM} - E_{NM} \quad (IV-1)$$

$$\delta E_2 = E_{FM-stable} - E_{FM-metastable} \quad (IV-2)$$

Pour comprendre la stabilité thermodynamique des composés Fe_3Pd , $FePd$ et $FePd_3$, les enthalpies de formation (ΔH) et les énergies de cohésion (E_{coh}) sont calculées en utilisant :

$$\Delta H^{AmBn} = \left(\frac{1}{m+n}\right)[E_{tot}^{AmBn} - mE_{form}^A - nE_{form}^B] \quad (IV-3)$$

$$E_{coh}^{AmBn} = \left(\frac{1}{m+n}\right)[E_{tot}^{AmBn} - mE_{atom}^A - nE_{atom}^B] \quad (IV-4)$$

Où m et n sont le nombre d'atomes A et B, respectivement, dans la cellule unitaire.

E_{tot}^{AmBn} , E_{form}^A et E_{form}^B représentent l'énergie totale du composé intermétallique par unité de formule et les énergies des éléments A et B, respectivement. E_{atom}^A et E_{atom}^B sont les énergies totales des atomes A et B isolés, respectivement. Dans ce cas, Pd a une structure cubique à face centrées (*fcc*), et pour Fe, les deux structures cubiques centrées (*cc*) et le structure (*fcc*) sont considérées. Les valeurs obtenues de ΔH et E_{coh} , pour les états ferromagnétiques (FM), avec des énergies différentes, sont également évaluées et présentées dans le tableau IV-2

Les résultats remarquables sont les suivants :

- Le composé Fe_3Pd

Pour le composé hypothétique Fe_3Pd , nous avons calculé l'énergie totale relative au volume de la cellule unitaire pour diverses structures telles que $L1_2$, $D0_{22}$, $Z1$, $D0_{19}$ et $P4/mbm$. Ces structures ont été choisies sur la base d'études théoriques antérieures [5–9]. La

figure IV-3 (a) représente l'énergie totale en fonction du volume des cellules unitaires de $\text{Fe}_3\text{Pd-L1}_2$, D0_{22} , Z1 , D0_{19} et P4/mbm dans les états ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM- L1_2 - Z1). Il apparaît que la phase relaxation (RL) FM- Z1 est favorisée, avec la plus faible énergie totale par rapport aux autres structures. L'énergie totale au volume d'équilibre, en valeur absolue pour les états FM, est classée comme suit :

$$E(\text{FM-Z1(RL)}) > E(\text{FM-Z1(NRL)}) > E(\text{FM-L1}_2) > E[\text{FM-D0}_{22}] > E[\text{FM-P4/mbm}] > E(\text{FM-D0}_{19}).$$

Cependant, pour les états NM, la structure L1_2 est plus favorable que Z1 , indiquant ainsi l'importance de l'effet de spin dans la stabilité de ce composé. De plus, nous avons observé $\delta E_1(\text{Z1}) > \delta E_1(\text{L1}_2)$. Les valeurs d'enthalpie de formation, calculées par rapport aux états Fe-cc/Fe-cfc et Pd-cfc (tableau IV-2), montrent une enthalpie de formation négative pour FM $\text{Z1-Fe}_3\text{Pd}$ ($\Delta H = -0.11$ eV/f.u.), par rapport à Fe-cc), ce qui indique que la phase $\text{Z1-Fe}_3\text{Pd}$ est plus favorable sur le plan énergétique que les phases L1_2 et D0_{22} .

Récemment, en 2022, Yu *et al.* [5] ont rapporté que FM $\text{Z1-Fe}_3\text{Pd}$ possède une enthalpie de formation négative ($\Delta H = -0.17$ eV/f.u.) par rapport à Fe-cc), suggérant que cette phase est thermodynamiquement stable.

Dans ce travail, pour FM $\text{L1}_2\text{-Fe}_3\text{Pd}$, les enthalpies de formation calculées montrent des valeurs légèrement positives/négatives par rapport aux états fondamentaux Fe-cc/-cfc. Le ΔH positif (avec Fe-cc) indique que cette phase est instable. Kuhn *et al.* En utilisant l'énergie interne excédentaire, il a été montré que la structure ordonnée Fe_3Pd est, au mieux, un composé métastable, avec un excès d'énergie interne proche de zéro au volume d'équilibre [10]. Dans l'étude de Mohri *et al.* [6], les auteurs ont signalé que $\text{L1}_2\text{-Fe}_3\text{Pd}$ est instable avec les états Fe-cc. Pour faciliter la comparaison avec les températures de formation, les chercheurs ont calculé la constante de réseau équivalente pour Fe-cc, en tenant compte de sa plus petite constante de réseau de 5.36 \AA , qui est inférieure à celle des autres phases cfc. Pour cette raison, Dutta *et al.* [11] ont utilisé la structure Fe-cfc pour étudier l'alliage $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$.

Cependant, pour Fe-cfc, nos résultats montrent que les enthalpies de formation de FM $\text{Fe}_3\text{Pd-Z1-L1}_2\text{-D0}_{22}$ sont légèrement négatives, la structure Z1 a la capacité d'alliage la plus forte en raison des enthalpies de formation plus faibles, suivie de L1_2 puis de D0_{22} [12,13]. En outre, les valeurs d'énergie de cohésion sont négatives dans l'ordre suivant : $E_c(\text{Z1}) > E_c(\text{L1}_2) > E_c(\text{D0}_{22})$. Par conséquent, la valeur la plus basse correspond à la phase la plus stable [14].

En conséquence, si les enthalpies de formation et les énergies de cohésion de FM Fe₃Pd-Z1 montrent des valeurs négatives, cela suggère que ce composé pourrait être synthétisé avec succès expérimentalement. La structure Z1 est composée de deux unités cubiques centrées (cc) disposées verticalement le long de la direction Z. Elle appartient au groupe d'espace P4/mmm (N°123) et comprend trois sites cristallographiques pour le fer : Fe(0, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 1/4), (1/2, 1/2, 3/4), ainsi qu'un site pour Pd à (0, 0, 0).

Dans la structure Z1, les calculs d'énergie totale sont effectués à la fois dans les phases non-relaxées (NRL) et relaxées (RL). Dans la phase NRL, les positions des atomes de Fe sont fixées, tandis qu'en phase RL, ils sont autorisés à se détendre. Les déplacements internes des atomes au sein de la cellule unitaire entraînent une diminution de l'énergie totale d'environ 0.5 eV par unité de formule.

- Le composé FePd

La structure tétragonale L₁₀ se compose d'un empilement alternatif de plans cristallographiques, où chaque plan contient des atomes de Fe ou de Pd le long de l'axe *c* de la structure cfc. Dans la cellule unitaire tP4, avec les paramètres de réseau $a=3.849 \text{ \AA}$ et $c=3.714 \text{ \AA}$, les atomes de Fe occupent les positions (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 0), et les atomes de Pd occupent les positions (1/2, 0, 1/2) et (0, 1/2, 1/2). À partir de la figure IV-3 (b), on voit clairement que la phase FM-L₁₀ est plus stable que la phase FM-L₁₁. Pour les états NM, la phase L₁₁ est la plus favorable. L'enthalpie de formation et les calculs d'énergie de cohésion des phases FM-FePd- L₁₀- L₁₁ illustrent la stabilité thermodynamique du composé FePd dans les deux phases (ΔH et E_c sont négatifs, voir le tableau IV-2), confirmant ainsi l'équilibre expérimental de la phase, c'est-à-dire que le FePd se cristallise dans la structure tétragonale L₁₀ ($c/a = 0.98$). Nos valeurs de ΔH sont plus élevées que les valeurs théoriques [13, 22, 29,40–42]. Le FePd présente une valeur élevée pour les différentes énergies $\delta E_1 = -462.97$ et $\delta E_2 = -85$ (meV/atom) (meV/atome), par rapport à Fe₃Pd et FePd₃.

- Le composé FePd₃

La structure cubique L₁₂ est observée lorsque les composés intermétalliques FePd₃ se cristallisent, conformément au diagramme de phase du système Fe-Pd. Cette étude se concentre sur l'analyse de la stabilité de phase du composé intermétallique FePd₃ dans les structures cubique L₁₂ et tétragonale D0₂₂.

Selon les données présentées dans le tableau IV-2, le composé FePd₃ présente des signes prometteurs de synthèse et de stabilité chimique dans les deux structures, comme l'indiquent les enthalpies de formation négatives et l'énergie de cohésion. Cependant, il

convient de noter que la structure FM-L12 présente une plus grande capacité d'alliage en raison de sa plus faible enthalpie de formation. [12,13] avec une différence d'énergie de $\delta E_2 = -11.20$ (meV/atome). Cette différence d'énergie tend vers zéro avec l'augmentation de la pression (volume décroissant). Ces résultats confirment la stabilité de phase expérimentale du composé FePd₃. En revanche, la figure IV-3 (c) montre que la phase NM-FePd₃-D0₂₂ est légèrement favorisée par rapport à la phase NM-FePd₃-L1₂.

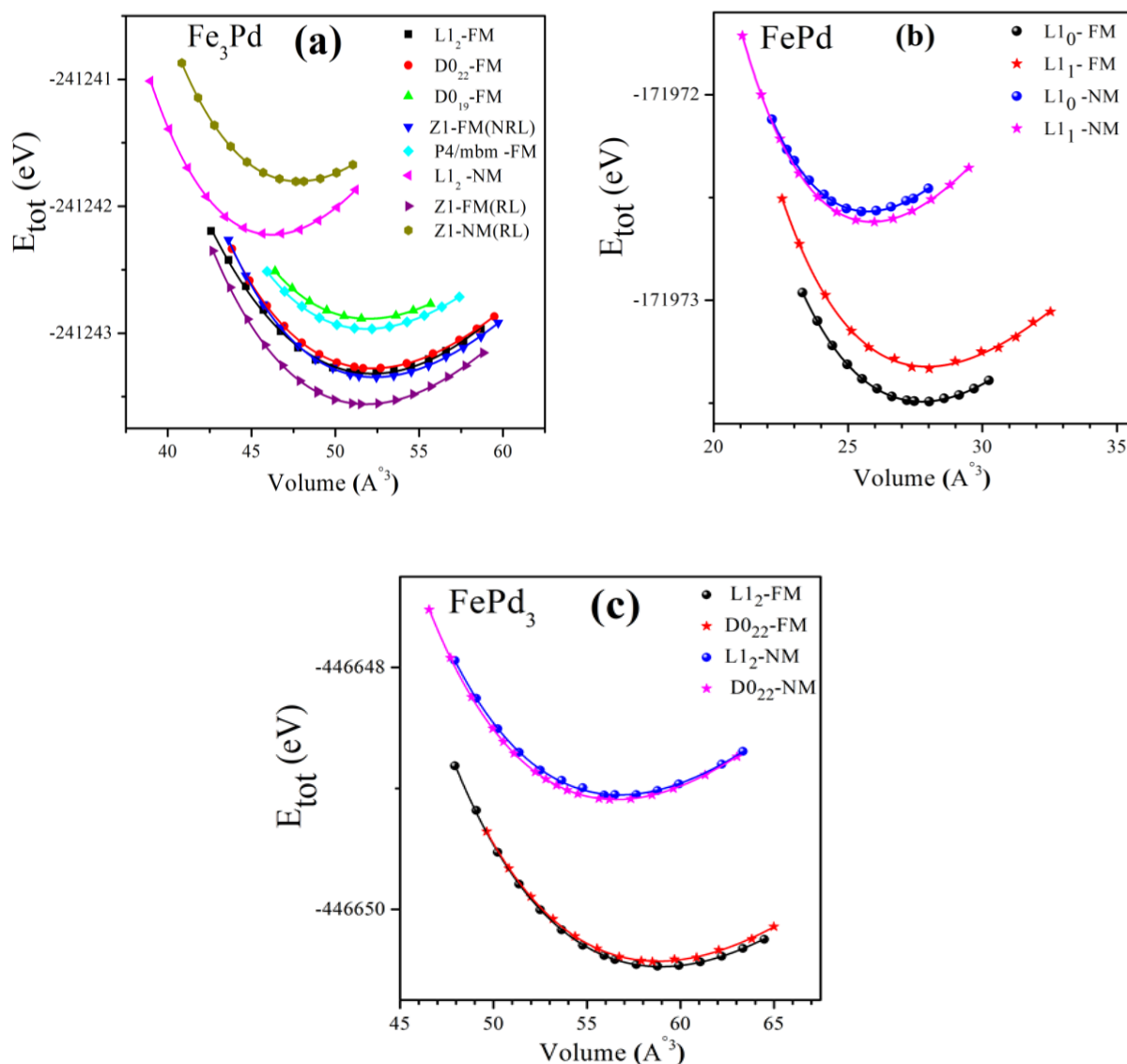


Figure IV-3: Variation de l'énergie par rapport au volume de la cellule unitaire est examinée pour différentes structures de FePd₃ (a), FePd(b) et FePd₃ (c) dans les états ferromagnétique (FM) et non magnétique(NM).

Tableau IV-2 : Différence d'énergie δE_1 , δE_2 (meV/atom), enthalpie de formation ΔH_f (eV/atom), référé à Fe-cc /Fe-cfc and Pd-cfc, et l'énergie cohésive E_c (eV/atom) pour Fe₃Pd, FePd et FePd₃, en utilisant l'approximation PBE-GGA

Composé	Structure	δE_1	δE_2	ΔH_f	E_c
Fe₃Pd	Z1	-438.84*		-0.027*/-0.130* -0.024 ^a / -	-5.83*
	L1 ₂	-268.56*	-60.18*	+0.039*/-0.065* +0.070 ^b /-0.042 ^b -0.012 ^c	-5.72*
	D0 ₂₂	-191.25*	-70.58*	+0.089*/-0.034*	-5.36*
FePd	L1 ₀	-462.97*		-0.147*/-0.218* -0.054 ^b /-0.129 ^b -0.097 ^c / - - / -0.235 ^d -0.060 ^e / - -0.010 ^f / -	-5.22*
	L1 ₁	-234.66*	-85.00*	-0.090*/-0.196*	-5.13*
FePd₃	L1 ₂	-354.49*		-0.220*/-0.255* -0.100 ^b /-0.138 ^b -0.118 ^c / - -0.103 ^e / - -0.016 ^f / -	-4.59*
	D0 ₂₂	-334.15*	-11.20	-0.111*/-0.247*	-4.46*

* Ce travail : PBE-GGA, ^a Ref. [5] PAW-GGA.; ^b Ref. [7] bcc iron /fcc-HS iron PAW-GGA; ^cRef [20]. exp at 1123K, ^dRef. [21] PBE-GGA; ^eRef. [17] PBE-GGA; ^fRef. [22] self-consistent thermodynamic model.

IV-4. 2. Calcul de l'énergie totale

Pour calculer les caractéristiques de l'équilibre statique, telles que les paramètres de maille (a) et (c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), l'énergie d'équilibre (E_0) et son volume relatif (V_0), nous avons utilisé une méthode d'optimisation du volume en réduisant l'énergie totale du système. Il est clair que la configuration tétragonale (L1₀, D0₂₂, Z1, L1₁) se caractérise par une distorsion en fonction de l'axe (OZ).

Pour déterminer les paramètres du réseau (a) et (c), il est nécessaire d'optimiser le rapport (c/a), à la différence de la structure cubique qui requiert uniquement l'optimisation du paramètre (a). Ainsi, nous avons suivi les étapes suivantes :

- 1- L'optimisation du volume (V_1) et la déduction des paramètres (a₁) et (c₁) sont réalisées en utilisant les valeurs expérimentales (a), (c) et le rapport (c/a).
- 2- Minimisation de l'énergie totale en fonction du rapport (c/a) à volume constant (V_1) pour tirer la valeur optimisée du rapport (c/a)_{opt}.
- 3- Optimisation du volume (V_0) et en déduire les paramètres (a₀) et (c₀), en utilisant les valeurs: (a₁), (c₁) et (c/a)_{opt} obtenues dans l'étape 1 et 2 respectivement.

Nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan donnée par :

$$E(V) = \frac{BV}{\dot{B}} \left[\frac{(V_0/V)^{\dot{B}}}{\dot{B}-1} - 1 \right] + cst \quad (\text{IV-5})$$

Le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ représente le volume de l'équilibre, tandis que le module de compressibilité B est calculé par

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-6})$$

Le dérivé du module de compressibilité B' est déterminée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{\dot{B}(\dot{B}-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\dot{B}} - V_0 \right] + \frac{B}{\dot{B}} (V - V_0) \quad (\text{IV-7})$$

Le tableau IV-3 présente les paramètres du réseau de la structure d'équilibre, ainsi que le module de compressibilité B et sa dérivé B' , et les compare à des données publiées précédemment. Ces résultats, pour les calculs spin-polarisés, sont pleinement cohérents avec les résultats expérimentaux [16] et théoriques [5–9,15,17–19,23] (exemple pour FePd-FM (L1₀) en trouve $\Delta a/a=0.31$ %, $\Delta c/c=-1.06$ %, et FePd₃-FM (L1₂) $\Delta a/a=-1.07$ % par rapport aux valeurs expérimentales) .

En l'absence de données expérimentales publiées sur le module de compressibilité et sa dérivé B' , pour les composés étudiés, nos calculs peuvent être considérées comme des prédictions. Les valeurs du B sont en accord avec les résultats disponibles pour Fe₃Pd [6], FePd₃ [6,17,18] et FePd [6,8].

A notre connaissance, aucune étude antérieure n'a été publiée sur les phases D0₂₂ (FePd₃) et L1₁ (FePd). En conséquence, nos conclusions concernant ces phases sont originales et pourraient servir de référence précieuse pour de futures recherches sur ces composés.

Tableau IV-3 : Les paramètres du réseau $a(\text{Å})$ et $c(\text{Å})$, le rapport c/a , le module de compressibilité $B(\text{GPa})$, et sa dérivée B' pour les trois composés Fe_3Pd , FePd , et FePd_3 comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques

Système	Méthode	a	C	c/a	B	B'	
$\text{Fe}_3\text{Pd-Z1}$	Nos calculs						
	PBE-GGA-FM	2.920*	6.072*	2.07*	170.9*	4.08*	
	PBE-GGA-NM	2.840*	5.907*	2.08*	216.5*	4.61*	
	Autres-calculs						
	FM	2.92 ^a	6.09 ^a	2.08 ^a	-	-	
$\text{Fe}_3\text{Pd-L1}_2$	Nos calculs						
	PBE-GGA-FM	3.737*	-	-	160.1*	4.9*	
	PBE-GGA-NM	3.588*	-	-	259.5*	5.9*	
	Expérimental	3.818 ^b	-	-			
	Autres-calculs						
	FM	3.740 ^c ;3.730 ^d 3.757 ^e ;3.735 ^f	-	-	155.9 ^c	3.9 ^c	
NM	3.608 ^c	-	-	246.1 ^c	4.0 ^c		
$\text{Fe}_3\text{Pd-D0}_{22}$	Nos calculs						
	PBE-GGA-FM	3.634*	7.596*	2.634*	151.3*	5.2*	
	PBE-GGA-NM	3.580*	7.179*	2.005*	256.4*	4.2*	
	Autres-calculs						
FM	3.676 ^f	7.708 ^f	-	-	-		
FePd-L1_0	Nos calculs						
	PBE-GGA-FM	3.840*	3.763*	0.97*	171.2*	4.4*	
	PBE-GGA-NM	3.744*	3.669*	0.97*	211.3*	5.1*	
	Expérimental	3.852 ^b	3.723 ^b	0.96 ^b	-	-	
	Autres-calculs						
	FM	3.809 ^c ;3.850 ^d ; 3.764 ^g ;2.725 ^h ; 3.899 ⁱ ;3.842 ^j ; ;3.855 ^k	3.771 ^c ;3.773 ^d 3.853 ^g ;3.722 ^h	0.98 ^c 0.98 ^g 0.96 ^{h1}	184.4 ^c 163 ^f - -	2.9 ^b - - -	
	NM	3.733 ^c	3.743 ⁱ ;3.775 ^j ; 3.714 ^k 3.643 ^c	-	215 ^c	4.6 ^c	
	FePd-L1_1	Nos calculs					
		PBE-GGA-FM	3.010*	14.16*	4.96*	156.3*	5.2*
		PBE-GGA-NM	2.930*	13.82*	4.62*	214.6*	4.6*
$\text{FePd}_3\text{-L1}_2$	Nos calculs						
	PBE-GGA-FM	3.892*	-	-	171.0*	4.7*	
	PBE-GGA-NM	3.841*	-	-	187.5*	5.1*	
	Expérimental	3.850 ^b	-	-	-	-	
	Autres-calculs						
	FM	3.895 ^c ;3.900 ^d 3.847 ^e ;3.888 ^h	-	-	177.1 ^c 177 ^e ;17	5.7 ^c -	
NM	3.947 ^c	-	-	7.1 ^h 194 ^c	-		
$\text{FePd}_3\text{-D0}_{22}$	Nos calculs						
	PBE-GGA-FM	3.900*	7.710*	1.976*	189.6*	4.9*	
	PBE-GGA-NM	3.840*	7.610*	1.981*	168.5*	5.0*	

* Ce travail : PBE-GGA; ^aRef.[5] PAW-GGA, ^bRef. [16] Exp, ^cRef[6] PAW-GGA, ^dRef [7] PAW-GGA, ^eRef [9] PAW-GGA(VASP), ^fRef[8] PBE-GGA, ^gRef[18] 2NN MEAM potentials; ^hRef[17] PBE-GGA; ⁱRef[19]GGA; ^jRef[15] PAW-GGA; ^kRef [23]DSC.

IV-5. Propriétés électroniques et magnétiques

La structure de bande d'énergie électronique et la densité d'états électroniques des solides sont des propriétés physiques étroitement liées. Il est essentiel de connaître ces deux caractéristiques pour déterminer les matériaux pouvant être utilisés de manière efficace dans les dispositifs optoélectroniques, magnéto-optiques et électromagnétiques.

IV-5.1. Structure de bandes

La structure de bande représente la relation entre l'énergie de la particule et son vecteur d'onde k dans les directions de symétrie les plus élevées de la première zone de Brillouin, qui est la maille de Wigner-Seitz dans le réseau réciproque.

Pour analyser l'origine des différentes propriétés des composés binaires Fe-Pd, on utilise l'approximation PBE-GGA. La figure IV-4 montre les structures de bande, accompagnées de la densité totale d'états associée (TDOS) pour les spins up et down des composés Fe₃Pd-Z1, FePd-L1₀ et FePd₃-L1₂ le long des axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin. On peut observer à partir de ces graphes que :

- i. La dispersion des bandes d'énergie coïncide avec la densité totale de l'état électronique.
- ii. Les trois structures de bande sont topologiquement similaires.
- iii. La superposition des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi indique un comportement métallique.
- iv. La structure de bande et le profil de la TDOS pour les deux états de spin (up et down) sont asymétriques, ce qui suggère que les composés binaires Fe-Pd possèdent un magnétisme élevé.

Par conséquent, ces composés sont ferromagnétiques et montrent un comportement métallique.

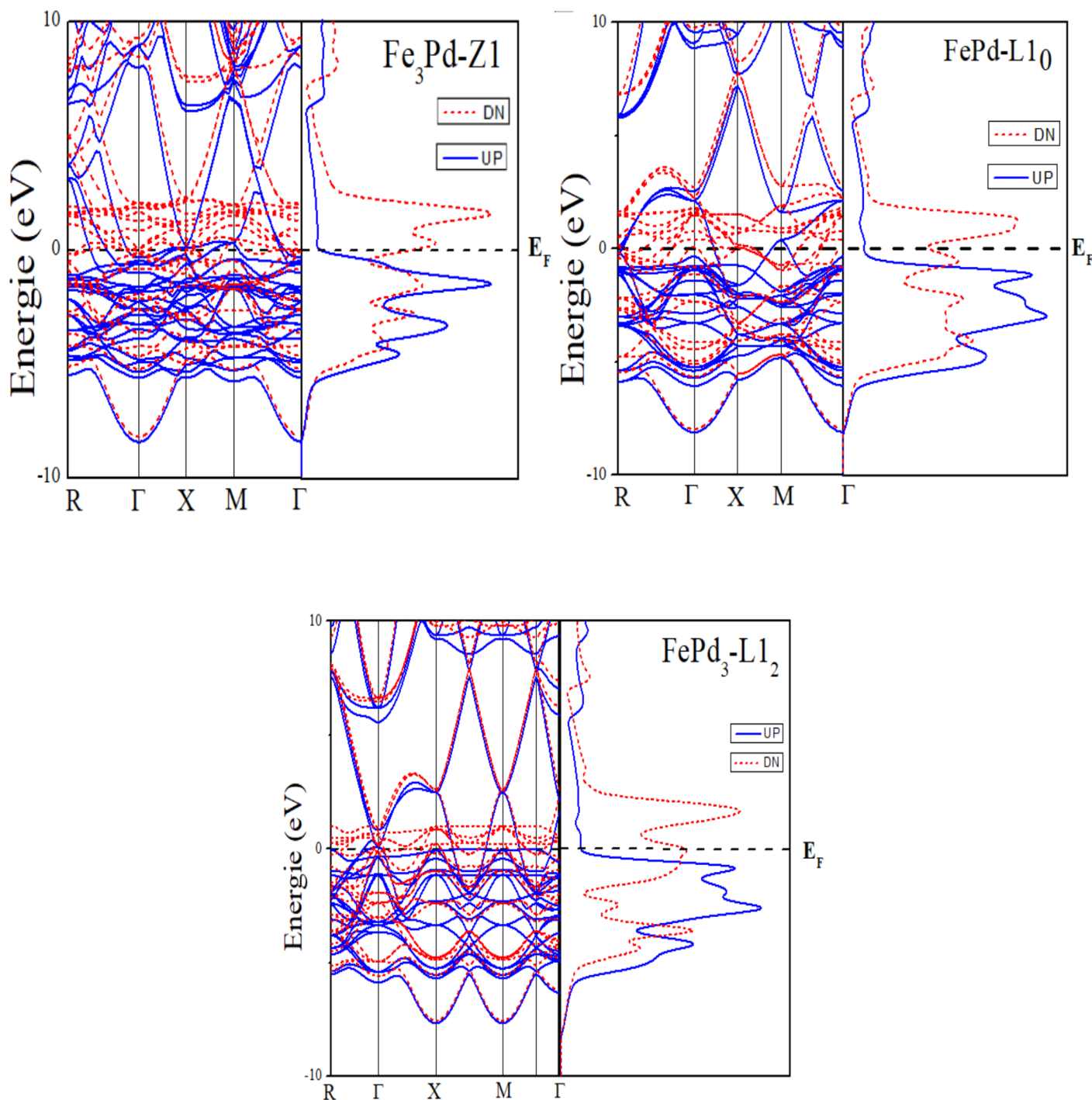


Figure IV-4: Les structures de bande, accompagnées de la densité totale d'états associée (TDOS) de spin-up et spin-down pour les composés $\text{Fe}_3\text{Pd-Z1}$, FePd-L1_0 et $\text{FePd}_3\text{-L1}_2$.

IV-5.2. Densité d'états

La densité d'états électroniques (DOS) fournit des informations sur la nature électronique du système, ainsi que sur les états responsables des liaisons et du type d'hybridation. En analysant la structure de bande et sa fonction $N(E)$, telle que $N(E) dE$, qui

correspond au nombre d'états d'énergie entre les énergies E et $E + dE$, on peut obtenir le nombre d'états dans un intervalle d'énergie spécifique et ainsi comprendre la structure des bandes électroniques.

La figure IV-5 représente la densité d'état total TDOS et la densité partielle d'états (PDOS) des composés étudiés dans les structures cristallines considérées. Les paramètres électroniques et magnétiques déduits sont énumérés dans le tableau IV-4. Le profil de la densité d'état DOS, pour tous les composés, coïncide avec les densités DOS observées [24] pour Z1-Fe₃Pd [-8 à 11 eV], L1₂-Fe₃Pd [8 à 11 eV], L1₀-FePd [-8 à 12 eV], et L1₂-FePd₃ [-7 à 11 eV].

On remarque que, pour le spin-up, les états de liaison sont presque complètement remplis, tandis que pour le spin-down, le niveau d'énergie de Fermi E_F se situe dans la pente du pic intense du DOS, après un minimum du DOS (pseudo-gap). Les états anti-liants sont presque formés par ceux du spin-down. Cela permet de conclure que les composés binaires Fe-Pd peuvent être considérés comme instables pour les électrons du spin-down.

Dans les composés intermétalliques, les valeurs de $N(E_F)$, le nombre d'électrons de liaison (n_b), et la position de E_F par rapport au pseudo-gap sont corrélées avec la stabilité structurale [25–29]. Par conséquent, d'après le tableau IV-4, les valeurs inférieures de $N(E_F)$ correspondent à la phase la plus stable, c'est-à-dire Z1, L1₀, et L1₂ pour Fe₃Pd, FePd, et FePd₃, respectivement. De plus, le nombre d'électrons de liaison (n_b) confirme cette stabilité, la phase stable ayant une valeur de n_b plus élevée [30].

Ainsi, le composite FePd₃ présente la stabilité structurale la plus élevée. En fait, ces résultats correspondent bien aux calculs d'enthalpie de formation.

Le PDOS pour le composé FePd₃ dans la structure L1₂, représenté dans la figure IV-6, indique que les orbitales d sont dominants pour tous les atomes, tandis que les orbitales s et p ont peu d'influence. Plus précisément, la figure IV-5 montre la contribution des orbitales d des atomes constitutifs.

De plus, étant donné la similarité des graphiques décrivant les PDOS des trois composés [Fe₃Pd (Z1), FePd(L1₀), et FePd₃ (L1₂)], nous avons choisi de présenter les graphiques uniquement pour le composé FePd₃ (L1₂) dans les trois structures.

Dans le cas de Fe₃Pd, le remplissage des orbitales d est presque complet pour la configuration spin-up. Cependant, pour la configuration spin-down, les orbitales Pd- $4d$ dominent dans l'intervalle de faible énergie (inférieure à -2 eV), tandis que les orbitales Fe- $3d$ deviennent

dominantes près du niveau de Fermi, ce qui provoque une diminution de la prédominance des orbitales Pd-4d.

Pour les composés FePd et FePd₃, les états Pd-4d spin-up et spin-down jouent les rôles principaux et apportent une contribution symétrique au TDOS. Cependant, la contribution des états Fe-3d présente une forte asymétrie, causant ainsi l'asymétrie du DOS total des composés Fe-Pd et entraînant une forte polarisation de spin dans le système.

Dans les composés métalliques de transition, la présence du pseudo-gap indique des liaisons covalentes directrices et une augmentation de l'énergie de cohésion des composés considérés[31–33]. Selon les références [34–37] l'hybridation et la résonance *d* contribuent principalement au développement du pseudo-gap dans la densité des états (DOS). Ces mécanismes diminuent l'énergie des états de liaison, les déplaçant vers des niveaux énergétiques plus faibles, entraînant ainsi l'apparition d'un pseudo-gap près du niveau de Fermi.

Les moments magnétiques pour les composés étudiés sont 8,56, 3,28 et 4,31 (en μ_B) pour Z1-Fe₃Pd, L1₀-FePd et L1₂-FePd₃ respectivement. Ces valeurs concordent avec les résultats rapportés dans les Ref. [13,17,18,22,85–88] (voir tableau IV-4). Ces moments magnétiques proviennent principalement des orbitales Fe-3d, tandis que les contributions des atomes de Pd et de la région interstitielle sont négligeables. On peut conclure que le ferromagnétisme des composés binaires Fe-Pd est attribué à la contribution des atomes de fer.

En outre, la valeur théorique de la polarisation de spin *P* des composés considérés est évaluée comme suit :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{IV-8})$$

Où $n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ sont les DOS spin-up et spin-down, respectivement, au niveau Fermi. Selon les valeurs de *P* énumérées dans le tableau IV-4, on peut conclure que les électrons à E_F ne sont pas complètement polarisés ($P \neq 100\%$) parce que $n_{\uparrow}(E_f)$ et $n_{\downarrow}(E_f)$ n'ont pas de zéro.

Tableau IV-4: Nombre d'électrons de liaison par atome n_b avec contribution de l'orbitale atomique à la liaison, $n_{\uparrow}(E_f)$, $n_{\downarrow}(E_f)$ DOS au niveau de Fermi pour spin up et spin down respectivement, densité d'états total au niveau de Fermi $N(E_F)$ (états/eV f.u), Polarisation P %, moment magnétique atomique totale et interstitiel μ (en μ_B), pour le composé Fe_3Pd dans les structures Z1, L1₂, D0₂₂ et $FePd$ en structures L1₀ et L1₁; et le composé $FePd_3$ dans les structures L1₂ et D0₂₂

Composés	Structure	n_b	$n_{\uparrow}(E_f)$	$n_{\downarrow}(E_f)$	$N(E_F)$	P %	μ
Fe_3Pd	Z1	$n_b=8.43^*$ $n_b(Fe1: 6.36;s:0.27; p:$ $0.24;d:5.82)^*$ $n_b(Fe2:12.72;s:0.27; p:$ $0.23;d:5.83)^*$ $n_b (Pd:7.97; s:0.22; p: 0.19;$ $d:7.51)^*$	0.78*	2.49*	3.27*	-52*	Tot: 8.56* ;8.53 ^a Fe1: 2.45* ;2.43 ^a Fe2:2.89* ;2.86 ^a Pd :0.40 * ;0.38 ^a Int:-0.078*
	L1 ₂	$n_b =8.40^*$ $n_b (Fe: 19.06; s: 0.28; p: 0.25;$ $d:5.80)^*$ $n_b (Pd:9.32; s: 0.32; p: 0.29;$ $d:5.13)^*$	0.65*	3.75*	4.4*	-70*	Tot:8.48* ;8.64 ^b ; 8.43 ^c ;8.56 ^d Fe:2.76* ;2.76 ^b ;2.73 ^c ;2.74 ^d Pd:0.35* ;0.36 ^b ;0.36 ^c ;0.33 ^d Int: -0.158*
	D0 ₂₂	$n_b=8.42^*$ $n_b(Fe1: 6.01; s: 0.22; p: 0.19;$ $d:5.61)^*$ $n_b(Fe2: 12.07; s:0.22; p: 0.18;$ $d:5.64)^*$ $n_b (Pd:7.39; s: 0.19; p: 0.15;$ $d:7.02)^*$	0.62*	2.92*	3.53*	-64*	Tot: 8.32* ; 8.53 ^d Fe1: 2.70* ;2.76 ^d Fe2: 2.67* ;2.73 ^d Pd:0.36* ;0.31 ^d Int: -0.057*
$FePd$	L1 ₀	$n_b= 9.01^*$ $n_b(Fe: 6.24; s: 0.26; p: 0.20;$ $d:5.81)^*$ $n_b (Pd:16.11; s: 0.26; p: 0;20;$ $d:7.56)^*$	0.59*	2.23*	2.82*	-58*	Tot: 3.28* ;3.3 ^b ; 3.30c ;3.27 ^c Fe: 2.96* ;2.94 ^b ;2.96 ^c ;2.94 ^e Pd:0.38* ;0.35 ^b ;0.38 ^c ; 0.36 ^e Int: -0.114* ; -0.04 ^c
	L1 ₁	$n_b= 9.00^*$ $n_b(Fe:5.93; s: 0.16; p: 0.09;$ $d:5.60)^*$ $n_b (Pd:7.29; s: 0.12; p: 0;09;$ $d:7.03)^*$	0.32*	2.51*	2.83*	-77*	Tot: 2.22* ;3.16 ^f ;3.18 ^g Fe: 3.05* ;2.91 ^f ; 2.91 ^g Pd:0.29* ; 0.25 ^f ; 0.27 ^g Int: 0.009*
$FePd_3$	L1 ₂	$n_b= 9.55^*$ $n_b(Fe: 6.29; s: 0.26; p: 0.21;$ $d:5.80)^*$ $n_b (Pd:25.00; s: 0.28; p: 0.21;$ $d:7.80)^*$	0.69*	2.29*	2.98*	-53*	Tot: 4.31* ;4.32 ^b ; 4.32 ^c ;4.0 ^g ;3.9 ^h Fe:3.38* ;3.32 ^b ;3.27 ^c ; 3.23 ^g ;3.10 ^h Pd: 0.33* ;0.34 ^b ;0.36 ^c 0.32 ^g ;0.30 ^h Int: -0.058*
	D0 ₂₂	$n_b=9.46^*$ $n_b(Fe: 5.91; s: 0.19; p: 0.14;$	0.70*	2.32*	3.02*	-54*	Tot: 4.04* Fe: 3.21*

d:5.55)*	Pd1: 0.22*
n _b (Pd1: 7.36; s: 0.15; p: 0.10;	Pd2:0.30*
d:7.10)*	Int: -0.01*
n _b (Pd2:14.64; s: 0.15;	
p:0.58; d:10.72)*	

* Ce travail : PBE-GGA.; ^aRef. [5] PAW-GGA ; ^bRef. [6] PAW-GGA (μ_{tot} /atom (Fe₃Pd_{L12} =2.16) (μ_{tot} /atom FePd_{L10}=1.65) (μ_{tot} /atom FePd_{3L12} =1.08) ; ^cRef. [7] PAW-GGA; ^dRef. [8] PBE-GGA ; ^eRef.[38] FP-LMTO; ^fRef. [39] PAW-GGA .(μ_{tot} /atom FePd_{L10}/ atom =1.58); ^gRef. [40] initio simulation package (VASP) -PAW-GGA; ^hRef [41] spin-polarised APW.

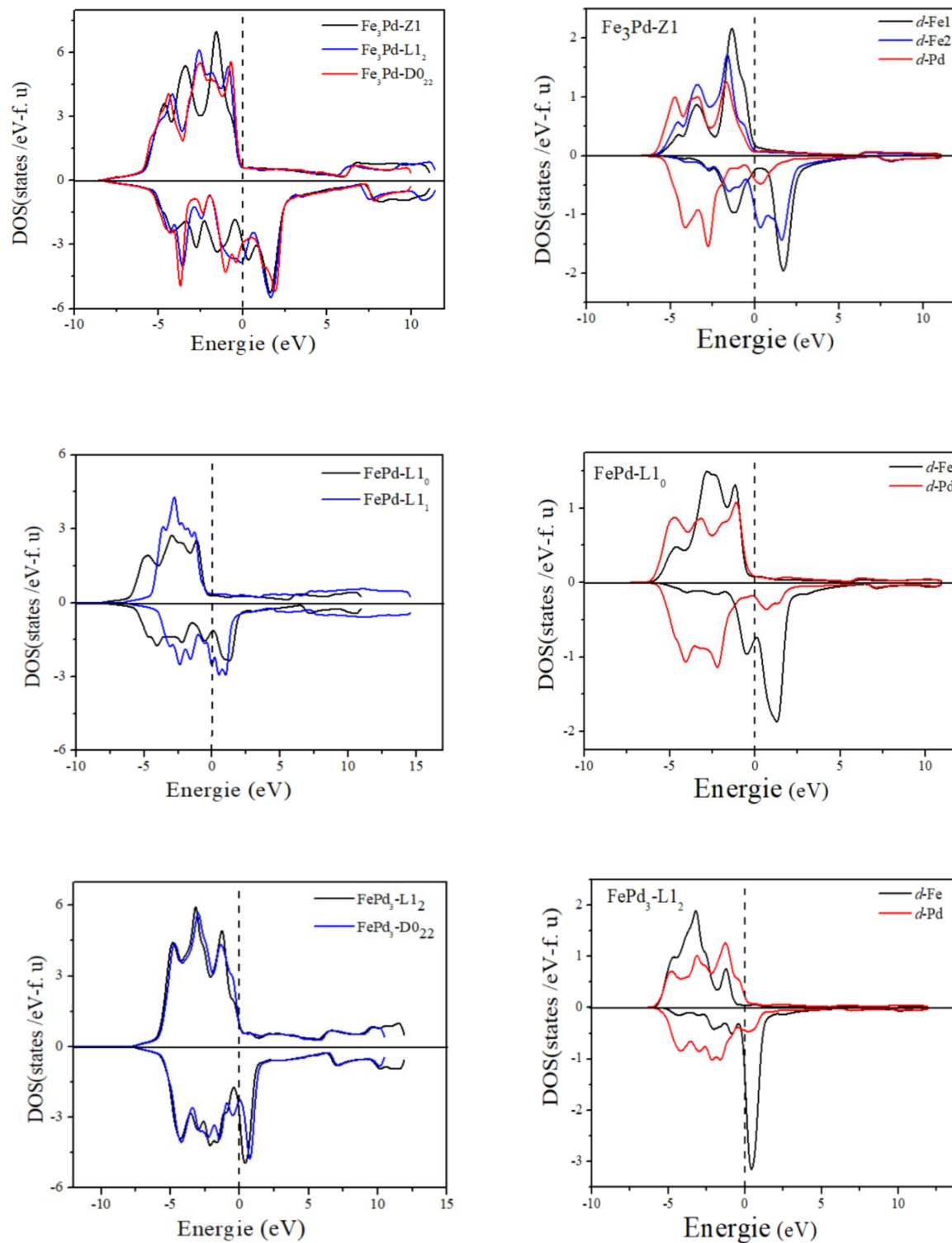


Figure IV-5: La densité d'états spin polarisé totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les composés Fe_3Pd (Z1-L1₂-D0₂₂), FePd (L1₀-L1₁) et FePd_3 (L1₂-D0₂₂) en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.

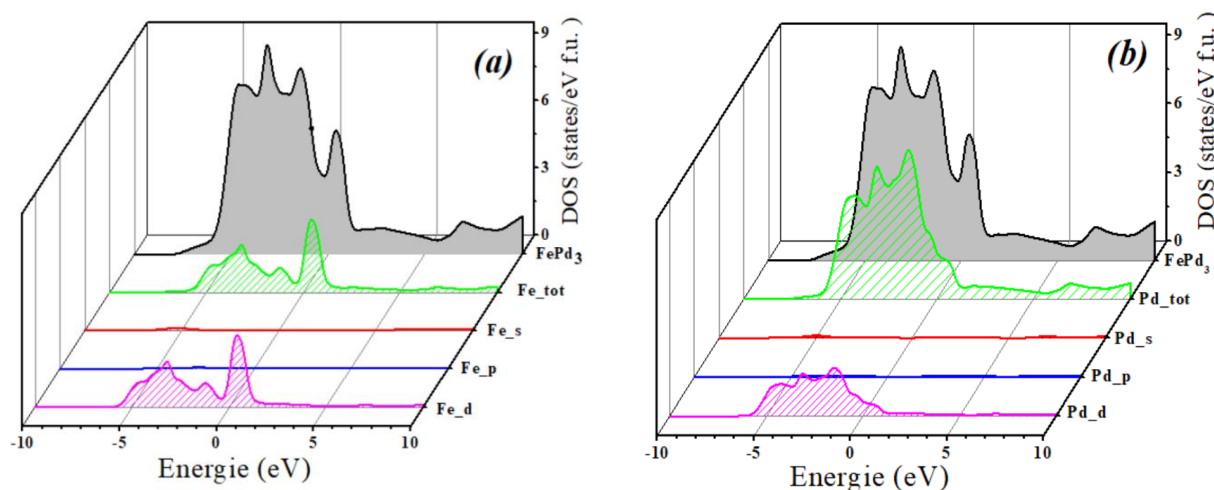


Figure IV-6: La densité d'états partielle PDOS pour le composé FePd₃ dans la structure L1₂ en utilisant la GGA. Le niveau de Fermi est posé égal à zéro.

IV-5.3. La densité de charge

Pour comprendre la nature des liaisons chimiques dans les composés Fe₃Pd, FePd et FePd₃, la distribution de la charge de valence dans les différents plans est calculée et est montrée dans la plage de 0 à $1e/\text{Å}^3$. Les cartes sont présentées à la figure IV-7, en raison de la similitude et pour la simplicité, les cartes spin-down ne sont pas données.

On peut observer que :

- (i) Les distributions de charge pour tous les composés sont assez similaires.
- (ii) La charge de liaison existe dans la région interstitielle, ce qui suggère que les composés Fe-Pd présentent une liaison métallique,
- (iii) Les charges sont centrées principalement sur les atomes et l'accumulation de la charge d'attachement le long de la direction des liaisons Fe- Pd, Fe-Fe et Pd-Pd ; indiquant les interactions fortes entre les atomes.
- (iv) Pour la phase Fe₃Pd-Z1 dans le plan (012), la charge est légèrement transférée de Fe à Pd. Selon les observations ci-dessus, les trois composés présentent un mélange de caractère de liaison métallique et covalente.

En outre, des liaisons ioniques apparaissent dans le composé Fe₃Pd-Z1. Les propriétés de l'état d'équilibre et les paramètres d'élasticité sont principalement liés au type de liaison chimique, et les matériaux durs possèdent des liaisons covalentes directrices (la fragilité d'un matériau est fortement associée à la présence de liaisons covalentes) [42–44]. En comparant les cartes de distribution de la densité de charge des composés étudiés, nous constatons que la

force de liaison covalente dans FePd-L1₀ est plus élevée que dans les autres composés, ce qui indique que ce composé est le plus dur avec les modules élastiques les plus élevés. Ces résultats concordent avec les prédictions des calculs des constantes élastiques (tableau IV-5). Ainsi, les composés binaires Fe-Pd sont mécaniquement stables.

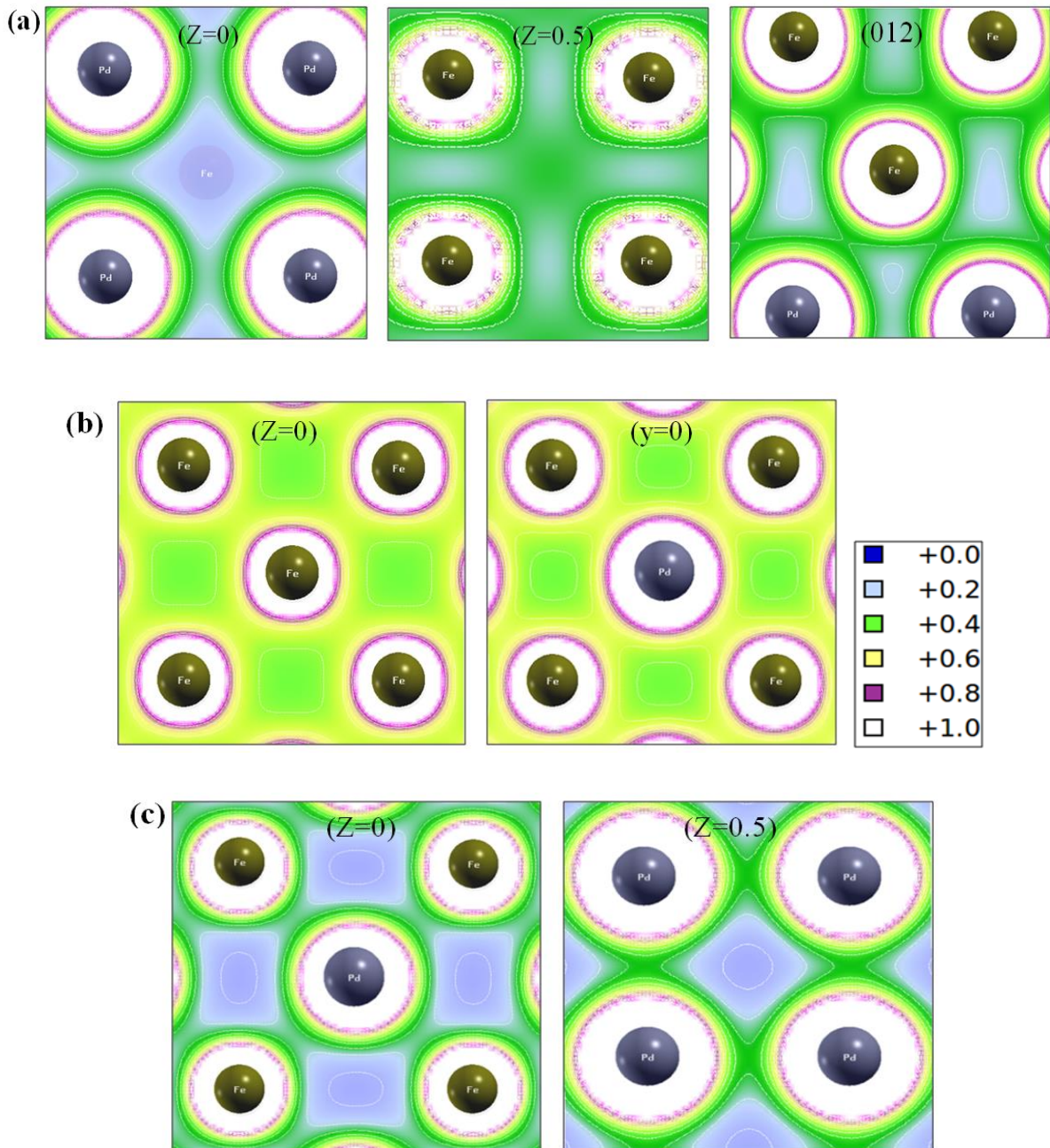


Figure IV-7:Densité de charge électronique pour les composés (a) Fe₃Pd-Z1, (b) FePd-L1₀ et (c) FePd₃-L1₂, dans différents plans avec spin up

IV-6. Propriétés mécaniques

Plusieurs propriétés fondamentales de l'état solide sont étroitement liées aux propriétés élastiques des solides, comme l'équation d'état (*eos*), la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye et le point de fusion. Les constantes élastiques permettent d'obtenir des données sur les propriétés des liaisons entre les plans atomiques les uns aux autres, ainsi que sur la nature anisotrope de la liaison et de la stabilité structurale.

On peut déterminer les constantes élastiques, qui différencient les régimes élastiques des régimes plastiques, en utilisant l'approche énergétique discutée par Stadler [45], qui consiste à calculer l'énergie de l'état fondamental $E(V, \varepsilon_{ij})$ pour déterminer les constantes élastiques. Le volume du matériau sous pression (déformation) est représenté par V , tandis que ε_{ij} sont les éléments de contrainte.

L'énergie du système associée à une déformation dans le régime de la loi de Hooke peut s'écrire comme un développement en série de Taylor [46–49]:

$$E(V, \varepsilon_k) = E_0 + V_0 \left(\sum_{i=0}^6 \sigma_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=0}^6 \sigma_i C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \right) \quad (\text{IV-9})$$

Où ε_k représente $\varepsilon_1; \varepsilon_2; \dots; \varepsilon_6$, $E_0(E)$ et $V_0(V)$ sont l'énergie et le volume du système avant (après) l'effet la déformation et σ_{ij} représentent les éléments de contrainte.

Les constantes élastiques (C_{ij}) peuvent être issues de la dérivée de second ordre de l'équation (IV-9) à déformation nulle comme suit :

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right]_{\varepsilon_k=0} \quad (\text{IV-10})$$

IV-6.1. Les constantes et modules élastiques

Nous exposons dans cette partie les caractéristiques élastiques des composés binaires Fe-Pd en utilisant les calculs des constantes élastiques (C_{ij}). Le comportement d'un cristal sous pression externe est dicté par les constantes élastiques, qui sont étroitement liées à la symétrie de ses structures de cristal.

Dans le cas des structures cubiques, il existe trois constantes élastiques indépendantes « C_{11} , C_{12} , et C_{44} », tandis que pour les structures tétraogonales, il y a six constantes indépendantes « C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , et C_{66} ». Ces constantes élastiques sont déterminées en évaluant la variation énergétique totale avec la tension au cours des calculs.

Les constants élastiques obtenus sont résumées dans le tableau IV-5. Les critères de stabilité mécanique de Born pour les composés $\text{Fe}_3\text{Pd-L1}_2$ et $\text{FePd}_3\text{-L1}_2$ sont satisfaites, comme l'indiquent les conditions :

$$\left. \begin{array}{l} C_{11} > 0, C_{44} > 0 \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \end{array} \right\} \quad (\text{IV-11})$$

Le C_{ij} des composés $\text{Fe}_3\text{Pd-Z1}$ et FePd-L1_0 obéissent également aux critères de stabilité élastique de Born pour la structure tétragonale [50]:

$$\left. \begin{array}{l} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ 2((C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}) > 0 \end{array} \right\} \quad (\text{IV-12})$$

Ainsi, les composés binaires Fe-Pd sont mécaniquement stables.

De plus, les constantes dérivées s'alignent avec les données théoriques existantes [5,8,15,18,51]. Bien qu'aucune donnée expérimentale sur les constantes élastiques pour $\text{Fe}_3\text{Pd-Z1}$ et $\text{FePd}_3\text{-L1}_2$ n'ait été rapportée dans la littérature à des fins de comparaison, les résultats pour FePd sont en accord avec les données expérimentales [52–54].

Pour les phases cubiques, les valeurs calculées des constantes élastiques suivent l'ordre ($C_{11} > C_{12} > C_{44}$), ce qui indique que la compressibilité des composés $\text{Fe}_3\text{Pd-L1}_2$ et $\text{FePd}_3\text{-L1}_2$ diminue dans l'ordre $[100] > [110] > [111]$. Pour la phase tétragonale, les résistances à la compression le long des axes a et c sont respectivement désignées comme C_{11} et C_{33} , en termes de compression linéaire. La valeur C_{11} de $\text{Fe}_3\text{Pd-Z1}$ est plus élevée que la valeur C_{33} , ce qui suggère que la résistance à la compression le long de l'axe a est supérieure à celle le long de l'axe c, et inversement pour le composé FePd-L1_0 ($C_{33} > C_{11}$, c'est-à-dire que l'incompressibilité le long de l'axe c est supérieure à celle le long de l'axe a).

La résistance à la déformation de cisaillement dans les plans (100) et (001) peut être déterminée en examinant les valeurs de C_{44} et C_{66} , respectivement. Par conséquent, $\text{Fe}_3\text{Pd-Z1}$ présente une résistance plus élevée à la déformation de cisaillement dans le plan (100) que dans le plan (001) ($C_{44} > C_{66}$). En revanche, la résistance à la déformation de cisaillement dans le plan (001) est supérieure à celle dans le plan (100) pour FePd-L1_0 . Les paramètres mécaniques polycristallins sont calculés à partir des valeurs obtenues C_{ij} .

L'approximation de Voigt Reuss Hill (VRH) est utilisée pour déterminer les valeurs du module de compressibilité B, le module d'Young E, module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν [55–57], où l'approche de Hill utilise la moyenne des valeurs Voigt (le plus haut module élastique) et Reuss (le module le plus bas) pour représenter les

paramètres élastiques des matériaux. Les formules utilisées dans les calculs sont les suivantes :

$$\left. \begin{aligned} B &= (B_V + B_R)/2 \\ G &= G_V + G_R/2 \\ E &= 9BG/G + 3B \\ \nu &= 3B - 2G/2(3B + G) \end{aligned} \right\} \quad \text{(IV-13)}$$

Les résultats sont indiqués dans le tableau IV-5, et certains paramètres sont présentés dans la figure IV-8. Le degré de résistance à la compression ou à la déformation est déterminé par le module de compressibilité B, une valeur plus élevée indiquant une plus grande résistance à la déformation. Selon les informations présentées dans le tableau IV-5, il est évident que les valeurs calculées correspondent étroitement à celles obtenues à partir de l'équation d'état de Murnaghan. Parmi tous les matériaux analysés, Fe₃Pd-Z1 se distingue par son module de compressibilité élevé, ce qui indique une résistance exceptionnelle à la déformation.

Un autre facteur crucial pour évaluer la résistance aux déformations est représenté par le module de cisaillement G. Selon notre analyse, l'ordre de résistance à la déformation plastique du module de cisaillement est FePd-L1₀ > FePd₃-L1₂ > Fe₃Pd-L1₂ > Fe₃Pd-Z1.

Un élément essentiel supplémentaire est le module d'Young E, qui est crucial pour la déformation élastique et est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation. En examinant la figure IV-8, on peut voir que le composé FePd a le module d'Young E le plus élevé, ce qui indique que FePd est un matériau plus dur que les autres et se rapproche des valeurs rapportées par Guo-liang Yu *et al* [15]. Les critères du rapport Pugh (B/G) [58], du coefficient de Poisson ν [59], et de la pression de Cauchy [60] sont utilisés pour classer la fragilité et la ductilité des matériaux. Nos résultats montrent que tous les composés sont ductiles ; le rapport de Pugh est supérieur à 1.75 (1.75 étant la valeur critique, entre caractère ductile et fragile), les valeurs du coefficient de Poisson sont supérieures à la valeur critique ($\nu > 0,26$ pour les matériaux ductiles), et la pression de Cauchy est positive (les valeurs négatives indiquent des matériaux fragiles).

Selon la figure IV-8, Fe₃Pd-Z1 est le plus ductile de tous les matériaux. D'autre part, le coefficient de Poisson ν est également utilisé pour prédire le type de liaison chimique. Si la valeur du coefficient de Poisson est proche de 0.33, les liaisons dans les matériaux sont covalentes (sinon métalliques).

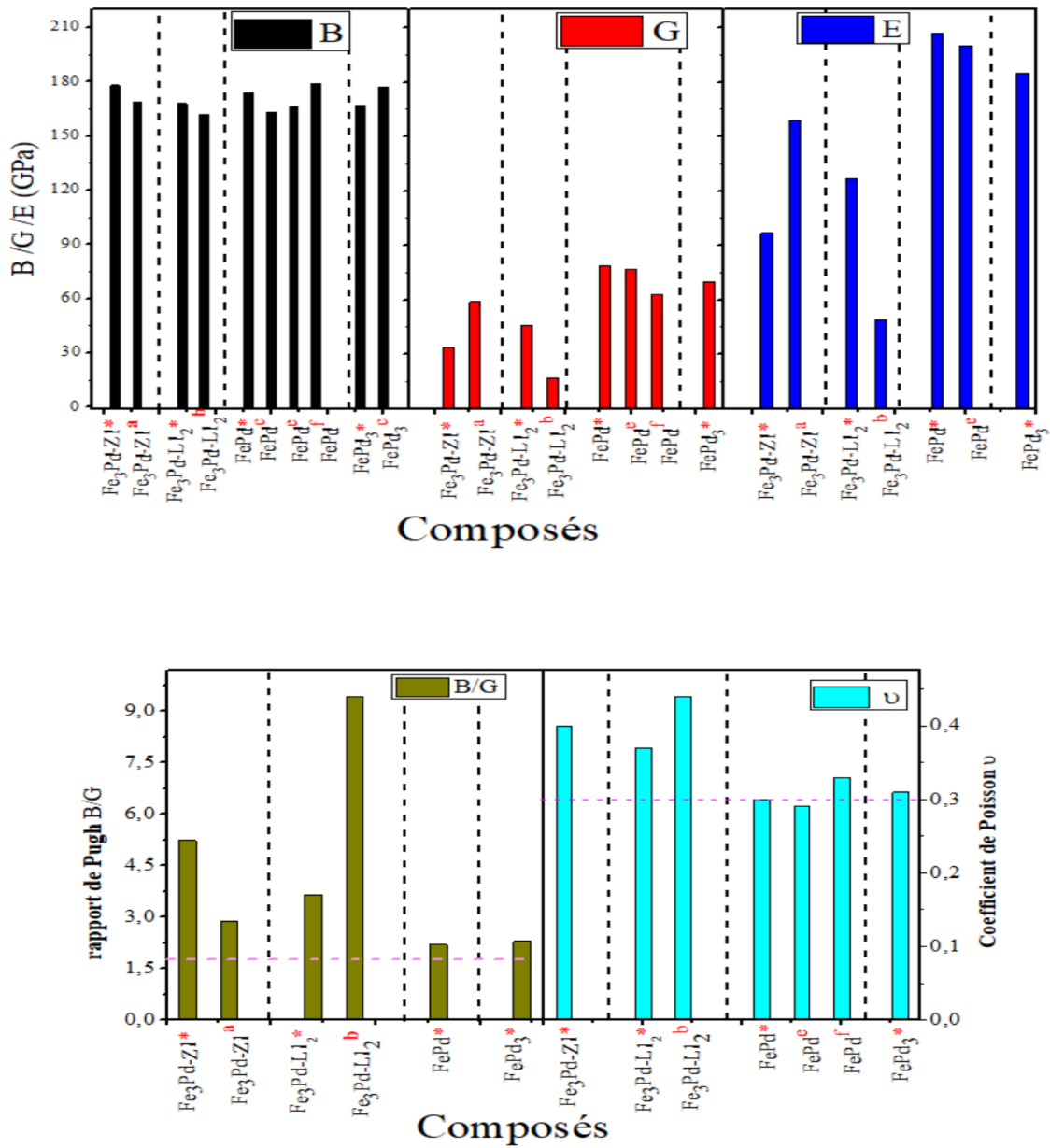


Figure IV-8: le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module d'Young E, rapport de pugh B/G et coefficient de poisson ν par rapport aux valeurs disponibles pour les composés Fe₃Pd-Zl, Fe₃Pd-L1₂, FePd-L1₀ et FePd₃-L1₂.

Tableau IV-5: Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G(GPa), module d'Young E(GPa), rapport B/G, Rapport de Poisson ν , pression de Cauchy (GPa), et paramètre de dureté (H_v), de Fe_3Pd (Z1-L1₂), $FePd$ (L10) et $FePd_3$ (L1₂), en utilisant PBE-GGA.

Composés	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	B/G	ν	H_v
Fe_3Pd -Z1	185.4*	179.3*	174.1*	183.2*	101.8*	86.4*	178*	34*	97*	5.23*	0.40*	2.23*
	217.6 ^a	139.1 ^a	152.9 ^a	202.5 ^a	99.5 ^a	76.0 ^a	169 ^a	59 ^a	159 ^a	2.86 ^a		-
Fe_3Pd - L1 ₂	192.2*	156.5*	-	-	89.3*	-	168*	46*	127*	3.65*	0.37*	4.0*
	162.6 ^b	162.01 ^b	-	-	56.06 ^b	-	162 ^b	17 ^b	49 ^b	9.43 ^b	0.44 ^b	
$FePd$ -L1 ₀	221.1*	150.0*	138.6*	280.5*	110.3*	121.6*	174*	79*	207*	2.20*	0.30*	10.6*
	199 ^c	147 ^c	-	-	83 ^c	-	163 ^c	-	-	-	0.29 ^e	-
	248 ^d	159 ^d	-	-	95 ^d	86 ^d	-	-	-	-	0.33 ^f	
	224.2 ^e	145.2 ^e	126.6 ^e	252.9 ^e	97.4 ^e	122.1 ^e	166.4 ^e	77.3 ^e	200.9 ^e	-		
	213.6 ^f	143.0 ^f	143.0 ^f	226.5 ^f	91.5 ^f	92.7 ^f	-	63 ^f	-	-		
	225.7 ^g	150.0 ^g	146.6 ^g	235.2 ^g	96.8 ^g	103.1 ^g	-	-	-	2.15 ^g		
	215 ^h	161 ^h	-	-	83.2 ^h	-	179 ^h	-	-	-		
$FePd_3$ -L1 ₂	228.3*	138.8*	-	-	98.4*	-	167*	70*	185*	2.30*	0.31*	8.9*
	218 ^c	157 ^c	-	-	65 ^c	-	177 ^c	-	-	-		
	206 ^d	122 ^d	-	-	90 ^d	-						

* Ce travail : PBE-GGA; ^aRef.[5] PAW-GGA ; ^b Ref. [8]PAW-GGA ; ^cRef. [18] 2NN MEAM potentials; ^dRef.[51] BVK / $FePd_3T=80k$ (BVK) ; ^eRef.[15] PAW-GGA ; ^fRef. [54] exp; ^gRef. [53] exp; ^hRef. [52]exp.

Comme le montre le tableau IV-5 et la figure IV-8, les valeurs calculées du coefficient de Poisson sont proches de 0.3 pour tous les composés considérés, ce qui indique un caractère métallique dans l'attachement interatomique pour tous les composés. La rigidité des matériaux est une mesure de leur capacité à résister à la déformation causée par des forces extérieures, indiquant leur susceptibilité à la déformation plastique. Une dureté élevée indique une grande capacité à résister à la déformation plastique et vice versa. En théorie, la dureté des matériaux est directement liée à leurs modules élastiques.

Dans cette étude, la formule empirique est utilisée pour calculer la dureté de Vickers [61]:

$$H_v = 2(G^3/B^2)^{0.585} - 3 \quad (IV-14)$$

Le tableau IV-5 montre les valeurs de H_v pour les composés étudiés dans l'ordre suivant : $FePd$ -L10 > $FePd_3$ -L1₂ > Fe_3Pd -L1₂ > Fe_3Pd -Z1, correspondant à l'ordre du module de cisaillement. Le composé $FePd$ -L1₀ a la valeur la plus élevée de H_v , ce qui indique qu'il est le plus dur des composés étudiés. On peut en déduire qu'une augmentation du module de

cisaillement entraîne une augmentation de la dureté, tandis que le module de compressibilité reste inchangé.

Comparés aux autres composés binaires intermétalliques, les modules élastiques polycristallins pour les composés étudiés, en particulier pour FePd et FePd₃, sont très proches de ceux du Pd₃V [62,63], et bien plus élevés que ceux des composés Pd₃Sc et Pd₃Y [64,65].

Sur la base des vitesses d'onde transversales $v_t = G/\rho^{1/2}$ et du son longitudinal

$v_l = (B + 4G/3/\rho)^{1/2}$, les vitesses moyennes du son v_m sont déterminées en utilisant :

$$v_m = [1/3 (2/v_t^3 + 1/v_l^3)]^{-1/3} \quad (\text{IV-15})$$

Par conséquent, la température de Debye (θ_D) [66,67] et la constante de Grüneisen γ_a [68] sont donnés comme suit :

$$\theta_D = h/k_B [3n/4\pi (N_A \rho/M)]^{1/3} v_m \quad (\text{IV-16})$$

$$\gamma_a = 3/2 (3v_l^2 - 4v_t^2/v_l^2 + 2v_t^2) \quad (\text{IV-17})$$

Où les variables de l'équation sont définies comme suit : La constante de Planck est désignée comme h , le nombre d'Avogadro comme N_A , la masse volumique comme ρ , la constante de Boltzmann comme k_B , le numéro d'atomes comme n , et la masse molaire comme M . En outre, notre curiosité s'est étendue à l'étude de la température de fusion T_m , car elle détient une connexion significative avec les constantes élastiques, telle qu'établie par la relation empirique développée par Fine *et al.* [69] comme suit :

$$T_m = [553 + 5.91C_{11}] \pm 300 \quad (\text{IV-18})$$

$$T_m = [354 + 1.5[2C_{11} + C_{33}]] \pm 300 \quad (\text{IV-19})$$

Le tableau IV-6 présente les valeurs des vitesses d'onde, la température de Debye, la constante acoustique de Grüneisen γ_a , et la température de fusion T_m . Une température de Debye plus élevée indique une conductivité thermique accrue, ce qui suggère que le composé L1₂-Fe₃Pd devrait présenter une conductance thermique relativement plus élevée par rapport aux autres composés [70]. Par conséquent, la valeur γ_a pour la structure Fe₃Pd (L1₂) devrait être inférieure à celle des autres structures, comme indiqué dans le tableau IV-6. Les valeurs γ_a calculées pour ces composés soutiennent cette tendance. De plus, les températures de fusion élevées obtenues à partir des calculs démontrent que ces composés possèdent une forte liaison et une excellente conductivité thermique. À titre de comparaison, la température de fusion calculée correspond bien à celle obtenue du diagramme de phase [71]. Le T_m pour FePd-L1₀ correspond bien à la valeur expérimentale, tandis que le T_m pour FePd₃ est plus élevé que la température expérimentale. En ce qui concerne Fe₃Pd, aucune donnée n'est

disponible dans la littérature pour comparer les résultats obtenus (notons que Fe₃Pd n'apparaît pas dans le diagramme de phase [65]); nos valeurs constituent une référence pour les études futures.

L'analyse de l'anisotropie élastique du matériau revêt une importance significative dans les applications pratiques en raison de son rôle décisif dans la formation de microcracks et les distorsions de grille. Par conséquent, il est crucial d'étudier l'anisotropie élastique des matériaux. Pour étudier l'anisotropie des cristaux, Ranganathan *et al.* [72] ont proposé un facteur d'anisotropie élastique universel A^U applicable à toutes les phases du cristal, il est calculé à l'aide de la formule suivante :

$$A^U = 5 \frac{C_V}{C_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV-20})$$

A^U est égal à zéro pour les matériaux isotropes, toute déviation par rapport à zéro indique le caractère anisotrope. On peut employer la méthode Voigt-Reuss-Hill (VRH) pour déterminer le module de compressibilité et de cisaillement. Le tableau 4 montre les valeurs A^U des composés Fe-Pd dans l'ordre suivant : Fe₃Pd-Z1 > Fe₃Pd-L1₂ > FePd - L1₀ > FePd₃-L1₂. Cette séquence indique que Fe₃Pd-Z1 présente la plus haute anisotropie, tandis que FePd₃ a la plus faible anisotropie.

Tableau IV-6: La pression de Cauchy (GPa), la vitesse sonore longitudinale, transversale et moyenne (m/s), la température de Debye (K), la constante acoustique de Grüneisen γ_a , la température de fusion (K) et l'indice d'anisotropie universel A^U pour Fe₃Pd, FePd et FePd₃.

Composés	$C_{12}-C_{44}$	$C_{12}-C_{66}/$ $C_{13}-C_{44}$	v_t	v_l	v_m	θ_D	γ_a	$T_m \mp 300$	A^U
Fe ₃ Pd -Z1	-	93*/73*	1985.02*	5058.97*	2249.8*	285.24*	2.73*	1185.24*	26.81*
						369.97 ^a	2.08 ^a		
Fe ₃ Pd-L1 ₂	67*	-	3535.95*	6269.65*	3933.4*	498.37*	1.58*	2357.97*	3.83*
FePd- L1 ₀	-	29*/28*	2859.02*	5370.36*	3194.3*	396.06*	1.78*	1438.18*	1.2*
								1310 ^b	
FePd ₃ -L1 ₂	40*	-	2610.01*	5498.92*	2936.3*	356.55*	2.16*	1886.36*	0.86*

* Ce travail : PBE-GGA; ^aRef. [5]PAW-GGA ; ^bRef. [5]Exp

En outre, la surface (3D) d'une structure tridimensionnelle est employée pour représenter visuellement l'anisotropie élastique de la structure cristalline. Dans la figure IV-9, le module de Young est représenté pour les composés binaires Fe-Pd dans différentes directions. Le calcul de l'anisotropie élastique directionnelle pour le module de Young

implique l'utilisation des constantes des compliances élastiques de conformité S_{ij} et les valeurs cosinus directionnels (n_1 , n_2 et n_3), où n_1 , n_2 , et n_3 correspondent aux axes x, y et z, respectivement [73,74].

L'équation représentant le module de Young réciproque pour les cristaux tétraonaux et cubique est donnée comme suit :

$$\frac{1}{E} = S_{11}(n_1^4 + n_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) + S_{33} n_3^4 + (2S_{12} + S_{66}) n_1^2 n_2^2 \quad (\text{IV-21})$$

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_1^2 n_3^2) \quad (\text{IV-22})$$

$$n_1 = \sin \theta \cos \varphi, n_2 = \sin \theta \sin \varphi \text{ et } n_3 = \cos \theta \quad (\text{IV-23})$$

Dans le cas des cristaux isotropes, le module élastique est visuellement représenté comme une sphère parfaite en trois dimensions. Par conséquent, le niveau d'anisotropie est mesuré par l'écart à la forme sphérique, Dans la figure IV-9, il est évident que les composés étudiés présentent une anisotropie notable, comme l'indique la forme non sphérique de la surface 3D. Notamment, le composé $\text{Fe}_3\text{Pd-Z1}$ démontre une anisotropie élastique prononcée.

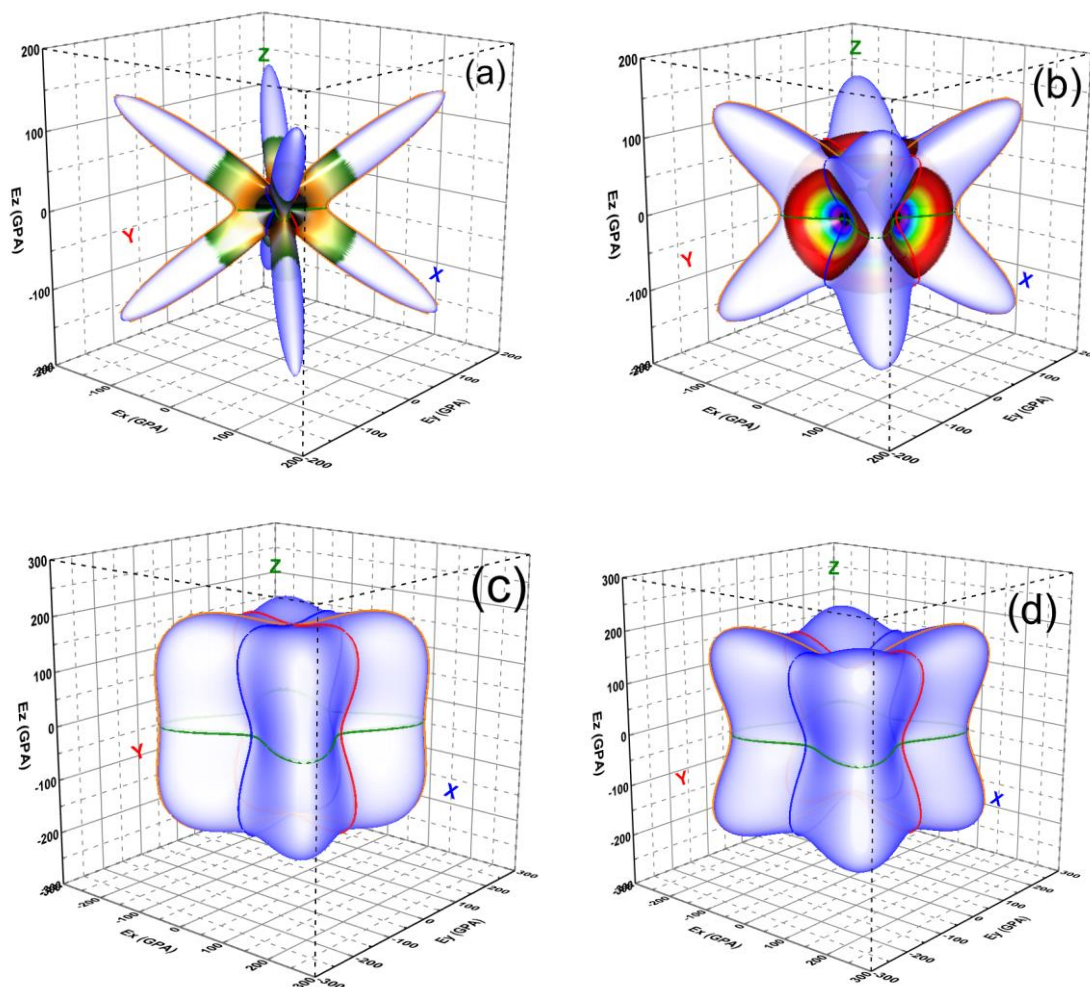


Figure IV-9: Dépendance directionnelle (3D) du module d'Young pour (a) : $\text{Fe}_3\text{Pd-Z1}$, (b) : $\text{Fe}_3\text{Pd-L1}_2$, (c) : FePd-L1_0 et (d) : composés $\text{FePd}_3\text{-L1}_2$.

IV-7. Propriétés thermodynamiques

Les caractéristiques thermodynamiques des matériaux, telles que la dilatation, la capacité calorifique et la conduction de la chaleur, sont des facteurs fondamentaux. Elles révèlent la réaction des matériaux à des contraintes de pression ou de température élevées. Afin de déterminer ces caractéristiques pour nos composés, nous avons utilisé le modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le code Gibbs [75].

IV-7. 1. Le modèle quasi harmonique

Le potentiel chimique et l'équation d'état (*Equation Of State*) sont des caractéristiques thermodynamiques essentielles d'un solide. Les variations de l'EOS d'une phase cristalline spécifique influencent son comportement face aux variations des paramètres macroscopiques, tels que la pression (P) et la température (T). On réalise régulièrement des mesures

expérimentales afin de déterminer la EOS des nouveaux matériaux ou de l'étendre aux rangs les plus étendus de P et/ou de T. On exprime généralement les résultats en utilisant un nombre limité de paramètres en ajustant les données expérimentales pression-volume à une équation empirique. La grandeur qui contrôle la stabilité et la transition de la phase est le potentiel chimique μ (égal à la fonction molaire de Gibbs G_m).

D'un point de vue théorique, la mesure de l'EOS et du potentiel chimique, à l'aide des méthodes du premier principe sont également parmi les objectifs principaux de la physique et de la chimie des cristaux. Afin de les obtenir, il est essentiel de prendre en compte le concept de l'état d'équilibre thermodynamique. D'après la théorie de la thermodynamique conventionnelle, si le système est maintenu à une température constante (T) et soumis à une pression hydrostatique (P) constante, l'état d'équilibre est celui qui réduit au maximum l'énergie de Gibbs (énergie de Gibbs non équilibrée) [76]. Nous avons donc utilisé le modèle quasi harmonique de Debye dans cette étude [75].

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V); T] \quad (\text{IV-24})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale pour la cellule unitaire, PV correspond à la condition hydrostatique constante de pression, $\theta(V)$ est la température de Debye, A_{vib} est l'énergie libre de vibration de Helmholtz indiquée par le modèle de Debye [77,78]. La température de Debye est donnée par :

$$A_{vib}(\theta_{D,T}) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{IV-25})$$

Où n est le nombre d'atomes par unité de formule, $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ est l'intégrale de Debye.

θ_D correspond à la limite supérieure de la fréquence des phonons dans un cristal et est calculé en utilisant la relation suivante :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6n\pi^2 \sqrt{V} \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{IV-26})$$

M : La masse moléculaire par cellule unitaire.

B_s : Est le module de compressibilité adiabatique. Dans le modèle de Debye, B_s est égal au module de compressibilité isotherme B_T .

$$B_s \cong B_T(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{IV-27})$$

$f(\sigma)$ est tirée à partir des références [79,80]; le facteur de Poisson σ est égale à 0.25 [81].

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right)^{-1} \right] \right\}^{1/3} \quad (\text{IV-28})$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être réduite au minimum par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV-29})$$

En résolvant l'Equation (IV-29) donne l'équation d'état thermique $V(P, T)$. La capacité calorifique à volume constant C_V et à pression constante C_P et l'entropie S , sont données respectivement par[82] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta}{T(e^{\theta/T} - 1)} \right] \quad (\text{IV-30})$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha\gamma T) \quad (\text{IV-31})$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{IV-32})$$

Ou α et γ sont respectivement le coefficient de dilatation thermique et le paramètre Grüneisen, défini par[75] :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{IV-33})$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV-34})$$

IV-7. 2. Résultats et discussions

Les gammes de pression et de température sélectionnées sont : 0-30 GPa et 0-1100 K, respectivement. Les paramètres thermodynamiques obtenus: le module de compressibilité, le coefficient d'expansion thermique, les capacités thermiques, la température de Debye, le paramètre de Grüneisen et l'entropie, ont été calculés pour différentes valeurs de température et de pression et sont illustrés dans le tableau IV-7 et certains d'entre eux sont représentés dans la figure IV (10-----20).

Du tableau IV-7, les effets de pression et de température sur le module de compressibilité sont opposés, B augmente avec la pression, et diminue avec la température. Les valeurs de B , dans l'état d'équilibre ($T = 0$ K, $P = 0$ GPa), sont en cohérence avec celles obtenues par le calcul de l'énergie totale et à partir des constantes élastiques, cependant, un certain désaccord est observé pour le composé FePd_3 .

Tableau IV-7: Différentes propriétés thermodynamiques obtenues à partir de la variation de la température (K) et de la pression (GPa) : le module de compressibilité B (Gpa), les capacités calorifiques C_V et C_P (J/mol. K), le coefficient d'expansion thermique α (10^{-5} /K), et la température Debye (θ_D), le paramètre de Grüneisen (γ) et l'entropie S (J / mol. K). pour le composé Fe_3Pd dans les structures $Z1$ et $FePd$ en structures $L1_0$, et le composé $FePd_3$ dans les structures $L1_2$.

Composés	T	P	B	C_V	C_P	α	θ_D	γ_G	S
Fe_3Pd	0	0	174.1*	0*	0*	0*	484.0*	2.1*	0*
		30	303.0*	0*	0*	0*	612.7*	1.5*	0*
	300	0	65.8*	88.1*	90.1*	3.6*	478.5*	2.1*	92.5*
		30	286.7*	81.8*	82.4*	1.6*	610.5*	1.5*	71.7*
	900	0	136.9*	98.5*	108.9*	5.1*	451.7*	2.2*	202.4*
		30	271.6*	97.5*	100.5*	2.0*	599.5*	1.6*	174.6*
$FePd$	0	0	165.7*	0*	0*	0*	439.1*	2.4*	0*
		30	301.5*	0*	0*	0*	580.3*	1.8*	0*
	300	0	155.1*	90.2*	93.1*	4.3*	430.6*	2.5*	101.9*
		30	295.9*	93.7 ^a	84.3*	1.7*	318.7 ^a	1.8*	76.3*
	900	0	119.6*	98.8*	114.8*	6.5*	395.2*	2.7*	215.6*
		30	276.4*	97.8*	101.6*	2.2*	563.8*	1.9*	180.6*
$FePd_3$	0	0	188.0*	0*	0*	0*	433.6*	2.4*	0*
		30	333.9*	0*	0*	0*	570.3*	2.1*	0*
	300	0	181.7*	90.3*	92.6*	3.5*	426.8*	2.4*	102.7*
		30	327.0*	94.0 ^a	85.0*	1.8*	297.0 ^a	2.1*	77.9*
	900	0	170.2*	98.7*	107.3*	3.9*	403.5*	2.4*	213.5*
		30	304.8*	97.9*	102.4*	2.2*	551.0*	2.2*	182.9*

* Ce travail : PBE-GGA; ^aRef. [51] (BVK)

IV-7.2.1. Effet de la température et de la pression

a- Le paramètre de réseau

Les effets de la température sur le volume de la cellule unitaire pour les composés sont illustrés dans la figure IV-10, à des pressions variables : 0, 10, 20 et 30 GPa. Pour une pression donnée, le volume de la cellule unitaire augmente avec l'élévation de la température, et cette variation est parfaitement linéaire. Par ailleurs, cette quantité est inversement liée à la pression. Il convient également de souligner que l'impact de la température sur le paramètre de maille est le même pour tous les composés, comme l'illustre la figure IV-11.

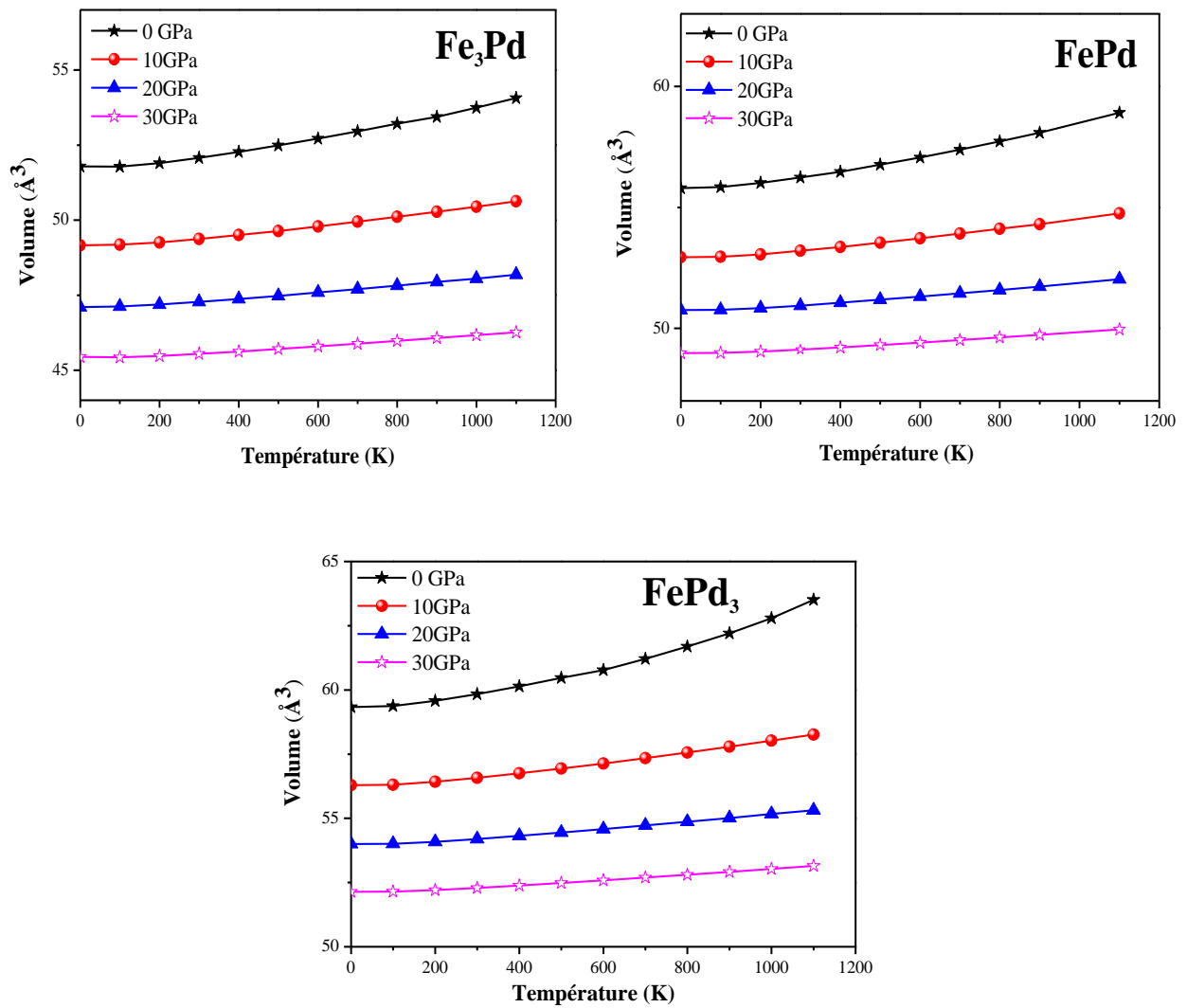


Figure IV-10: Effets de la température sur le volume de la cellule unitaire à différentes pressions : 0, 10, 20 et 30 GPa, pour trois composés Fe_3Pd , FePd et FePd_3 dans les structures $Z1$, $L1_0$ et $L1_2$

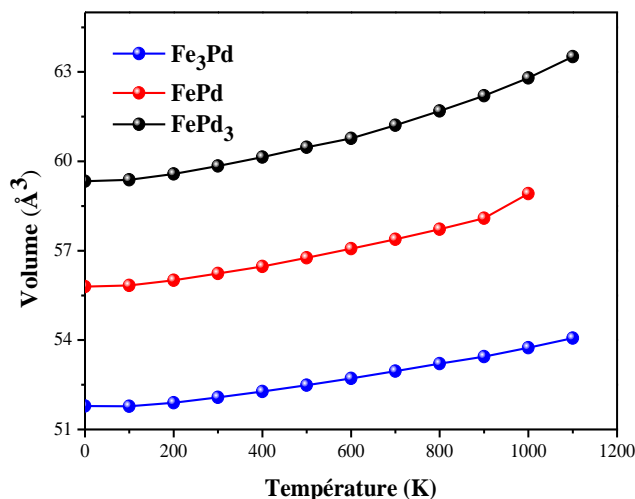
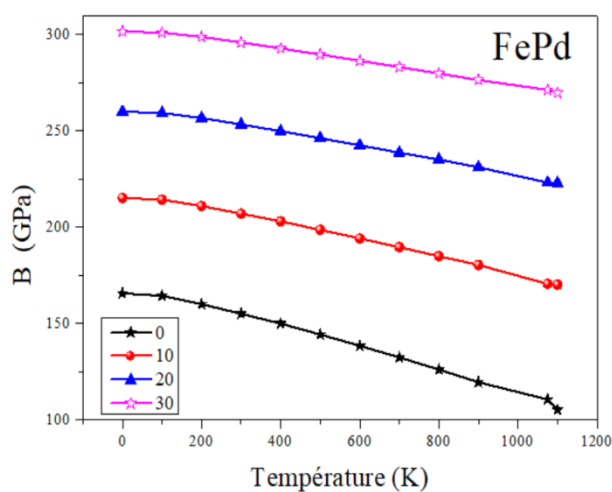
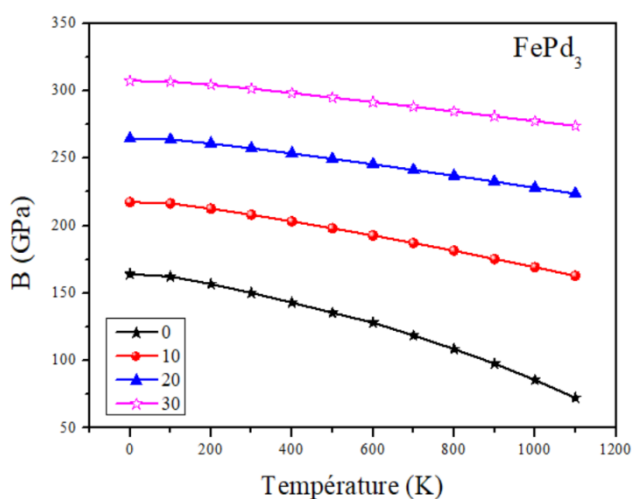


Figure IV-11: Comparaison de l'effet de la température sur le paramètre de maille des trois composés Fe₃Pd, FePd et FePd₃ dans les structures Z1, L1₀ et L1₂ respectivement à pression nulle.

b- Le module de compressibilité

La variation du module de compressibilité est calculée en fonction de la température à différentes pressions. Il augmente à une température donnée avec la pression et diminue avec la température. Ces résultats montrent que l'impact de l'augmentation de la pression sur le matériau est similaire à celui de la baisse de température, comme illustré dans la figure IV-12. De plus, la figure IV-13 illustre le comportement du module de compressibilité par rapport à la variation de la température pour les trois composés à une pression spécifique (P=0). Il est évident que ce comportement est identique pour les trois composés.



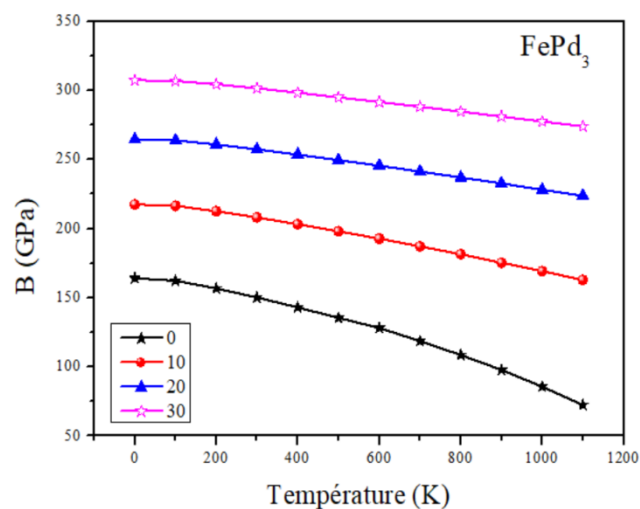


Figure IV-12: Variation du module de compressibilité en fonction de la température aux différentes pressions : 0, 10, 20 et 30 GPa, pour trois composés Fe_3Pd , FePd et FePd_3 dans les structures $Z1$, $L1_0$ et $L1_2$.

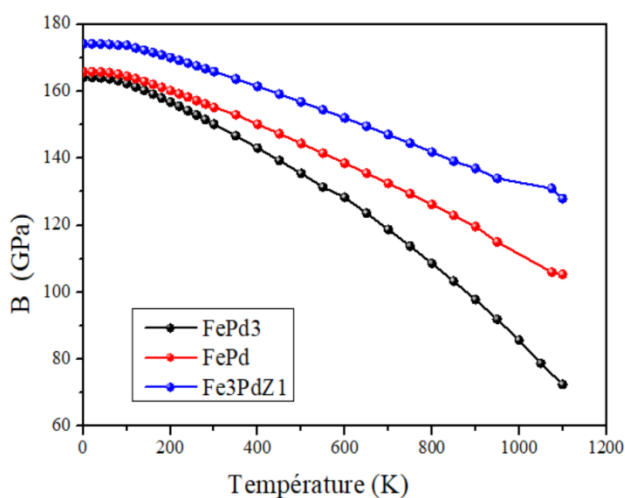


Figure IV-13: Comparaison de l'effet de la température sur le module de compressibilité des trois composés Fe_3Pd , FePd et FePd_3 dans les structures $Z1$, $L1_0$ et $L1_2$ à pression nulle.

c- Température de Debye

La température de Debye est une constante physique essentielle des matériaux solides qui définit de nombreuses caractéristiques telles que la chaleur spécifique, la conductivité thermique ...etc. la figure IV-14 montre la température de Debye calculée des composés binaires Fe-Pd à des températures et pressions différentes qu'on peut comparer à celle obtenue à partir des calculs C_{ij} .

On peut constater que les valeurs sont cohérentes. Une différence plus élevée est observée pour le composé Fe_3Pd . Yu *et al.* [5] ont rapporté 369.97 K pour θ_D déterminé à partir de calculs de constantes élastiques, alors que nous avons obtenu 478.5 K (285.24 K) déterminés à partir des calculs thermodynamiques (constante élastique) à $P=0$ GPa et $T=300$ K. On voit clairement que θ_D diminue (augmente) avec la température (pression) la figure IV-15 (tableau IV-7). Les θ_D calculés pour FePd et FePd_3 , à 0 GPa et 300 K, sont respectivement 430.6 K et 426.8 K, alors que Mehaddene *et al.* ont rapporté 318.7K et 297 K, respectivement [51]. On peut remarquer que la valeur θ_D déterminée dans la section précédente (constantes élastiques) est de 396.06 K (356.55 K) pour FePd (FePd_3), ce qui suggère que nos résultats sont incohérents.

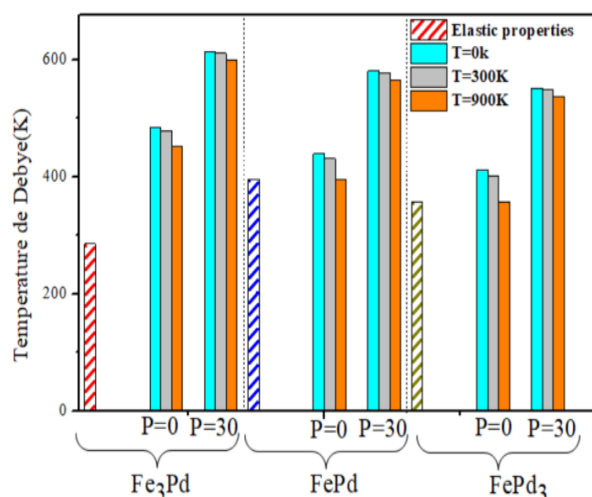


Figure IV-14: Variation de la température de Debye calculée des composés binaires Fe-Pd à des températures et pressions différentes par rapport à celle obtenue à partir des calculs C_{ij} .

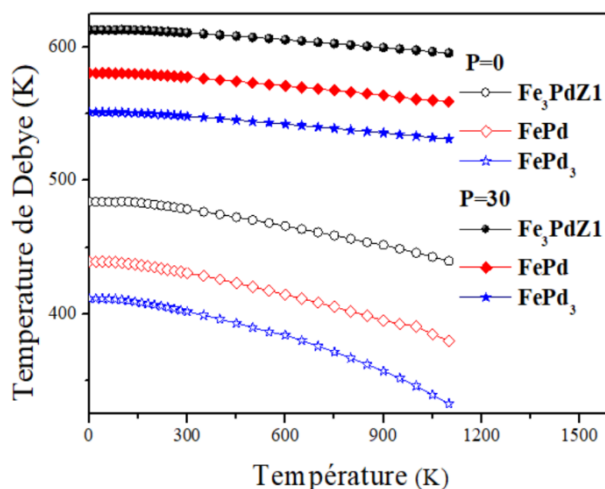


Figure IV-15: Comparaison de l'effet de la température sur la température de Debye θ_D des trois composés Fe_3Pd , FePd et FePd_3 à des températures et pressions différentes.

d- l'entropie S :

L'entropie est également un paramètre très important en thermodynamique. Elle caractérise le degré de désordre dans un système et est introduite dans le deuxième principe de la thermodynamique. Comme le montre la figure IV-16 pour les trois composés, l'entropie S augmente à mesure que la température augmente. Les oscillations atomiques croissent, ce qui augmente le désordre du système ; par conséquent, FePd₃ présente un désordre plus élevé par rapport à FePd et Fe₃Pd à une température donnée.

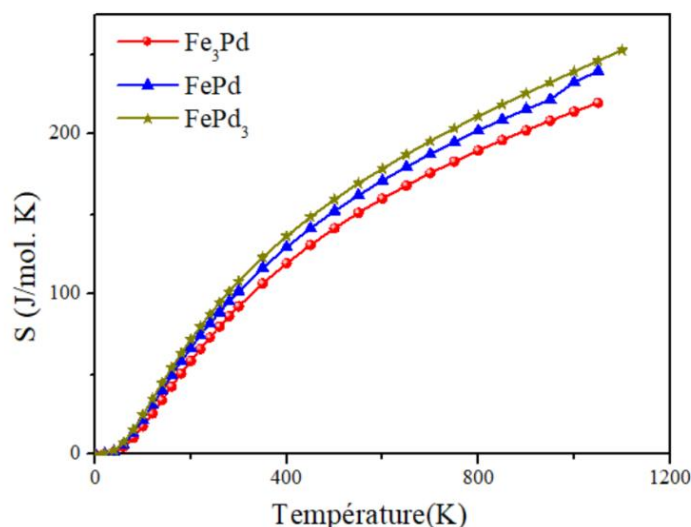


Figure IV-16: Variation de l'entropie S en fonction de la température, pour trois composés Fe₃Pd, FePd et FePd₃ dans les structures Z1, L1₀ et L1₂ à pression nulle.

e- La capacité calorifique à volume constant

La variation des capacités thermiques (C_v , C_p) en fonction de pression, pour les trois composés Fe₃Pd, FePd et FePd₃ dans les structures Z1, L1₀ et L1₂ à basse température (300K) est montrée sur la figure IV-17, on constate une diminution de celles-ci avec la pression. Ensuite; la variation des capacités thermiques (C_v, C_p) par rapport à la température, à 0 GPa pour les trois composés, est montrée sur la figure IV-18. À basse température, les deux capacités augmentent dans une proportion de T^3 et sont très proches, tandis que, avec l'augmentation de la température, en raison de la suppression de l'effet anharmonique sur les capacités thermiques, C_v approche la valeur constante (99 J/mol. K) c'est-à-dire C_v est proche de la limite classique Dulong-Petit [83] ($C_v=25$ J/ mol. K pour chaque atome dans la cellule unitaire), et C_p continue à augmenter avec la température. A titre de comparaison, le FePd₃ possède les capacités de chaleur élevées que les composés FePd et Fe₃Pd. À partir du tableau

IV-7, nous pouvons observer que les valeurs C_v sont en bon accord avec celles théoriques rapportées dans [51] pour les composés FePd et Fe₃Pd.

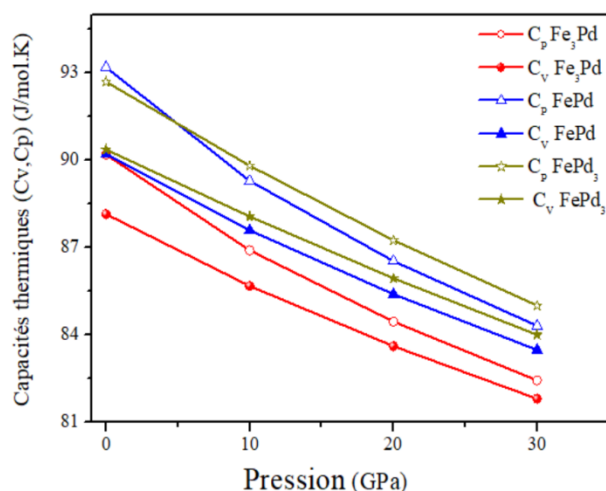


Figure IV-17: Variation des capacités thermiques (C_v, C_p) en fonction de pressions, pour trois composés Fe₃Pd, FePd et FePd₃ dans les structures Z1, L10 et L12 à basse température (300K).

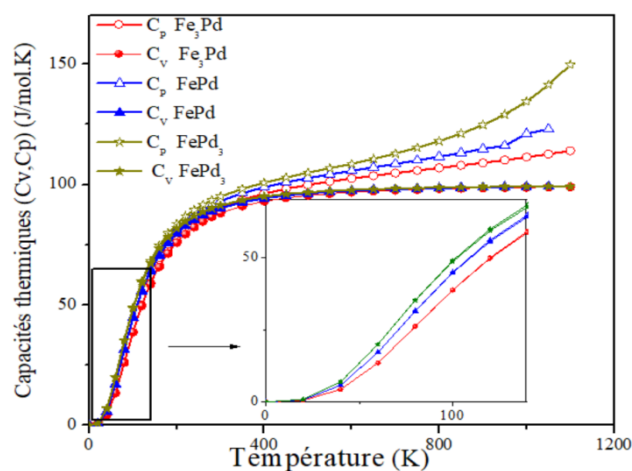


Figure IV-18 : Variation des capacités thermiques (C_v, C_p) en fonction de la température, pour trois composés Fe₃Pd, FePd et FePd₃ dans les structures Z1, L10 et L12 à pression nulle.

f- Le coefficient de la dilatation thermique

À basse température, le coefficient d'expansion thermique subit une augmentation rapide avec T^3 , et une montée graduelle et lente à des températures plus élevées, pour tous les composés comme montré sur les figures (IV-19, IV-20). A une température donnée, les

valeurs du coefficient d'expansion thermique suivent l'ordre suivant : $\text{FePd}_3 > \text{FePd} > \text{Fe}_3\text{Pd}$. En revanche, α diminuent avec la pression.

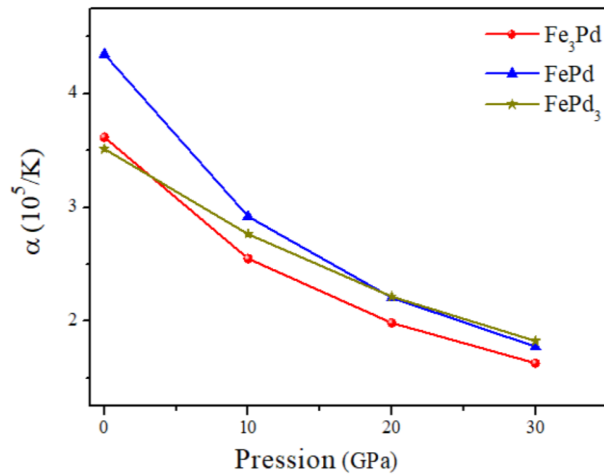


Figure IV-19: Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de pressions, pour trois composés Fe_3Pd , FePd et FePd_3 dans les structures $Z1$, $L1_0$ et $L1_2$ à basse température (300K)

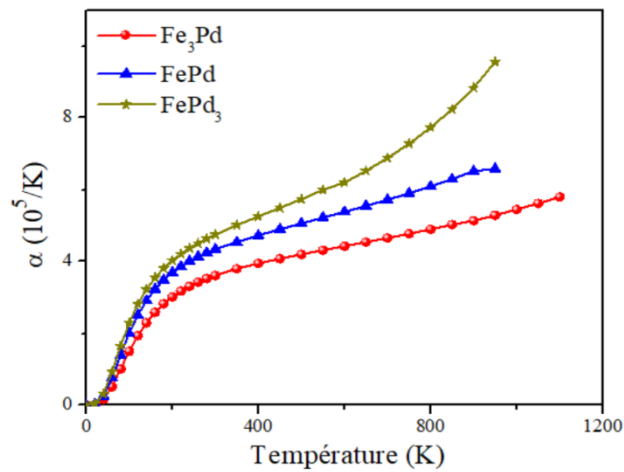


Figure IV-20 : Comparaison de l'effet de la température sur le coefficient de la dilatation thermique, pour trois composés Fe_3Pd , FePd et FePd_3 dans les structures $Z1$, $L1_0$ et $L1_2$ à pression nulle.

Références

- [1] D.K. Blaha, Peter Karlheinz Schwarz, Georg K. H. Madsen, WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001.
- [2] W.Kohy, L.J.Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Korean J. Physiol. Pharmacol. 10 (1965) 289–295.
- [3] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [4] G.F.S., THE COMPRESSIBILITY OF MEDIA UNDER EXTREME PRESSURES, J. Franklin Inst. 197 (1944) 98. [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(24\)90498-4](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(24)90498-4).
- [5] G. Yu, T. Cheng, X. Zhang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials The physical properties of a semi-hard magnetic Fe₃Pd alloy with negative enthalpy of formation, 555 (2022).
- [6] Y. Chen, T. Atago, T. Mohri, First-principles study for ordering and phase separation in the Fe-Pd system, J. Phys. Condens. Matter. 14 (2002) 1903–1913. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/8/318>.
- [7] R. V. Chepulskii, S. V. Barabash, A. Zunger, Ab initio theory of phase stability and structural selectivity in Fe-Pd alloys, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 85 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.144201>.
- [8] G. liang Yu, T. min Cheng, X. xin Zhang, W. jiang Gong, Pressure-induced two magnetic collapses in the ferromagnetic L12-Fe₃Pd alloy and related elasticity and lattice dynamics anomalies, J. Magn. Magn. Mater. 538 (2021) 168322. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168322>.
- [9] R.R. Duplessis, R.A. Stern, J.M. MacLaren, Phase stability criteria for cubic and orthorhombic Fe₃Pt and Fe₃Pd, J. Appl. Phys. 95 (2004) 6589–6591. <https://doi.org/10.1063/1.1652422>.
- [10] C.A.Kuhnen, E.. de Silva, Magnetic properties and calculated electronic structure of iron–palladium alloys, 46 (1992).
- [11] B. Dutta, S. Ghosh, First-principles based investigation on effects of magnetism on lattice dynamics in Fe₇₂Pd₂₈ alloy, Intermetallics. 18 (2010) 1143–1147. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.02.052>.
- [12] D. Zhou, J. Liu, S. Xu, P. Peng, Thermal stability and elastic properties of Mg₂X (X = Si , Ge , Sn , Pb) phases from first-principle calculations, Comput. Mater. Sci. 51 (2012) 409–414. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.07.012>.
- [13] D. Zhou, J. Liu, S. Xu, P. Peng, First-principles investigation of the binary intermetallics in Mg-Al-Sr alloy: Stability, elastic properties and electronic structure, Comput. Mater. Sci. 86 (2014)

- 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.01.007>.
- [14] B.R. Sahu, Electronic structure and bonding of ultralight LiMg, *Mater. Sci. Eng. B.* 49 (1997) 74–78. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(97\)00068-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(97)00068-8).
- [15] G. liang Yu, T. min Cheng, X. xin Zhang, W. jiang Gong, Abnormal elasticity and lattice dynamics in the L10-FePd crystalline alloy at high pressure, *J. Magn. Magn. Mater.* 510 (2020) 166904. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166904>.
- [16] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases.*, ASM Int. 11 (1985). <https://doi.org/10.1557/S0883769400069682>.
- [17] R. Pathak, A. Kashyap, Boron interstitials in ordered phases of Fe-Pd binary alloys : A first principle study, *J. Magn. Magn. Mater.* 528 (2021) 167766. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.167766>.
- [18] G.U. Jeong, C.S. Park, H.S. Do, S.M. Park, B.J. Lee, Second nearest-neighbor modified embedded-atom method interatomic potentials for the Pd-M (M = Al, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Ti) binary systems, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 62 (2018) 172–186. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.06.006>.
- [19] S. Ghosh, Intermetallics Calculation of phonon spectrum and elastic constants of FePd intermetallics : Performance of LDA and GGA, *Intermetallics.* 17 (2009) 708–713. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.02.011>.
- [20] R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelley, Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys, National Standard Reference Data System, 1973.
- [21] O. Pavlukhina, V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov, M. Zagrebin, Structural, magnetic and electronic properties of FeRh_xPd_{1-x} compounds: Ab initio study, *Phys. B Condens. Matter.* 578 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411882>.
- [22] G. Ghosh, C. Kantner, G.B. Olson, Thermodynamic Modeling of the Pd-X (X = Ag, Co, Fe, Ni) Systems, (n.d.).
- [23] T. Horiuchi, H. Uzawa, M. Igarashi, F. Abe, T. Mohri, Determination of Lennard-Jones type potential for Fe-Pd phase, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 26 (2002) 3–14. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00021-4](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00021-4).
- [24] H. Ben sadallah, R. Boulechfar, H. Meradji, S. Ghemid, Y. Khenioui, N. Lebga, R. Khenata, S. Bin-Omran, B. Ul Haq, S.H. Kim, Phase stability and physical behaviour of Fe₃Pd, FePd and FePd₃ binary intermetallic compounds, *Phys. B Condens. Matter.* 686 (2024) 416074. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416074>.
- [25] P. Ravindran, R. Asokamani, Correlation between electronic structure, mechanical properties and phase stability in intermetallic compounds, *Bull. Mater. Sci.* 20 (1997) 613–622.

- <https://doi.org/10.1007/BF02744780>.
- [26] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891–4904. <https://doi.org/10.1063/1.368733>.
- [27] M.F. Yan, H.T. Chen, Structural, elastic and electronic properties of Cr₂N: A first-principles study, *Comput. Mater. Sci.* 88 (2014) 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.02.035>.
- [28] and A.J.F. J.-H. Xu, T. Oguchi, Solid-solution strengthening: Substitution of V in Ni₃Al and structural stability of Ni₃(Al,V), 36 (1987) 4186–4189.
- [29] D.W. Zhou, P. Peng, J.S. Liu, Electronic structure and stability of Mg-Ce intermetallic compounds from first-principles calculations, *J. Alloys Compd.* 428 (2007) 316–321. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.03.046>.
- [30] Z.W. Huang, Y.H. Zhao, H. Hou, P.D. Han, Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of Mg₁₇Al₁₂, Mg₂Si and Al₂Y phases from first-principles calculations, *Phys. B Condens. Matter.* 407 (2012) 1075–1081. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.132>.
- [31] W. Lin, J.H. Xu, A.J. Freeman, Electronic structure, cohesive properties, and phase stability of Ni₃V, Co₃V, and Fe₃V, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 10863–10871. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.10863>.
- [32] M. Jahnátek, M. Krajčí, J. Hafner, Interatomic bonding, elastic properties, and ideal strength of transition metal aluminides: A case study for Al₃(V,Ti), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 1–16. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.024101>.
- [33] T. Hong, T.J. Watson-Yang, X.Q. Guo, A.J. Freeman, T. Oguchi, J.H. Xu, Crystal structure, phase stability, and electronic structure of Ti-Al intermetallics: Ti₃Al, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1940–1947. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1940>.
- [34] P.R.R. Asokamani, Electronic structure, phase stability, equation of state, and pressure-dependent superconducting properties of Zr₃Al, 50 (1994) 668–678.
- [35] D.C. Tian, X.B. Wang, Electronic structure and equation of state of TiB₂, *J. Phys. Condens. Matter.* 4 (1992) 8765–8772. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/45/011>.
- [36] J.-H. and Xu, T. Oguchi, Crystal structure, phase stability, and magnetism in Ni₃V, 35 (1987) 6940–6943.
- [37] A. Pasturel, C. Colinet, P. Hicter, Strong chemical interactions in disordered alloys, *Phys. B+C.* 132 (1985) 177–180. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(85\)90062-2](https://doi.org/10.1016/0378-4363(85)90062-2).
- [38] A. Kjekshus, H. Fjellvåg, P. James, L. Nordström, B. Johansson, O. Eriksson, Large

- magnetocrystalline anisotropy in bilayer transition metal phases from first-principles full-potential calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 63 (2001) 1444091–14440918. <https://doi.org/10.1103/physrevb.63.144409>.
- [39] T. Mohri, Y. Chen, First-principles investigation of L10-disorder phase equilibria of Fe-Ni, -Pd, and -Pt binary alloy systems, in: *J. Alloys Compd.*, 2004: pp. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.030>.
- [40] R. Pathak, O.A. Golovnia, E.G. Gerasimov, A.G. Popov, N.I. Vlasova, R. Skomski, A. Kashyap, Ab initio study of the magnetic properties of possible phases in binary Fe-Pd alloys, *J. Magn. Mater.* 499 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166266>.
- [41] Spin-Polarised Energy Bands for MnPt₃, FePd₃ and PtFe₃, (1984).
- [42] Y. Pan, W.T. Zheng, X.Y. Hu, L. Qiao, S. Chen, First-principles study on the structure, hardness and electronic structure of TMB_{1.1} (TM = Rh, Ir and Ru) compounds, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 468–473. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.098>.
- [43] F. Gao, Theoretical model of intrinsic hardness, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006) 2–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.132104>.
- [44] Y. Pan, W.T. Zheng, W.M. Guan, K.H. Zhang, X.F. Fan, First-principles study on the structure, elastic properties, hardness and electronic structure of TMB₄ (TM=Cr, Re, Ru and Os) compounds, *J. Solid State Chem.* 207 (2013) 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.09.012>.
- [45] R. Stadler, W. Wolf, R. Podloucky, G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Ab initio calculations of the cohesive, elastic, and dynamical properties of CoSi₂ by pseudopotential and all-electron techniques, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 1729.
- [46] L. Fast, J.M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson, Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 17431.
- [47] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi₂, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891–4904.
- [48] M.H. Sadd, *Elasticity: theory, applications, and numerics*, Academic Press, 2009.
- [49] A.H. Reshak, M. Jamal, DFT calculation for elastic constants of tetragonal structure of crystalline solids with WIEN2K code: A new package (tetra-elastic), *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 12252–12263.
- [50] M. Born, K. Huang, *Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, (1956).
- [51] T. Mehaddene, E. Kentzinger, E. Kentzinger, B. Hennion, K. Tanaka, H. Numakura, A. Marty, V. Parasote, M.C. Cadeville, M. Zemirli, V. Pierron-Bohnes, Lattice dynamics and migration

- enthalpies in CoPt₃ and FePd, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 69 (2004) 1–13.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.024304>.
- [52] T. Ichitsubo, K. Tanaka, Single-crystal elastic constants of disordered and ordered FePd, J. Appl. Phys. 96 (2004) 6220–6223. <https://doi.org/10.1063/1.1809775>.
- [53] C. Wang, K. Tanaka, K. Kishida, H. Inui, Elastic Properties of L₁₀-Ordered Single Crystals, Adv. Mater. Res. 26–28 (2007) 221–224. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.26-28.221>.
- [54] A. Al-Ghaferi, P. Müllner, H. Heinrich, G. Kostorz, J.M.K. Wiezorek, Elastic constants of equiatomic L₁₀-ordered FePd single crystals, Acta Mater. 54 (2006) 881–889.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.018>.
- [55] B.R. Hill H H, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, 1932.
- [56] W. Voight, Lehrbuch der kristallphysik, Teubner, Leipzig. (1928).
- [57] A.Z. Reuss, Angew. Math Mech., 9, 49 (1929), (n.d.).
- [58] P. Taylor, S.F. Pugh, Pugh1954.Pdf, Philos. Mag. Ser. 7. 45 (1954) 823–843.
- [59] J.J. Lewandowski, W.H. Wang, A.L. Greer, Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses, (2005) 37–41. <https://doi.org/10.1080/09500830500080474>.
- [60] D.G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics, Mater. Sci. Technol. (United Kingdom). 8 (1992) 345–349.
<https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>.
- [61] X. Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, Intermetallics Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses, Intermetallics. 19 (2011) 1275–1281.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026>.
- [62] A. Trad Khodja, R. Boulechfar, H. Meradji, Y. Akeb, R. Chemam, S. Ghemid, S. Bin Omran, R. Khenata, X. Wang, Phase stability, mechanical, electronic, magnetic and optical properties of tetragonal and cubic M₃V (M: Pd, Pt) structures, J. Mol. Graph. Model. 100 (2020) 107651.
<https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2020.107651>.
- [63] T.F. Wang, P. Chen, Y.H. Deng, B.Y. Tang, First-principles calculation of structural and elastic properties of Pd_{3-x}Rh_xV alloys, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 21 (2011) 388–394. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60726-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60726-7).
- [64] R. Boulechfar, A.T. Khodja, Y. Khenioui, H. Meradji, First-principle study of the structural , mechanical , electronic and thermodynamic properties of intermetallic compounds : Pd₃ M (M = Sc , Y) 1 . Introduction Palladium rich alloys with transition metals form a class of intermetallic compounds . The, 33 (2019) 1–14.
<https://doi.org/10.1142/S0217979219503211>.

- [65] N. Arikan, A. Iyigör, A. Candan, S. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Uğur, Structural, elastic, electronic and phonon properties of scandium-based compounds ScX₃ (X = Ir, Pd, Pt and Rh): An ab initio study, *Comput. Mater. Sci.* 79 (2013) 703–709. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.07.041>.
- [66] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides, *Phys. B Condens. Matter.* 293 (2001) 199–223. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00575-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00575-5).
- [67] Y. Wang, Z.K. Liu, L.Q. Chen, Thermodynamic properties of Al, Ni, NiAl, and Ni₃Al from first-principles calculations, *Acta Mater.* 52 (2004) 2665–2671. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.02.014>.
- [68] F. Arab, F.A. Sahraoui, K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, Phase stability, mechanical and thermodynamic properties of orthorhombic and trigonal MgSiN₂: An ab initio study, *Phase Transitions.* 89 (2016) 480–513. <https://doi.org/10.1080/01411594.2015.1089574>.
- [69] M. Fine, L. Brown, H. Marcus, ELASTIC CONSTANTS VERSUS MELTING TEMPERATURE IN METALS, *Scr. Metall.* 18 (1984) 951–956. https://ac.els-cdn.com/0036974884902679/1-s2.0-0036974884902679-main.pdf?_tid=ad0c02e6-d44a-11e7-9471-00000aab0f27&acdnat=1511880465_c87f89448b66cb45f82aeb4d527d5451.
- [70] P. Li, L. Ma, M. Peng, B. Shu, Y. Duan, Elastic anisotropies and thermal conductivities of WB₂ diborides in different crystal structures: A first-principles calculation, *J. Alloys Compd.* 747 (2018) 905–915. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.109>.
- [71] T.B. Massalski, Binary alloy phase diagrams (ASM International), B. Sect. 2 (1990) 88–91.
- [72] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 3–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.055504>.
- [73] J.F. Nye, Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices, Oxford university press, 1985.
- [74] R.F.S. Hearmon, A.A. Maradudin, An introduction to applied anisotropic elasticity, *Phys. Today.* 14 (1961) 48.
- [75] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, GIBBS : isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model ☆, 158 (2004) 57–72. <https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>.
- [76] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I.P. Ipatova, Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation, Academic press New York, 1971.
- [77] M.A. Blanco, A. Martín Pendá s, E. Francisco, JM Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.

- [78] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A.M. Pendás, First-principles study of the rocksalt-cesium chloride relative phase stability in alkali halides, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 66 (2002) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144112>.
- [79] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A.M. Pendás, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 595.
- [80] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Atomistic simulation of Sr F 2 polymorphs, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 94107.
- [81] J.-P. Poirier, J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, 2000, 39., Cambridge University Press, 2000.
- [82] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 2232–2248.
- [83] P.L. Dulong, A.-T. Petit, *Recherches sur quelques points importants de la theorie de la chaleur*, 1819.

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de cette étude, nous avons examiné les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des composés Fe_3Pd , FePd et FePd_3 . Grâce à leur combinaison de résistance à hautes températures, de ductilité et de stabilité structurale, ces composés sont très appréciés pour les applications structurales.

Une étude approfondie a été menée sur les composés binaires Fe-Pd (Fe_3Pd dans les structures $Z1$, $L1_2$ et $D0_{22}$; FePd dans les structures $L1_0$, $L1_1$; et FePd_3 dans les structures $L1_2$, $D0_{22}$) en analysant leurs propriétés physiques à l'aide de la DFT et en utilisant la méthode d'onde plane de potentiel total (FP-LAPW) avec approximation PBE-GGA.

L'étude de la stabilité structurale, pour les états non magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM), montre que les composés considérés Fe_3Pd , FePd et FePd_3 sont thermodynamiquement stables dans les phases ferromagnétiques $Z1$, $L1_0$, et $L1_2$, respectivement. Ces résultats numériques confirment la stabilité de phase expérimentale des composés FePd et FePd_3 . Cependant, le composé Fe_3Pd ne se cristallise pas expérimentalement. Nos résultats théoriques coïncident bien avec la référence [1] dans le fait que la phase Fe_3Pd - $Z1$ possède une petite enthalpie de formation négative, qui nécessite des études expérimentales plus détaillées. De plus, dans les propriétés structurales que nous avons obtenues, comme les paramètres de maille (a , c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B'), sont en bonne corrélation avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

Les propriétés électroniques telles que la structure de bande, la densité d'états et la densité de charge ont été étudiées. Nous constatons que la structure électronique asymétrique (structures de bandes et TDOS) des états spin up et spin down indique que ces composés sont ferromagnétiques (magnétisme élevé) et possèdent un comportement métallique. D'autre part, les valeurs $N(E_F)$, le nombre d'électrons de liaison (n_b) et la position du niveau de Fermi (E_F) par rapport au pseudo-gap confirment la stabilité structurale. Le PDOS montre que les états Pd- $4d$ et Fe- $3d$ sont dominants, et l'asymétrie des états Fe- $3d$ est derrière la forte polarisation des composés. Les moments magnétiques sont principalement dérivés de l'orbital Fe- $3d$. La densité de charge montre une combinaison de liaisons métalliques et covalentes.

Conclusion générale

En outre, les liaisons FePd-L1₀ sont plus fortes, ce qui prouve la dureté et la fragilité de ce composé. Différents paramètres électroniques peuvent être évalués, tels que : le nombre d'électrons de liaison par atome n_b , le degré de polarisation P %, le moment magnétique atomique total et interstitiel.

Quant aux propriétés mécaniques, les constantes élastiques (C_{ij}) satisfont aux critères de stabilité élastique des structures cubiques et tétraogonales. Il est évident que les valeurs du module de compressibilité (B) calculées sont en bon accord avec celles obtenues à partir de l'équation d'état de Murnaghan. Parmi tous les matériaux analysés, Fe₃Pd-Z1 est caractérisé par son module de compressibilité considérable, ce qui indique sa résistance exceptionnelle à la déformation.

Sur la base de nos résultats, nous constatons que tous les composés sont ductiles ; le rapport de Pugh est supérieur à 1.75 (1.75: valeur critique, entre caractère ductile et caractère fragile), les valeurs du coefficient de Poisson sont supérieures à la valeur cruciale ($\nu > 0.26$ pour le matériau ductile), et la pression de Cauchy est positive (valeurs négatives pour les matériaux fragiles). Le module de Young (E) et le paramètre de dureté de Vickers révèlent que FePd-L1₀ est le composé le plus dur, tandis que Fe₃Pd-Z1 est le plus ductile. Selon notre analyse, l'ordre dans lequel le module de cisaillement G résiste à la déformation plastique est FePd-L1₀ > FePd₃-L1₂ > Fe₃Pd-L1₂ > Fe₃Pd-Z1.

L'indice d'anisotropie élastique universel (A^U) et la surface 3D du module d'Young présentent les caractéristiques d'anisotropie élastiques de ces composés. Notamment, le composé Fe₃Pd-Z1 démontre une anisotropie élastique élevée.

Certains paramètres sont déterminés tels que : les vitesses d'onde, la température de Debye, la constante acoustique de Grüneisen γ_a , et la température de fusion T_m , où on a trouvé un bon accord entre la valeur de T_m de FePd-L1₀ calculée et celle obtenue expérimentalement. Alors que le T_m pour FePd₃ est plus élevé que la température expérimentale. En ce qui concerne Fe₃Pd, aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour comparer les résultats obtenus (noter que le Fe₃Pd n'apparaît pas dans le diagramme de phase) ; nos valeurs constituent une référence pour les études futures.

Le modèle quasi-harmonique de Debye a été employé pour déterminer les propriétés thermodynamiques dans un intervalle de température allant de 0 à 1100 K, tandis que l'effet de pression est effectué dans l'intervalle de 0 à 30 GPa. Les caractéristiques thermodynamiques déterminées des composés intermétalliques examinés révèlent une

Conclusion générale

augmentation dépendante de la température des capacités thermiques, de l'expansion thermique et de l'entropie, alors qu'elles diminuent avec l'augmentation de la pression. En revanche, le module de compressibilité, et la température de Debye présentent un comportement contrasté.

Cette étude présente des découvertes novatrices, car la plupart des résultats sont sans précédent, et nous nous attendons à ce qu'ils servent de références précieuses pour les recherches futures sur les intermétalliques Fe_3Pd , FePd et FePd_3 , tels qu'envisagés dans cette étude.

Références

- [1] G. Yu, T. Cheng, X. Zhang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials The physical properties of a semi-hard magnetic Fe₃Pd alloy with negative enthalpy of formation, 555 (2022).